

## Referate.

### Allgemeine, physikalische und anorganische Chemie.

**Chemische Symmetrie, oder der Einfluss der Atomanordnung auf die physikalischen Eigenschaften** von Th. Carnelley (*Philos. Mag.* 1882, 112 und 180). Eignet sich nicht zum Auszug.

**Ueber das Vorkommen der Borsäure in bemerkenswerther Menge in den Salzseen der Jetztzeit und in den natürlichen Salinen** von Dieulafait (*Ann. Chem. Phys.* XXV, 145—167).

**Ueber die Coëfficienten der Contraction und Expansion durch Wärme für Jodsilber, Kupferjodür und für Mischungen dieser Jodide** von G. F. Rodwell. Mitgetheilt von Professor A. W. Williamson (*Royal Soc.* XXXIII, 143). (Auszug.) Diese Arbeit bildet die Fortsetzung früherer Untersuchungen über die anomale Ausdehnung gewisser Jodide in der Wärme. (Siehe *Royal Soc.* XXV, 303 und *diese Berichte* XV, 524). Die untersuchten Mischungen, welche auf 1 Molekül Kupferjodür 1, 2, 3, 4, 12 Moleküle Jodsilber enthielten, besitzen theils drei, theils zwei Punkte gleicher Dichte bei verschiedenen Temperaturen. Während aber bei den Chlorobromjodiden des Silbers und den Silberbleijodiden die Contraction durch Erwärmung etwa 18° C. niedriger eintritt als beim Silberjodid, wird durch Kupferjodür die Temperatur, bei welcher Contraction beginnt, sehr beträchtlich erhöht.

Schertel.

**Ueber den Schmelzpunkt** von Edm. J. Mills (*Royal soc.* XXXIII, 203—206). Auszug aus einer der Royal society vorgelegten Abhandlung, worin ein Apparat zur Schmelzpunktbestimmung beschrieben wird, dessen Benutzung die Fehler ausschliesst, welche bei der gewöhnlichen Methode durch Flüssigkeitsströmungen hervorgerufen werden. Die bei der neuen Methode vorkommenden Fehler sollen nur 0.015° betragen. In der That werden 23 Schmelzpunkte auch bis zur dritten Decimale mitgetheilt, z. B. für Trinitrophenol 121.082°. Wie diese Genauigkeit erzielt wird, ist nicht ersichtlich, da nach der beigegebenen Zeichnung augenscheinlich ein gewöhnliches Quecksilberthermometer

zur Beobachtung dient. Aus der Zusammenstellung von 3 (oder eigentlich nur 2, denn schon beim dritten stimmt es nicht recht) Schmelzpunkten mit dem Molekulargewicht der betreffenden Substanz wird das »Gesetz« abgeleitet, dass für gewisse Gruppen organischer Substanzen Constanten existiren, welche, mit dem Molekulargewicht multiplicirt, den Schmelzpunkt geben. Verschwiegen wird aber nicht, dass dies »Gesetz« auf isomere Substanzen keine Anwendung findet.

Mylius.

**Ueber die Elektrolyse des destillirten Wassers** von D. Tommasi (*Compt. rend.* 94, 948). Verfasser hat die Thatsache, dass selbst verhältnissmässig schwache elektrische Ströme durch reines Wasser hindurchzugehen und dasselbe zu zersetzen vermögen, dadurch zu erweisen gesucht, dass er den Strom von 2 Daniell'schen Bechern in Wasser leitete und als positive Elektrode einen Silberdraht benutzte. Nach 18 Stunden bringt alsdann Salzsäure in dem Wasser eine deutliche Trübung von Chlorsilber hervor, die nur von gelöstem Silberoxyd herrühren kann. Bei Anwendung von 6 Bunsen'schen Elementen beobachtet man auf dem Boden des Gefässes theilweis reducirtes Silberoxyd. Wird statt des Silberdrahtes ein Kupferdraht benutzt, so befindet sich nach 18 Stunden auf dem Boden des Gefässes eine Schicht von reducirtem Kupfer und ebenso hat reducirtes Kupfer sich auf dem als negative Elektrode benutzten Platindraht abgesetzt. Diese Erscheinung kann nur daher rühren, dass sich Kupferoxydhydrat voraus gebildet hat.

Pinner.

**Ueber die Zusammensetzung des Kohlensäurehydrats** von S. Wroblewski (*Compt. rend.* 94, 954). Wie bereits früher (S. 726) mitgetheilt, vereinigt sich die Kohlensäure bei bestimmtem Druck mit Wasser zu einem Hydrat. Verfasser hat jetzt die Zusammensetzung dieses Hydrats aus der Menge der mit einer bestimmten Quantität Wasser sich verbindenden Kohlensäure in einem durch Zeichnung veranschaulichten Apparat ermittelt und bei 0° und 16 Atmosphären Druck zu  $\text{CO}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$  gefunden.

Pinner.

**Ueber Schwefelwasserstoffhydrat** von de Forcrand (*Compt. rend.* 94, 967). Verfasser hat mit Hilfe des Apparates von Cailletet die Tension des von Wöhler (*Ann.* 33, 125; 85, 376) kennen gelehrten krystallisirten Schwefelwasserstoffhydrats für verschiedene Temperaturen untersucht und folgende Werthe gefunden:

Temperatur	Tension	Temperatur	Tension
+ 0.5°	1.1 Atmosph.	17.5°	5.8 Atmosph.
+ 2.0°	1.4 »	19.8°	7.1 »
5°	1.7 »	23.0°	9.2 »
9°	2.5 »	25°	11 »
11.8°	3.5 »	28.5°	16 »
14.5°	4.25 »		

Bei 29—30° zersetzt sich das Hydrat unter jedem Druck, so dass es bei dieser Temperatur eine Art kritischen Zersetzungspunktes besitzt. Die Zusammensetzung des Hydrats scheint  $\text{H}_2\text{S} + 15\text{H}_2\text{O}$  zu sein.

Pinner.

**Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf die Salzlösungen des Nickels und der Metalle derselben Gruppe** von Baubigny (*Compt. rend.* 94, 961). Um die Anwendbarkeit der Methode zur Trennung des Zinks von den Metallen derselben Gruppe durch Schwefelwasserstoff bei Gegenwart freier Essigsäure nochmals zu prüfen, hat Verfasser unter Feststellung sämtlicher zu berücksichtigender Verhältnisse, wie Temperatur, Verdünnung der Lösung, Mengenverhältnisse der Essigsäure zum Salze, gewogene Mengen von Nickelacetat (durch Zusatz der berechneten Menge Ammoniumacetat zu Nickelsulfat dargestellt) nach Zusatz von Essigsäure mit Schwefelwasserstoff bei 0° gesättigt und in zugeschmolzenem Kolben bei gewöhnlicher Temperatur stehen lassen. Bei Anwendung von 140 g  $\text{H}_2\text{O}$ , 1.256 g Nickelacetat und 17.03 g  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$  entstand in der mit  $\text{H}_2\text{S}$  gesättigten Flüssigkeit schon nach einer Stunde Trübung und nach 24 Stunden hatte sich sämtliches Nickel als krystallinisches Schwefelnickel abgeschieden. In verdünnterer Lösung (auf 140 g  $\text{H}_2\text{O}$  0.2284 Nickelacetat und 9.29 g  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ ) begannen erst nach mehreren Tagen einzelne Krystallpartikel sich abzusetzen und langsam sich zu vergrößern. Man muss daher bei der Trennung des Zinks vom Nickel nicht nur auf das Verhältniss der Menge freier Essigsäure zur Flüssigkeit, sondern auch zum Nickelsalz Rücksicht nehmen und um so mehr freie Säure anwenden, je mehr Nickel vorhanden ist.

Pinner.

**Ueber Ammoniumsulfhydrat und Ammoniumcyanid** von Isambert (*Compt. rend.* 94, 958). Aus seinen früheren Untersuchungen über die Tension des Ammoniumsulfhydrats bei Gegenwart eines Ueberschusses eines seiner beiden gasförmigen Componenten leitet Hr. Isambert das Gesetz ab, dass das Ammoniak und der Schwefelwasserstoff in dem Gemenge denselben Druck ausüben, mögen sie frei oder verbunden sein, dass demnach der Druck eines jeden im umgekehrten Verhältniss zum Druck des anderen steht. Hr. Isambert hat ferner jetzt die Tension vom Ammoniumcyanid bei Ueberschuss eines der beiden Bestandtheile für verschiedene Temperaturen bestimmt und gefunden, dass die Tension des Cyanids bei Gegenwart überschüssiger Blausäure dieselbe ist, wie die der Blausäure allein, so dass das von Engel und Moitessier aufgestellte Gesetz, dessen Geltung Verfasser früher (*diese Berichte* XIV, 2678) angegriffen hat, dadurch eine Bestätigung zu finden scheint. Allein Verfasser hat durch Analyse nachgewiesen, dass das Gas alsdann nicht lediglich aus Blausäure besteht, sondern dass in demselben die für die betreffende

Temperatur berechnete Menge Cyanammonium (dissociirt) enthalten sei, dass daher die Tension der Blausäure bei Gegenwart von Cyanammonium sich vermindere.

Pinner.

**Untersuchungen über Ozon** von Abbé Mailfert (*Compt. rend.* 94, 860). Verfasser hat die Einwirkung von Ozon auf eine Anzahl von Metallverbindungen studirt. Quecksilberoxydulnitrat wird schnell vollständig oxydirt und es entsteht neben gelöstem Quecksilberoxydulnitrat basisches Oxydnitrat als gelber Niederschlag. In derselben Weise wird Quecksilberoxydulsulfat oxydirt. Quecksilberchlorür wird langsam in Quecksilberchlorid und rothbraunes Oxychlorid verwandelt, ebenso wird das Bromür umgeändert, während das Jodür nur äusserst langsam angegriffen wird. — Silbernitrat und -sulfat liefern schwarzes Superoxyd, welches in der Flüssigkeit sich wieder zersetzt und das ursprüngliche Salz giebt. Silberchlorid und -cyanid werden nur wenig und dann unter Bildung von Superoxyd vom Ozon angegriffen. — Palladiumchlorür und -nitrat werden in Palladiumdioxid verwandelt, bei Gegenwart von Kalilauge entsteht Kaliumpalladat. — Cobalt- und Nickelsalze werden langsam von Ozon angegriffen, dagegen werden die Oxydule selbst leicht in Peroxyde verwandelt. — Basische Bleisalze, ebenso das Acetat, Formiat, Carbonat, Sulfat, Chlorid, Nitrat, Oxalat und Phosphat werden in braunes Superoxyd verwandelt. — Manganoxydulsalze liefern einen braunen Niederschlag, eine violette Lösung oder eine braune, rothe oder gelbliche Lösung. Der braune Niederschlag, welcher stets sehr schnell entsteht, wenn die Salze nicht in sehr grosser Verdünnung angewendet werden, ist meist Mangansuperoxyd, kann aber auch eine andere Zusammensetzung haben, so  $Mn_2O_3$ ,  $Mn_2O_5$  u. s. w.; die violette Lösung enthält natürlich Permanganat, die braune u. s. w. Lösung, welche nur bei sehr verdünnten Lösungen entsteht, zersetzt sich allmählich unter Bildung von Uebermangansäure und Abscheidung eines braunen Niederschlags, der die Zusammensetzung  $xMn_3O_8$  oder  $Mn_4O_{11}$  besitzen soll (vergl. übrigens bezüglich der Einwirkung von Ozon auf Manganoxydullösungen die Untersuchung von Maquenne *diese Berichte* XV, 1076). — Aus Chromoxydsalzen entsteht Chromsäure, aus Wismuthoxyd Wismuthsäure, aus Eisenoxyd bei Gegenwart von Kali Eisensäure.

Pinner.

**Reduktion des Bromsilbers durch das Licht** von D. Tommasi (*Bull. soc. chim.* 37, 291—293). Frisch gefälltes, feuchtes Bromsilber (30 g) wurde mit Wasser (4 L) übergossen, 3 Monate lang (August-Oktober) dem Sonnenlicht ausgesetzt und dabei für beständige Erneuerung der Oberfläche des Bromids sowie für zeitweiligen Ersatz des Wassers Sorge getragen. Das braun gewordene Silberbromid hatte nach dieser Zeit einen Verlust von 2.3 pCt. Brom erlitten (Mittel aus 5 Bestimmungen, welche 40.13—40.49 pCt. Brom ergaben, während AgBr

42.55 pCt. Brom enthält). Die zersetzte Bromsilbermenge ist nach des Verfassers Annahme der Oberfläche, der Insolationsdauer und der Lichtintensität proportional (vergl. Tommasi, *diese Berichte* XII, 136).

Gabriel.

**Einige physikalische Constanten des Kohlenoxysulfids** von Hlosvay (*Bull. soc. chim.* 37, 294—296). Die Reinigung des Kohlenoxysulfids von beigemengtem Schwefelkohlenstoff lässt sich nach dem Verfasser besser als durch nicht vulkanisirten Kautschuk (von Than) oder durch Triäthylphosphin (A. W. Hofmann) durch ge- glühte Holzkohle bewerkstelligen. — Aus äthylmonosulfokohlensaurem Kalium ( $\text{CSO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{K}$ ) und Schwefelsäure entsteht ein mit Mercaptan, Schwefelwasserstoff, Kohlensäure u. s. w. verunreinigtes Kohlenoxysulfid. — Der Ausdehnungscoëfficient wurde bei constantem Volumen und bei constantem Druck bestimmt. Im ersteren Fall wurden 9 Bestimmungen vorgenommen, das Gas 5 mal erneuert. Der Druck schwankte von 0.74129 m bis 0.7662 m. Es ergab sich für  $1 + 100\alpha$  bei constantem Volumen: 1.37317 (Maximum: 1.37337, Minimum: 1.37229 und für  $1 + 100\alpha$  bei constantem Druck: 1.37908 (Maximum: 1.37970, Minimum: 1.37834). — In Cailletet's Apparat verflüssigt zeigte Kohlenoxysulfid folgende Spannungen:

Temperatur	Druck	Temperatur	Druck
0°	12.5 Atmosph.	41.2°	45 Atmosph.
3.8°	15.0 »	63.0°	59 »
10.7°	17.5 »	69.0°	65 »
12.0°	19.6 »	74.6°	74 »
17.0°	21.5 »	85.0°	80 »
39.8°	44.0 «		

Der kritische Punkt liegt bei 105°. — Der verflüssigte Körper ist farblos, leicht beweglich, stark lichtbrechend. Bei plötzlicher Druckverminderung verwandelt er sich in kleine feste, nur kurze Zeit beständige Flocken. Bei langsamem Drucknachlass geräth die Flüssigkeit in Folge der Temperatur- und Dichtigkeitsänderungen in heftige Bewegung, die in Folge des starken Lichtbrechungsvermögens ein glänzendes Schauspiel gewährt. Das flüssige Kohlenoxysulfid löst Schwefel; es mischt sich mit Alkohol und Aether, nicht mit Wasser oder Glycerin.

Gabriel.

**Sulfocarbonate des Magnesiums und Natriums** von J. Taylor (*Chem. News* 45, 125). Ein Streifen Magnesiumband um ein Stück Platinblech gewickelt und in einer Flasche halb mit Schwefelkohlenstoff, halb mit Wasser bedeckt, giebt unter Entbindung von Kohlenoxyd und Wasserstoff nach zwei bis drei Tagen eine goldgelbe Lösung von Magnesiumsulfocarbonat. Das Natriumsalz wird durch Einwirkung

von Natriumamalgam auf Schwefelkohlenstoff bei Gegenwart von Wasser erhalten.

Schertel.

**Darstellung und Eigenschaften der Salze des Chromoxyduls** von H. Moissan (*Ann. chim. Phys.* [5] **25**, 401—421, s. *diese Berichte* XIV, 1102, 1282).

**Eigenschaften und Bereitung des Chromoxydulsulfates** von H. Moissan (*Bull. soc. chim.* **37**, 296—298). Den früheren Angaben (*diese Berichte* XIV, 1103) ist Folgendes hinzuzufügen. Chromoxydulsulfat,  $\text{CrSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$ , wird durch siedendes Wasser nicht zerlegt; 100 ccm Wasser lösen 12,35 g Salz. In Alkohol ist es spärlich löslich. Die wässrige Lösung giebt mit Alkali eine schwarze, im Ueberschuss unlösliche; mit Ammoniak eine schwarze, im Ueberschuss mit blauer Farbe lösliche; mit Alkalicarbonaten eine röthliche; mit Kaliumchromat eine braunrothe; mit Ammoniummolybdat eine schwarzbraune; mit Kupfersalzen eine ziegelrothe; mit Alkalisulfhydrat eine schwarze; mit Schwefelwasserstoff keine Fällung; Goldchlorid wird zu Metall reducirt. — Das aus Chromoxydulacetat oder -carbonat und stark überschüssiger Schwefelsäure entstehende weisse, schön krystallisirte Chromoxydulsulfat hat die Formel  $\text{CrSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$  und ist an der Luft beständiger als das blaue Salz mit  $7\text{H}_2\text{O}$ , in welches es auf Zusatz von Wasser übergeht.

Gabriel.

**Einwirkung des Ozons auf Kohlenwasserstoffe** von L. Maquenne (*Bull. soc. chim.* **37**, 298—300). Wenn man Leuchtgas mit Ozon zusammenbringt, so entstehen dichte, weisse Nebel, welche sich zum Theil in dem Rohre selbst, in dem die Gase auf einander treffen, verdichten. Dabei steigt die Temperatur sehr bedeutend und man muss, um die Heftigkeit der Explosionen, welche zuweilen erst nach 2—3 wöchentlichem, unausgesetztem Betriebe eintreten, abzuschwächen, eine Waschflasche mit Schwefelsäure einschalten, damit das verbrennliche Gasgemenge nicht bis zum Ozonisorator zurückströmt. Die nicht condensirten Dämpfe werden von siedender Alkalilauge absorbiert, welche darnach einen Gehalt an Ameisensäure aufweist (1.1 g Bleiformiat nach 5 stündigem Versuch bei einer elektrischen Spannung von 5 mm Funkenlänge mit Condensator). Daneben entsteht Methylaldehyd: denn einerseits enthält die Kalilauge kleine Mengen einer Substanz, welche Fehling'sche Lösung reducirt, beim Erhitzen nach Caramel riecht und wahrscheinlich Methylenitan,  $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_6$ , ist, andererseits kann nach Einleiten des Gases in Schwefelwasserstoffwasser der Knoblauchgeruch des Trisulfomethylens  $\text{C}_3\text{H}_6\text{S}_3$  erkannt werden. — Die im Rohr condensirte Flüssigkeit enthält einen unlöslichen Körper von grösserer Dichtigkeit als Wasser, er zersetzt sich spontan und wurde nur in ungenügender Menge gewonnen (Azokörper?). Die Uebersalpetersäure, welche stets in ozonisirter

Luft enthalten ist (vergl. Hautefeuille und Chappuis *diese Berichte* XIV, 357 und 508), wirkt leicht auf Kohlenwasserstoffe: lässt man elektrisch ozonisirte Luft auf Benzol, welches mit etwas reiner Schwefelsäure versetzt ist, nur  $\frac{1}{2}$  Stunde reagiren, so kann man Nitrobenzol deutlich erkennen. — Reines Grubengas wirkt nicht auf Ozon; wenn man es aber mit Sauerstoff gemischt durch ein Ozonisationsrohr leitet, so bildet sich wie oben Methylaldehyd und Ameisensäure.

Gabriel.

**Ueber Chlorzinkammoniakverbindungen** von G. André (*Compt. rend.* 94, 903). Verfasser hat eine Reihe von Chlorzinkammoniakverbindungen dargestellt. Zunächst wurde die Bildungswärme einiger schon bekannter derartiger Verbindungen bestimmt. Leitet man Ammoniakgas durch eine Lösung von Chlorzink in concentrirtem Ammoniak und erhitzt man darauf die Flüssigkeit bis zum Verschwinden des krystallinischen Niederschlags, so scheidet sich, wie schon Divers (*Jahrsb.* 1868, 239) gefunden hat, das Salz  $\text{ZnCl}_2 \cdot 5\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  in grossen octaëdrischen Krystallen aus. Dieses Salz erzeugt beim Auflösen in verdünnter Salzsäure 46.9 Cal., woraus sich seine Bildungswärme zu 74.67 Cal. ( $\text{H}_2\text{O}$  flüssig) oder 73.24 Cal. ( $\text{H}_2\text{O}$  fest) berechnet. Beim Durchleiten von Ammoniak durch eine heisse concentrirte Chlorzinklösung bis zum Verschwinden des zuerst entstandenen Niederschlags (Kane) erhält man das Salz  $4\text{ZnCl}_2 \cdot 8\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , welches beim Lösen in verdünnter Salzsäure 27.5 Cal. entwickelt, folglich bei seiner Bildung 88.08 Cal. ( $\text{H}_2\text{O}$  flüssig) oder 87.37 Cal. ( $\text{H}_2\text{O}$  fest) frei macht. Löst man gefälltes Zinkoxyd in kochender concentrirter Salmiaklösung bis zur Sättigung auf, so erhält man beim Verdampfen der Flüssigkeit bis auf ein halbes Volum Krystalle von der Zusammensetzung  $2\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , dagegen scheiden sich beim Stehen der Flüssigkeit Krystalle aus, welche  $5\text{ZnCl}_2 \cdot 10\text{NH}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  zusammengesetzt sind. Löst man wasserfreies Chlorzink in concentrirtem Ammoniak ohne Abkühlung auf, so erhitzt sich die Flüssigkeit bis zum Kochen und beim Eindampfen erhält man Krystalle, welche  $6\text{ZnCl}_2 \cdot 12\text{NH}_3 \cdot \text{ZnO} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  zusammengesetzt zu sein scheinen. Dampft man eine Lösung von 2 Theilen Chlorzink und 1 Theil Salmiak ab, so scheiden sich grosse, sehr leicht lösliche Tafeln aus, welche  $3\text{ZnCl}_2 \cdot 6\text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$  zusammengesetzt sind und beim Auflösen in Wasser 3.23 Cal. entwickeln, so dass ihre Bildungswärme + 8.39 Cal. ( $\text{H}_2\text{O}$  flüssig) oder 7.68 Cal. ( $\text{H}_2\text{O}$  fest) beträgt. Erhitzt man Chlorzink mit Zinkoxyd und Salmiaklösung, bis die Flüssigkeit klar geworden ist, so scheidet sich beim Erkalten ein Oxychlorid ab und aus der Mutterlauge erhält man beim Eindampfen auf die Hälfte das Salz  $2\text{ZnCl}_2 \cdot 8\text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{ZnO}$  (Bildungswärme = + 3.24 Cal.) und bei weiterem Eindampfen noch das Salz  $3\text{ZnCl}_2 \cdot 10\text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{ZnO}$  (Bildungswärme = + 3.71 Cal.).

Pinner.

**Einwirkung alkalischer Lösungen auf Zinnoxidul** von A. Ditte (*Compt. rend.* 94, 864). Wie früher der Einfluss der Säuren auf den Uebergang des Zinnoxidulhydrats in Zinnoxidul (vergl. *diese Berichte* XV, 1077), so hat jetzt Hr. Ditte den Einfluss der Alkalien auf diesen Uebergang studirt und etwas abweichend von den bisher angenommenen Thatsachen Folgendes gefunden. Sehr verdünnte Kalilauge vermag bald das Hydrat in Oxydul schon bei gewöhnlicher Temperatur überzuführen. Es löst sich nämlich hierbei das Hydrat zunächst in der Lauge auf und geht in dieser Lösung in das weit schwerer lösliche und daher in Krystallen sich ausscheidende Oxydul über. Da jedoch die Auflösung des Hydrats und die Umwandlung desselben in Oxydul ununterbrochen erfolgt, so vermag eine geringe Menge Kaliumhydrat allmählich grosse Mengen von Zinnoxidulhydrat zu entwässern. Die Löslichkeit des Oxydulhydrats ist um so grösser und daher auch seine Umwandlung in Oxydul um so schneller, je concentrirter die Kalilauge ist. Gleichzeitig erfolgt aber stets theils auf Kosten des in der Lauge gelösten Sauerstoffs, theils durch Aufnahme atmosphärischen Sauerstoffs eine theilweise Oxydation des Zinnoxidulhydrats zu zinnsaurem Kali. Ueberschreitet jedoch die Concentration der Kalilauge eine gewisse Grenze (bei 15° ca. 400 g KHO auf 1 L Wasser, bei höherer Temperatur schon bei niedrigerem Kaligehalt), so wird das zunächst gebildete Zinnoxidul seinerseits wieder zersetzt und es entstehen metallisches Zinn und zinnsaures Kali, welches wegen seiner geringen Löslichkeit in concentrirten Laugen in schönen Krystallen sich absetzt. Genau wie Kalilauge wirken diejenigen Basen, welche Zinnoxidulhydrat aufzulösen vermögen, wie Natriumhydrat und Bariumhydrat, dagegen verhindert sogar das Ammoniak, in welchem Zinnoxidulhydrat unlöslich ist, die Umwandlung des Hydrats in Oxydul.

Pinner.

**Ueber die Aluminiumsulfate** von Spencer Umfreville Pickering (*Chem. News* 45, 121). Die Untersuchung ist als Fortsetzung der Arbeit des Verfassers über die basischen Sulfate des Eisenoxydes (*diese Berichte* XIV, 511 a) anzusehen. Eine Lösung von Aluminiumsulfat wird durch weitgehende Verdünnung mit Wasser nicht zersetzt. Als Lösungen dieses Salzes von verschiedener Verdünnung mit verschiedenen Mengen von Natriumcarbonat versetzt wurden, zeigten die entstehenden Niederschläge erst eine allmähliche Abnahme, dann eine stetige Zunahme an Basicität, bis sie, wenn etwa 3.5 Moleküle Natriumcarbonat auf 1 Molekül Aluminiumsulfat angewendet waren, aus reinem Aluminiumoxyd bestanden. Durch theilweise Fällung mit Ammoniak gelang es nicht, das von Maus (*Pogg. Ann.* XI, 80) beschriebene Salz  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3$  mit 56.06 pCt.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  zu erhalten. Die Zusammensetzung der Niederschläge veränderte sich beim Stehen, indem sowohl Schwefelsäure als auch Aluminiumoxyd sich in der Flüssigkeit wieder



lösten, besonders wenn dieselbe grösseren Sulfatgehalt besass. Wurden sehr verdünnte Lösungen angewendet und der Niederschlag sogleich filtrirt, so beobachtete Verfasser wieder eine mit zunehmender Menge des Fällungsmittels erst abnehmende, dann sich verstärkende Basicität der Niederschläge, welche 67.17 bis 98.835 pCt.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  enthielten. Lösungen des normalen Sulfates mit Aluminiumoxydhydrat gekocht, nahmen je nach Concentration verschiedene Mengen desselben auf. Die Lösungen der basischen Salze blieben klar beim Stehen und trübten sich bei Verdünnung; sie enthielten 34.83 bis 33.53 pCt.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , entsprachen ebenfalls keiner bestimmten Formel ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SO}_3$  verlangt 38.95 pCt.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) und waren in ihrer Zusammensetzung nur von physikalischen Zuständen der Lösung bedingt. — Marguerite (*Comptes rendus* XC, 1354) will durch Erhitzen von Ammoniakalaun, Lösen des Rückstandes in kochendem Wasser und Abdampfen rhomboedrischer vierseitige Pyramiden des Salzes  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  erhalten haben. Verfasser erhielt bei Wiederholung des Verfahrens jedesmal eine kleine Menge, freilich nicht rhomboedrischer, Krystalle von fast gleichem Schwefelsäuregehalt wie Marguerites Verbindung (33.716 pCt. gegen 33.84 pCt.) welche jedoch nur Kalialaun waren, der in jedem käuflichen Ammoniakalaun gefunden wird. Auch nach Debray's Verfahren (*Bull. Soc. Chim.* [II] VII, 9), welcher Aluminiumsulfat mit metallischem Zink in einer Platinschale erhitzte, oder bei gewöhnlicher Temperatur 8 Tage stehen liess und den Niederschlag als  $5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SO}_3$  (68.843 pCt.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  haltend) beschrieben hat, wurden nur Produkte schwankender Zusammensetzung gewonnen. Die Niederschläge, welche sich aus Lösungen basischer Thonerdesulfate bei mehrtägigem oder mehrwöchigem Stehen ausscheiden, sind nicht constanter Zusammensetzung; ebensowenig die durch weitere Verdünnung aus basischen Lösungen ausgefällt; der Grad der Verdünnung sowie die Basicität der ursprünglichen Lösung bedingen das Verhältniss zwischen  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{SO}_3$  in der Ausscheidung. Verfasser schliesst aus seinen Versuchen, dass die sämtlichen basischen Aluminiumsulfate aus der Liste der Verbindungen constanter Zusammensetzung gestrichen werden müssen. Die Darstellung eines sauren Sulfates gelang nicht.

Schertel.

**Holland's Verfahren Iridium zu schmelzen** von W. L. Dudley (*Chem. News* 45, 168). Das Iridium — zur Anfertigung von Spitzen an Schreibfedern dienend — wird in Tiegeln zur Weissgluth gebracht und rasch Phosphor zugesetzt. Man erhält ein geschmolzenes, nach Analysen von F. W. Clarke 7.52 bis 7.74 pCt. Phosphor enthaltendes Metall, welches fast so hart ist wie Rubin, Glas leicht schneidet und den besten Feilen widersteht. Es hat Stahlfarbe, wird von Säuren nicht angegriffen und läuft nicht an. Soll ihm der Phosphor entzogen werden, so wird es, in passende Form gegossen, in hessischen Tiegeln in Kalk eingebettet und wiederholt hohen Hitzgraden ausgesetzt.

Schertel.

**Ueber die Einwirkung von Schwefel auf Glas** von W. Seleznew (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1882, (1) 124). Nach den Beobachtungen von Ebell (*diese Berichte* XI, 1136) kann Schwefel als starker Indikator für die Alkalität eines Glases dienen. Es fand sich nämlich, dass wenn ein Glas auf 2.5 Theile Kieselsäure mehr als 1 Theil eines Alkalis enthält, es beim Schmelzen mit Schwefel eine gelbe oder braune Farbe annimmt, in Folge von Bildung eines Schwefelalkalis. Bei Wiederholung dieser Versuche kam Verfasser jedoch zu etwas abweichenden Resultaten. Als er nämlich zu geschmolzenem Glase verschiedener Zusammensetzung, von 1.5 bis 3 Theile Kieselsäure auf 1 Alkali enthaltend, Schwefel, und zwar zu jeder Sorte gleiche Mengen davon hineinwarf, während die geschmolzene Masse mittelst eines Löffels aus feuerfestem Thone scharf durchgerührt wurde, so zeigte es sich, dass in den nach dem Verbrennen des überschüssigen Schwefels herausgenommenen Proben keine scharfe Grenze in der Färbung beobachtet werden konnte. Wird das lösliche Glas zuerst mit dem Schwefel gemengt und dann geschmolzen, so entsteht immer eine Färbung, einerlei ob alkalisches oder saures Glas angewandt wird, nur ist auch hier wieder, ebenso wie bei den zuerst angeführten Versuchen, die Farbe desto intensiver, je mehr das Glas Alkali enthält, selbstverständlich immer gleiche Schwefelmengen vorausgesetzt. Nimmt man dagegen sehr viel Schwefel, so erhält man immer ein schwarzes Glas. Bei fortgesetztem Schmelzen im offenen Tiegel brennt die schwarze Färbung allmählich aus. Zur Entscheidung der Frage, ob die durch Schwefel entstehende Färbung wirklich durch Bildung eines Schwefelalkalis bedingt wird, erhielt Verfasser verschiedene Sorten löslichen Glases tagelang (bis zu einer Woche) im Schmelzen. Die angewandten Gläser enthielten auf 1 Theil Alkali 1.5 bis 3.5 Kieselsäure und wurden mit 15 bis 25 pCt. Schwefel gemengt. Die täglich herausgenommenen Proben wurden zerkleinert, mit Wasser ausgelaugt und mit verdünnter Schwefelsäure behandelt. Je dunkler und matter die Proben waren, desto mehr Schwefel wurde hierbei ausgeschieden und desto grösser war die Entwicklung von Schwefelwasserstoff. Die durchsichtigeren Proben gaben weniger Schwefelwasserstoff und gar keinen Schwefel, woraus Verfasser schliesst, dass die Färbung durch alkalische Polysulfide bedingt wird. Mittelst Schwefel ganz schwarz gefärbtes Glas enthält Schwefeleisen und nicht, wie Pélégot annimmt, eine schwarze, allotropische Form des Schwefels. Weiterhin wurden die Versuche von Ebell wiederholt, in welchen Natronglas verschiedener Zusammensetzung in Wasser gelöst und mit Schwefelblumen gekocht wurde. Auch hier erwies es sich, dass alle untersuchten Gläser beim Kochen gelb wurden, mit essigsauerm Blei schwarze Niederschläge gaben und mit Säuren Schwefelwasserstoff entwickelten. Dass die Farbe des Niederschlages öfters bedeutend heller ist, wird durch das

gleichzeitige Ausscheiden von Kieselerde mit dem Schwefelblei bedingt. Werden gepulverte Kali- und Natronsilikate von der Zusammensetzung 3 und 6 Theile Kieselsäure auf 1 Alkali in zugeschmolzenen Röhren ungefähr 2 Tage lang bei etwa  $500^{\circ}$  mit 1 Äquivalent Schwefel und auch mehr erhitzt, so erfolgt eine fast vollständige Zersetzung, denn beim Auslaugen des Inhalts der Röhren bleibt ein 98 bis 99 pCt.  $\text{SiO}_2$  enthaltender Rückstand zurück. Aus echten Gläsern von der Zusammensetzung  $6\text{SiO}_2 \cdot \text{CaO} \cdot \text{Na}_2\text{O}$ ;  $6\text{SiO}_2 \cdot \text{CaO} \cdot \text{K}_2\text{O}$  und  $6\text{SiO}_2 \cdot \text{PbO} \cdot \text{K}_2\text{O}$  konnten, nach einer gleichen Behandlung, aber mit ihrem halben Gewicht an Schwefel, durch Wasser 13.5 pCt.  $\text{K}_2\text{O}$ , 15 pCt.  $\text{Na}_2\text{O}$  und 21.5 pCt.  $\text{K}_2\text{O}$  ausgelaugt werden. Jawein.

**Experimentaluntersuchungen über die Zusammensetzung der Cemente und über die Theorie bei ihrer Darstellung** von H. Le Chatelier (*Compt. rend.* 94, 867). Durch Untersuchung frischen Cements mit dem Polarisationsmikroskop und Vergleichung mit künstlich dargestellten Präparaten hat Verfasser folgende Bestandtheile des Cements unterscheiden können: 1) eine Substanz, welche auf polarisirtes Licht nicht einwirkt, und als Calciumaluminat  $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$  angesprochen wird; 2) eine Substanz, welche schwach auf polarisirtes Licht einwirkt und in gut ausgebildeten Krystallen erscheint. Dieselbe soll Kalkperidot  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  und die vorzüglichste, wenn nicht die einzig wirksame Substanz der Cemente sein; 3) eine stark braun gefärbte und auf polarisirtes Licht wirkende Substanz, ist von den Cementbestandtheilen am leichtesten schmelzbar und soll ein Kalkferrialuminat  $3\text{CaO} \cdot 2(\text{Al}_2\text{Fe}_2)\text{O}_3$  sein; 4) kleine Krystalle, welche stark auf polarisirtes Licht einwirken, in geringer Menge vorhanden sind und durch Wasser nicht verändert werden, wahrscheinlich Magnesiumverbindungen. Beim Behandeln des Cements mit Wasser entsteht namentlich ein in sechsseitigen Blättchen krystallisirender Körper, der aus dem Kalkperidot sich bildet; ausserdem aber tritt noch und namentlich aus schnell gebranntem Cement ein in langen verfilzten Nadeln krystallisirender Körper auf, der an trockener Luft verwittert und beim Zusammenbringen mit  $50^{\circ}$  warmem Wasser zu Pulver zerfällt. Er entsteht aus dem Kalkaluminat  $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ . Pinner.

**Ueber den Einfluss des Drucks auf die Härte des Stahls** von Lan (*Compt. rend.* 94, 952). Veranlasst durch eine Mittheilung von Clémentot, dass Stahl durch Zusammenpressen gehärtet werden könne, theilt Verfasser mit, dass in den Werken von St. Jacques in Montluçon (Allier) schon seit mehreren Monaten in grossem Maassstabe der noch flüssige Gussstahl einem Druck von 1000 bis 1500 Atmosphären in hydraulischen Pressen ausgesetzt und unter diesem Druck erstarren gelassen wird. Dadurch wird die Härte des Stahls beträchtlich vermehrt. Zugleich hat man daselbst durch vergleichende Versuche gefunden, dass in solchem unter Druck erstarrtem Stahl die

Menge des gebundenen Kohlenstoffs weit grösser ist als in unter gewöhnlichen Verhältnissen erstarrtem Stahl (bei einem Kohlegehalt von 0.7 pCt. betrug die Menge gebundenen Kohlenstoffs im ersten Falle 0.585 pCt., im zweiten Fall 0.49 pCt.), so dass also durch das Zusammenpressen derselbe physikalische und chemische Effekt erzielt wird, wie durch schnelles Abkühlen des Stahls.

Pinner.

**Reinigung der Schwefelsäure durch Krystallisation** von Th. S. Djaden-Moddermann (*Zeitschr. anal. Chem.* 21, 218). Der Verfasser reinigt die Schwefelsäure durch Krystallisation des Hydrats  $H_2SO_4$  aq. Die gehörig mit Wasser verdünnte Säure wird bei Frostwetter in zweidrittel gefüllten Flaschen ins Freie gesetzt. Zur Trennung der Krystallmasse von der Mutterlauge wurde ein Centrifugalapparat construirt, in welchem die Schwefelsäure nur mit Glas in Berührung kommt. Einmaliges Umkrystallisiren genügt meist die Säure von Blei- und Arsenverbindungen zu befreien. Etwas schwerer lassen sich die letzten Spuren von Stickstoffverbindungen entfernen. In Bezug auf den Schmelzpunkt der Säuren stimmen die Beobachtungen des Verfassers mit denen Lunge's (*diese Berichte* XIV, 2649) überein: Eine Säure von 1.783 spec. Gew. bei  $10^0$  C. zeigte einen Schmelzpunkt von  $+ 8^0$  C.

Will.

**Ueber die am 23. Juni 1882 (?) gefallene Aetnaasche** von L. Ricciardi (*Gazz. chim.* 1882, 57—59).

## Organische Chemie.

**Synthese des Chinins** von E. A. Maumené (*Compt. rend.* 94, 968). Unter diesem aufregenden Titel hat Hr. Maumené ein versiegeltes Packet an die Academie gesandt mit der Angabe, dass ihm die Synthese des Chinins in sehr einfacher Weise gelungen und dass die Beschreibung der Darstellungsmethode in dem Packet enthalten sei, dass er jedoch eine Reihe physiologischer Versuche zur endgültigen Feststellung der Identität des von ihm dargestellten Chinins mit dem Pflanzenalkaloid vor der Veröffentlichung seiner Methode auszuführen beabsichtige.

Pinner.

**Ueber das ätherische Oel von Licari Kanali** von H. Morin (*Ann. chim. phys.* [5] 25, 427), s. *diese Berichte* XIV, 1290.

**Ueber den symmetrischen Bichloräther** von Harriot (*Ann. chim. phys.* [5] 25, 219—226), s. *diese Berichte* XIV, 674.

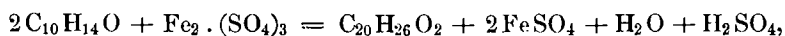
**Ueber Metaldehyd** von Harriot und Oeconomides (*Ann. chim. phys.* [5] 25, 426—433), s. *diese Berichte* XIV, 2271.

**Ueber die Gesetzmässigkeit bei der Oxydation der Ketone** von G. Wagner (*Protok. d. J. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1882 [1], 113). Die von Popow aufgestellte Behauptung, dass bei der Oxydation von Ketonen, in welchen beide, dem Carbonyl benachbarte Kohlenstoffatome mit einer gleichen Anzahl von Wasserstoffatomen verbunden sind, d. h. zu Radikalen von gleicher Struktur, aber von verschiedener Grösse gehören, dasjenige Kohlenstoffatom oxydirt wird, das zu dem grösseren Alkylradikale gehört, während das Carbonyl immer mit dem kleineren Alkyle in Verbindung bleibt, beruht nur auf einer einzigen, zuerst von Popow selbst und dann von Völker gemachten Beobachtung, nach welcher als alleiniges Oxydationsprodukt des Aethylpropylketons Propionsäure erscheint. Diese Beobachtung jedoch, und folglich die darauf fussende Schlussfolgerung erweist sich als irrig, denn bei der Oxydation des genannten Ketons bildet sich keine Propion-, sondern Butter- und Essigsäure. Ebenso verläuft die Oxydation des Aethylisobutylketons, aus dem Isovalerian- und Essigsäure entstehen. Es findet also bei der Oxydation der beiden angeführten Ketone gerade das Gegentheil von der Behauptung Popow's statt. Es oxydirt sich nämlich das Carbonyl, indem es mit dem grösseren Alkyle in Verbindung bleibt, während das kleinere Alkyl sich اسپaltet. Die Oxydationsversuche werden fortgesetzt, und zwar mit dem normalen Aethylhexyl-, dem Propylisobutyl- und dem normalen Propylhexylketon.

Jawein.

**Ueber die durch Oxydation bedingte Ueberführung der Phenole in Diphenole** von A. P. Dianin (*J. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1882 [1], 130). Verfasser sieht sich gezwungen, die vorliegenden, noch nicht vollständig abgeschlossenen Untersuchungen schon jetzt zu veröffentlichen, da einige von ihm erhaltene Produkte bereits von anderen Chemikern untersucht werden (*diese Berichte* XIV, 2345). Beide Naphthole gehen bei der Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid, infolge von Entziehung der Elemente des Wassers, in die entsprechenden Oxydivate über. Zur Darstellung des  $\beta$ -Oxydinaphtylens werden 3 Theile bei 150° getrockneten  $\beta$ -Dinaphthols möglichst schnell mit 1 Theil  $P_2O_5$  zusammengerieben und in eine Retorte gebracht, deren Hals senkrecht nach unten gerichtet ist. Beim Erhitzen, das anfangs bis zum Schmelzen der Masse nur mässig, später jedoch sehr stark sein muss, geht eine durchsichtige, gelbe Flüssigkeit über, die sofort zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Letztere wird zu einem feinen Pulver gerieben und in Aether gelöst, wobei eine bedeutende Menge eines rothen Pulvers zurückbleibt. Nach dem Verjagen des Aethers wird das erhaltene Produkt noch mehrere Mal aus heissem Alkohol umkrystallisirt, mit kochender Essigsäure behandelt und wieder mehrere Mal umkrystallisirt. Auf diese Weise gelang es, vollständig farblose, nur schwach fluorescirende Nadeln des Oxydinaphtylens zu

erhalten. Dasselbe schmilzt bei  $154^{\circ}$  und entspricht der Formel  $\begin{matrix} \text{C}_{10}\text{H}_6 \\ \vdots \\ \text{C}_{10}\text{H}_6 \end{matrix} \text{O}$ . Es ist sehr beständig, denn weder beim Kochen mit Säuren, noch beim Schmelzen mit Alkalien wird es verändert. Mit Pikrinsäure bildet es eine Verbindung, die aus Aether in rothen, glänzenden Nadeln krystallisirt und durch Wasser wieder zersetzt wird. Die Ausbeute des  $\beta$ -Oxydinaphtylens beträgt 70 — 75 pCt. der theoretischen Menge. Ganz auf dieselbe Weise gelingt die Darstellung des  $\alpha$ -Oxydinaphtylens, nur ist die Ausbeute desselben bedeutend geringer. Um dasselbe jedoch vollkommen rein zu erhalten, muss es erst in die Pikrinsäureverbindung übergeführt werden. Das  $\alpha$ -Oxydinaphtylen krystallisirt aus Alkohol in rhombischen Tafeln. — Die Oxydation der beiden isomeren Thymole geht ebenso wie die der Naphtole vor sich, jedoch müssen dabei verschiedene Bedingungen eingehalten werden. Als Oxydationsmittel dienen Eisenoxydsalze. Wird käufliches Eisenchlorid angewandt, so muss dasselbe, da es immer freie Säure enthält, erst durch Marmor neutralisirt werden. Besser ist es, Eisenalaun,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , anzuwenden, doch da auch hierbei Säure frei wird:



so ist man wieder gezwungen, zur Neutralisation zu greifen. Trotzdem gelingt es immer nur einen Theil des angewandten Thymols zu oxydiren, und zwar aus dem Grunde, weil das entstehende Oxydationsprodukt nur bei Anwesenheit eines Ueberschusses an Thymol bestehen kann. Am besten ist es, 1 Theil Thymol mit 16 Theilen Wasser auf dem Wasserbade zu erwärmen und dann abwechselnd bestimmte Mengen titrirter Lösungen von Eisenalaun und kohlenbarem Natrium zuzugießen. Zuletzt wird der Kolben durch kaltes Wasser abgekühlt, das überschüssige Thymol durch einige hineingeworfene Krystalle von Thymol zum Krystallisiren gebracht und der ganze Kolbeninhalt auf ein Filter gebracht. Nach dem Abdestilliren des Thymols mit Wasserdämpfen wird der Rückstand wiederholt mit Kalilauge ausgezogen, wobei eine zähe, unlösliche Substanz zurückbleibt. Die alkalische Lösung wird mit Salzsäure gefällt, der Niederschlag in Alkohol gelöst, mit Wasser gefällt, zwischen Fliesspapier abgepresst, wieder gelöst, gefällt u. s. f., bis man aus der alkoholischen Lösung schöne, prismatische oder tafelförmige, bei  $165.5^{\circ}$  schmelzende, dabei theilweise

sublimirende Krystalle des  $\alpha$ -Dithymols,  $\begin{matrix} \text{C}_{10}\text{H}_{12} \cdot \text{OH} \\ \vdots \\ \text{C}_{10}\text{H}_{12} \cdot \text{OH} \end{matrix}$ , erhält, das

übrigens noch 1 Molekül Krystallwasser enthält:  $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Dasselbe verhält sich ganz analog den Dinaphtolen. Mit Benzoylchlorid giebt es ein Dibenzoyldithymol,  $\text{C}_{20}\text{H}_{24}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O})_2\text{O}_2$ , das farb-

lose, mikroskopische Blättchen bildet, die bei 215° schmelzen. Das Cymophenol, das nach Pott (*diese Berichte* II, 121) dargestellt wurde, zeigt zu Eisenoxysalzen vollkommen dasselbe Verhalten wie das Thymol. Man erhält hierbei das  $\beta$ -Dithymol in langen, feinen, farblosen Nadeln vom Schmelzpunkte 154°. Die Ausbeute der beiden Dithymole schwankt zwischen 30 und 40 pCt., doch ist es möglich unter gewissen Bedingungen, die aber leider ein Uebermaass von Zeit erfordern würden, die theoretische Ausbeute zu erreichen. Wenn man nämlich zur Thymollösung nur soviel des Eisensalzes zusetzt, dass auf jedes Gramm des Thymols nicht mehr als 0.02 g Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kommen, dann den Kolben abkühlt, das Thymol abdestillirt, überhaupt wie oben angegeben verfährt und diese Operation immer wieder mit dem abdestillirten Thymol vornimmt, so erhält man keine Spur eines Nebenproduktes, sondern nur Dithymol, freilich nur in höchst geringen Mengen. Verfasser gedenkt in ähnlicher Richtung auch die Oxydation anderer ein- und mehrwerthiger Phenole zu untersuchen, da nach einigen Vorversuchen auch gewöhnliches Phenol und Metakresol analoge Produkte zu geben scheinen. Wie aus den Phenolen, so werden bekanntlich auch aus Thiophenolen die sogenannten Bisulfide erhalten, doch meint Dianin, dass bei letzteren die Reaktion anders verläuft, indem nämlich bei der Vereinigung zweier Moleküle Thiophenol der Wasserstoff, nicht der aromatischen, sondern der Gruppe SH entzogen und folglich die Bindung durch die Schwefelatome bedingt wird. Zum Schlusse macht Verfasser darauf aufmerksam, dass die Bildung der Diphenole zu den Condensationen gehört, die allen aromatischen Verbindungen im hohen Grade eigen zu sein scheinen. Hierher gehören z. B. die Entstehung des Diphenyls, Dibenzyls, der Dinaphtyle, die Synthesen der Ketone und aromatischen Kohlenwasserstoffe (*diese Berichte* V, 447; IV, 298) u. s. w. Diese Eigenheit ist nur eine Folge der leichten Austauschbarkeit des Wasserstoffs aromatischer Verbindungen.

Jawein.

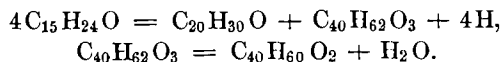
**Ueber Oxyazobenzol und einige seiner Derivate** von S. Scichilone (*Gazz. chim.* 1882, 108—112). Durch Umkrystallisiren von Oxyazobenzol, welches nach dem Verfahren von Mazzara (*Gazz. chim.* IX, 424) dargestellt worden war, und Auslesen der nadelförmigen Krystalle konnte eine Substanz von 93—96° Schmelzpunkt gewonnen werden, welche noch nicht genau untersucht worden ist. — Das von Wallach und Kiepenheuer (*diese Berichte* XIV, 2617) dargestellte Acetoxyazobenzol wird nochmals beschrieben. Ausser demselben wurden dargestellt: Methoxyazobenzol (gelbbraune Nadeln vom Schmelzpunkt 53.5—54°), eine gelbbraune Substanz von 139.5° Schmelzpunkt (durch Einwirkung von Brom auf Oxyazobenzol) und durch Reduktion mittelst Natriumamalgam bei 190° schmelzende Nadeln.

Mylius.

**Untersuchungen über die drei Fluorbenzoësauren, Fluor-  
toluylsäure und Fluoranissäure** von E. Paternó und V. Oliveri  
(*Gazz. chim.* 1882, 85—96), vergl. *diese Berichte* XIV, 1203a. Die  
*p*-Fluorbenzoësaure (1.4) krystallisirt in glatten Nadeln, ist lös-  
lich in Alkohol, Aether und Benzol, überhaupt der Benzoësaure sehr  
ähnlich, unzersetzt flüchtig und schmilzt bei 180—181°. Ihr Baryt-  
salz ist zusammengesetzt  $(C_6H_4FlCO_2)_2Ba + 4H_2O$ , das Kalksalz  
enthält 3 Moleküle Krystallwasser. Die *m*-Fluorbenzoësaure,  
durch Zersetzung der Diazo-*m*-Amidobenzoësaure mit Fluorwasserstoff  
erhalten, schmilzt bei 123—124°. Ihr Barytsalz sowohl wie das Kalk-  
salz enthält 3 Moleküle  $H_2O$ ; das Silbersalz ist wasserfrei; das Na-  
triumsals enthält  $1H_2O$ ; der Methyläther ist bei gewöhnlicher Tem-  
peratur flüssig und siedet bei 192—194°. — *o*-Fluorbenzoësaure  
wurde durch Einwirkung von Fluorwasserstoff auf Diazoamidoantranil-  
säure erhalten. Letztere entsteht, wenn Antranilsäure in Aethyl-  
nitrit gelöst und mit einer concentrirten Lösung von Salpetrigsäure in  
Aether versetzt wird. Die Zersetzung durch Fluorwasserstoff findet  
in diesem Falle langsam statt; es muss daher längere Zeit mit der  
Flusssäure erwärmt werden. Die *o*-Fluorbenzoësaure bildet feine  
Nadeln, welche bei 117—118° schmelzen und in Wasser löslicher sind  
als ihre Isomeren. Das Barytsalz und das Kalksalz derselben haben  
2 Moleküle Krystallwasser. — Fluortoluylsäure, aus Diazo-  
amidotoluylsäure (*p*-Amidotoluylsäure, Schmp. 164—165°) ge-  
wonnen, bildet farblose Schuppen vom Schmelzpunkte 160—161°,  
Fluoranissäure (aus Diazoamidoanissäure) feine Nadeln vom Schmelz-  
punkte 204°.

Mylius.

**Ueber Sandelöl** von P. Chapoteaut (*Bull. soc. chim.* 37,  
303—305). Das Sandelöl wird aus Sandelholz (*Santalum album* aus  
Bombay) durch Destillation mit Wasserdampf gewonnen. 100 kg Holz  
geben 1.25—2.8 kg Oel. Letzteres ist eine dickliche Flüssigkeit vom  
specifischen Gewichte 0.945 bei 15°, siedet zwischen 300—340° und  
besteht aus zwei Substanzen, von denen die eine gegen 300° siedende  
die Formel  $C_{15}H_{24}O$  aufweist, während die andere bei etwa 310°  
siedende die Zusammensetzung  $C_{15}H_{26}O$  besitzt. Erstere überwiegt.  
Durch wasserfreie Phosphorsäure wird aus beiden Wasser eliminirt,  
und es entsteht  $C_{15}H_{22}$  vom Siedepunkt 245° resp.  $C_{15}H_{24}$  bei 260°  
siedend. Mit ersterem scheint der sauerstofffreie Antheil des Cedernöls  
identisch, letzteres isomer oder identisch mit dem Copaivaöl. — Im  
verschlossenen Gefäss auf 310° erhitzt zersetzt sich das Sandelöl  
wie folgt:



Das Oel  $C_{20}H_{30}O$  siedet bei 240° und giebt mit Phosphorsäure  
den bei 175—180° siedenden Kohlenwasserstoff  $C_{10}H_{14}$  vom Geruch



nach Thymian (Cymol). Der Körper  $C_{40}H_{62}O_3$ , eine dicke Flüssigkeit, siedet bei  $340^\circ$ , die Substanz  $C_{40}H_{60}O_2$  oberhalb  $350^\circ$  und besitzt Honigconsistenz. — Das Oel  $C_{15}H_{26}O$  muss sich beim Erhitzen ähnlich verhalten, denn unter den Zersetzungsprodukten des Sandelöls findet man Fraktionen von  $245-260^\circ$ , welche nach Abspaltung von Wasser bei  $185-200^\circ$  sieden und die Zusammensetzung  $C_{10}H_{16}$  zeigen. — Mit dem halben Gewicht Eisessigs 7—8 Stunden auf  $150^\circ$  erhitzt giebt Sandelöl 1) den Körper  $C_{30}H_{46}O$  ( $= 2C_{15}H_{24}O - H_2O$ ) Sdp.  $280-285$ ; 2) den Essigäther,  $C_{15}H_{25}O \cdot C_2H_5O$ , Sdp. 298, nach Fruchtesenz riechend. Salzsäure bei  $125^\circ$  bildet aus Sandelöl in complexer Reaktion ein Chlorid vom Siedepunkt  $275^\circ$ . Hiernach scheint  $C_{15}H_{26}O$  ein Alkohol,  $C_{15}H_{24}O$  der dazu gehörige Aldehyd zu sein.

Gabriel.

**Untersuchungen über Daturin** von L. Pesci (*Gazz. chim.* 1882, 59—61). Aus 4 kg Stechapfelsamen wurden nach einem genau beschriebenen Verfahren 1.9 g Daturin erhalten. Dasselbe lieferte wie das Atropin durch Einwirkung von Salpetersäure Apoaotropin.

Mylius.

**Oxydationsprodukte der Kohle durch Elektrolyse** von A. Millot (*Bull. soc. chim.* 37, 337—339), vergl. Bartoli und Papasogli, *diese Berichte* XIV, 2241 und XV, 249; Millot, *diese Berichte* XIII, 1032. 5procentige Ammoniaklösung sowie 2procentige Kalilauge wurden unter Benutzung von Graphitpolen elektrolysirt, während man die Stromrichtung von Zeit zu Zeit wechselte. Dabei löste sich die auf dem Graphit gebildete, schwarze Substanz in Form gefärbter Wolken los. Aus der Lösung konnte sie durch Säuren abgeschieden werden. Die ammoniakalischen Lösungen der schwarzen Substanz nehmen eingedampft saure Reaktion an, enthalten Ammoniumnitrat und eine eigenthümliche Säure, welche wie folgt isolirt werden kann. Man verdunstet die ammoniakalische Lösung fast völlig, behandelt den Rückstand mit siedendem Alkohol, welcher den durch die Verdunstung abgeschiedenen schwarzen Körper ungelöst lässt, und dampft die alkoholische Lösung ein, wobei undeutliche, kleine Krystalle, eine Mischung von Ammoniumnitrat mit einem sauren Ammoniumsalz, erhalten werden. Die Salzmasse giebt mit Wasser aufgenommen und mit Bleinitrat versetzt einen krystallinischen Niederschlag, den man auswäscht und mit Schwefelwasserstoff zersetzt: aus der von Schwefelblei befreiten, stark sauren Lösung werden durch Eindunsten zu Büscheln vereinte Krystallnadeln erhalten. Die Substanz ist noch zu untersuchen. — Die durch Elektrolyse der 2procentigen Kalilauge erhaltene, schwarze, durch Säure ausgefällte Substanz zeigte die Zusammensetzung:

C = 58.65, H = 3.27, O = 37.72, N = 0.56 pCt.

Trotz 150stündiger Behandlung mit Chlor blieben die Kohlenpole noch stickstoffhaltig. Die schwarze Substanz ist in Alkohol, Aether,

Benzol und Chloroform unlöslich, geht dagegen (selbst nach dem Trocknen bei 100°) mit siedend heissem Wasser in Lösung, welche beim Kochen unter Luftzutritt eine Fällung giebt. Die Lösung der Substanz vermag Stickstoff aus der Luft zu fixiren. So stieg z. B., als man Luft durch die Lösung leitete, der ursprüngliche Stickstoffgehalt der Substanz von 0.73 pCt. N nach 23 Tagen auf 3.07 pCt. Nach 52 resp. 95 Tagen war er aber auf 2.73 resp. 1.81 pCt. herabgegangen und die Menge der in der Flüssigkeit vorhandenen Substanz zeigte sich um gewisse Beträge vermindert: es war mithin ein Theil der Substanz verbrannt, ein Theil des fixirten Stickstoffs wieder abgegeben worden.

Gabriel.

**Vorläufige Mittheilung über die bei der Fäulniss auftretenden Basen** von A. Gautier und A. Etard (*Bull. soc. chim.* 37, 305—307). Verfasser haben aus faulenden Substanzen in ziemlichen Mengen zwei Alkaloïde extrahirt: dieselben bläuen stark Lakmus, greifen die Gewebe wie Kali an, sättigen starke Säuren und ziehen Kohlensäure an, krystallisirte Carbonate bildend. Sie sind ölförmig, ihr Geruch ist giftig, phenolartig, mit einem anhaltenden Nachgeruch nach Weissdornblüthen und Schinken. Die eine Base siedet bei 210° und hat das specifische Gewicht 1.0296 bei 0°. Das Chlorhydrat bildet feine Nadeln, ist wenig veränderlich, wird aber durch Säureüberschuss schnell roth, ist sehr löslich, stark bitter. Das Chloroplatinat ist ebenfalls gut krystallisirt (schwach gekrümmte Nadeln) und wenig veränderlich; dagegen zersetzt sich das Goldsalz schnell unter Abscheidung von Gold. Eisenchlorid wird von Salzen der Base zu Chlorür reducirt. — Die andere, ebenfalls ölige Base siedet etwas höher und giebt dabei Ammoniak und phenolartig riechende, in Aether wenig lösliche Substanzen. — Uebrigens scheinen die freien Basen sich sehr leicht zu oxydiren und zu polymerisiren: bei jeder neuen Behandlung bleibt eine braune, pechartige, stickstoffhaltige, theilweis in Salzsäure lösliche Substanz zurück. — Neben diesen Alkaloïden treten noch complexere, veränderlichere Substanzen basischer Natur auf. Wenn man sie mit Kalk, Baryt oder Magnesia freimacht, mit Aether oder Chloroform ausschüttelt und die Auszüge verdunstet, so bleiben diese Basen, mit Phenolen gemischt, zurück. Wird dann die ganze Menge mit Kali gelöst, um darnach die Basen mit Aether zu extrahiren, so entwickelt sich ein starker, charakteristischer Carbylamingeruch: das Pseudocyanür präexistirt nicht, sondern erst das Kali scheint es aus dem Molekül der Basen freizumachen. — Analysen werden in Aussicht gestellt.

Gabriel.

**Untersuchungen über die Entstehung der Ptomaine** von E. Paternò und P. Spica (*Gazz. chim.* 1882, 63—82). Aus frischem Blut sowohl wie aus Hühnereiwiss wurden durch Ausschütteln der

wässrigen Lösung des alkoholischen Extraktes mit verschiedenen Lösungsmitteln Auszüge erhalten, welche die Reaktionen der sogenannten Ptomaine gaben. Es scheint daraus hervorzugehen, dass basische Körper zu den normalen Produkten des thierischen Stoffwechsels gehören, die Bildung der sogenannten Ptomaine also nicht auf die Fäulnis der Eiweisskörper und den krankhaften thierischen Stoffwechsel beschränkt ist. (Vergl. Spica, *diese Berichte* XIV, 274 a und Selmi, *diese Berichte* XV, 538.)

Mylius.

**Ueber die Derivate der Photosantonsäure** von F. Sestini und L. Danesi (*Gazz. chim.* XII, 82—83). Die Photosantonsäure (*diese Berichte* IX, 1689 b) liefert bei der trockenen Destillation im Bleibade ausser flüssigen Kohlenwasserstoffen und Kohlensäure nach der Gleichung  $C_{15}H_{20}O_4 = C_{14}H_{20}O_2 + CO_2$  Pyrophotosantonsäure, welche in Alkohol und Aether sich löst, bei 94.5° schmilzt und einbasisch ist. Ihr Barytsalz giebt, mit Aetzbaryt trocken destillirt, einen bei 221.5—223° siedenden Kohlenwasserstoff,  $C_{13}H_{20}$ , isomer mit Dimethylamylbenzol von Bigot und Fittig, und Methylpropylbenzol von O. Jacobsen.

Mylius.

**Ueber die wirksamen Bestandtheile von Buxus sempervirens** von P. E. Alessandri (*Gazz. chim.* 1882, 96—108). Zur Darstellung der Basen aus Buxus sempervirens zieht der Verfasser das Material mit Oxalsäurelösung aus, fällt mit Ammoniak, löst in Essigsäure, fällt wieder mit Ammon und wiederholt dies unter Anwendung verdünnter Schwefelsäure. Endlich wird der Niederschlag in Alkohol gelöst und nach dessen Verdampfen durch Aether in darin lösliches Buxin und darin unlösliches Parabuxin zerlegt. Durch dieses Verfahren erhielt der Verfasser aus der Rinde Buxin und Parabuxin, aus den Blättern einen neuen Körper Buxein. Da aber zwischen Buxein und Buxin nur sehr geringfügige Unterschiede vorhanden sind, so meint er selber, es möchte sich vielleicht später herausstellen, dass beide dieselbe Substanz sind.

Mylius.

**Bemerkungen zu zwei chemischen Publikationen** von M. Nencki (*Journ. pr. Chem.* [2] 25, 268—271). Die Arbeit von Fraude (*diese Berichte* XIV, 2558) wird als oberflächlich kritisiert. — Den HHrn. S. Damm und L. Schreiner (*diese Berichte* XV, 555) wird nachgewiesen, dass die meisten der von ihnen dargestellten Produkte bereits bekannt sind. (S. Nencki und Sieber, *diese Berichte* XIV, 677, Rosicki, *diese Berichte* XIII, 208, Reichl, *diese Berichte* IX, 1429, Barth und Weidel, *diese Berichte* X, 1464.)

Mylius.

**Ueber Campholurethan** von A. Haller (*Compt. rend.* 94, 869). Um zu erweisen, dass das von ihm früher als Borneolcyanat beschriebene Einwirkungsprodukt von Cyan auf Borneolnatrium in der That Borneolurethan sei, hat Verfasser unter Benutzung der Bischoff'schen

Reaktion eine Verbindung des Urethans mit Benzaldehyd,  $C_7H_6(NH \cdot CO_2 C_{10}H_{17})_2$ , dargestellt. Dieselbe schmilzt bei  $185-187^\circ$ , zersetzt sich theilweise beim Kochen mit Wasser, ist in der Kälte wenig in Alkohol und Aether, leichter in kochendem Alkohol löslich und krystallisirt daraus in seidenglänzenden Nadeln. Sie löst sich ferner in Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Eisessig u. s. w. Die Verbindung des Borneolurethans mit gewöhnlichem Aldehyd ist eine dicke gelbe Masse. Mit Essigsäureanhydrid auf  $140^\circ$  erhitzt liefert das Urethan analog den sonstigen Urethanen unter Kohlensäureentwicklung Acetamid und Borneolacetat.

Pinner.

**Einwirkung von Cyangas auf Mentholnatrium** von G. Arth (*Compt. rend.* 94, 872). Durch Einleiten von Cyangas in Toluol gelöstes Mentholnatrium, Waschen des Produkts mit Wasser, Abdestilliren des Toluols und Umkrystallisiren des Rückstandes wurde Mentholurethan,  $C_{10}H_{19}O \cdot CONH_2$ , und Mentholcarbonat,  $(C_{10}H_{19})_2CO_3$ , erhalten, die beide den von Haller dargestellten analogen Borneolderivaten in jeder Beziehung gleichen. Das Urethan schmilzt bei  $165^\circ$ , sublimirt leicht und zersetzt sich bei  $200^\circ$ , das Carbonat schmilzt bei  $105^\circ$ .

Pinner.

**Einwirkung der rauchenden Salpetersäure und der Salzsäure auf Pilocarpin** von P. Chastaing (*Compt. rend.* 94, 968). Durch Behandlung des Pilocarpins,  $C_{11}H_{16}N_2O_2$ , mit einer grossen Menge (ca. 300 Theile) rauchender Salpetersäure entsteht nach Verfasser salpetersaures Jaborandin,  $C_{10}H_{12}N_2O_3 \cdot HNO_3$ , neben einer geringen Menge einer anderen Base, die wahrscheinlich Jaborin ist. Ebenso soll beim Abdampfen von Pilocarpin mit grossen Mengen Salzsäure an der Luft Jaborandin (das Chlorhydrat bildet grosse plattenförmige Krystalle) in kleiner Menge entstehen.

Pinner.

**Geometrische Formeln der Fumar- und Maleinsäure, von den Zersetzungsprodukten hergeleitet**, von J. A. Le Bel (*Bull. soc. chim.* 37, 300—302). Dass aus Fumarsäure bei der Oxydation Traubensäure, aus der Maleinsäure inaktive Weinsäure gebildet wird (vgl. Kekulé und Anschütz, *diese Berichte* XIV, 713; XIII, 2150) erklärt sich nach dem Verfasser ungezwungen aus seiner früher ausgesprochenen Hypothese: die vier Wasserstoffatome (des Aethylens) liegen in derselben Ebene und bilden ein Rechteck. — Die weitere Deduktion ist ohne die beigelegten Zeichnungen, welche die Lagerung der Atome veranschaulichen sollen, nicht verständlich.

Gabriel.

### Physiologische Chemie.

**Reifestudien an Trauben** von C. Amthor (*Zeitschr. physiol. Chem.* VI, 227). Die Versuchsergebnisse sind in folgender Tabelle wiedergegeben:

In 100 Kubikcentimeter		10. August	22. August	1. September
Most	Phosphorsäure . . . . .	0.0740	0.0656	0.0520
	Asche . . . . .	0.7104	0.6240	0.5100
	Verhältniss von P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> zur Asche .	1 : 9.6	1 : 9.5	1 : 9.8
Wein	Alkohol Volumprocente . . . . .	7.25	8.50	9.25
	Extrakt . . . . .	3.3960	2.9110	2.2700
	Asche . . . . .	0.4954	0.4060	0.3400
	Phosphorsäure . . . . .	0.0635	0.0514	0.0273
	Verlust von P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> gegenüber dem Most	14.7	21.6	47.5
		pCt.	pCt.	pCt.
Kerne	Wasser . . . . .	57.27	50.75	46.26
	Trockensubstanz bei 100° . . . .	42.73	49.25	53.74
	Asche der { frischen } Kerne . . . .	1.34	1.50	1.77
	{ trocken } Kerne . . . . .	3.04	3.14	3.29
Verhältniss der Phosphorsäure zur Asche der Kerne . . . . .	Phosphor der { frischen } Kerne . . . .	0.381	0.436	0.500
	{ trocken } Kerne . . . . .	0.892	0.910	0.930
		1 : 3.4	1 : 3.44	1 : 3.54

Aus dieser Tabelle ergibt sich, dass der Extraktgehalt der aus unreifen Beeren gekelterten Weine höher ist, als der aus reifen. Weine aus unreifen Trauben haben ferner einen höheren Phosphorsäuregehalt, weil bei der Gärung des unreifen, zuckerarmen Mostes weniger Phosphorsäure zur Hefebildung verbraucht wird. Da in den Kernen das Verhältniss der Phosphorsäure zur Asche constant 1 : 3.5 bleibt, während beide während der Reife zunehmen; da ferner das Verhältniss beider im Most constant 1 : 9.5 bleibt, während die Asche bei der Reife beständig abnimmt, so muss eine gewisse Quantität der Asche, die sich nicht mehr im Most und nicht in den Kernen findet, hinweg und wahrscheinlich in den Stamm hinüberwandern.

Schotten.

**Ein Beitrag zur Kenntniss leicht oxydirbarer Verbindungen des Pflanzenkörpers** von J. Reinke (*Zeitschr. Physiol. Chem.* VI, 263). Die alltägliche Wahrnehmung, dass manche ausgepresste Pflanzensäfte beim Stehen an der Luft sich dunkel färben, führte den Verfasser dahin, ein Chromogen in ihnen aufzusuchen, was er auch fand, indem er den Saft der Zuckerrübe mit Bleiessig fällte, den Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zerlegte und das Filtrat vom Schwefelblei mit Aether extrahirte. Beim Verdunsten des Aethers blieben ölige anfangs vollkommen farblose Tropfen zurück, die sich an der Luft leicht dunkel färbten. Es ist hiermit bewiesen, dass in den farblosen Zellen der Zuckerrübe ein leicht oxydabler Körper enthalten ist, welchen für sich allein d. h. ohne Mitwirkung des lebenden Protoplasmas das atmosphärische Sauerstoffmolekül zu zersetzen im Stande ist. Dem Chromogen giebt der Verfasser den Namen Rhodogen, den Farbstoff nennt er Betaroth. Der letztere zeigt dasselbe Spectrum, wie das Alkannaroth und steht also diesem in chemischer Hinsicht sehr nahe. Durch Reduktionsmittel wird der Farbstoff leicht entfärbt. Ausser dem Chromogen zeigen sich in dem Rückstand nach Verdunsten des Aethers farblose Krystallnadeln; diese indessen lassen sich aus dem Saft der weissen Rübe nur gewinnen, wenn man denselben zuvor nicht erwärmt hat; aus dem Saft der rothen Rübe werden sie reichlicher nach Erwärmen gefunden. Die Ausbeute an Chromogen wird durch vorheriges Erwärmen des Saftes gesteigert. Dass in den lebenden Zellen kein Betaroth gebildet wird, indem sich Schnittflächen von Rüben tagelang an der Luft farblos halten, glaubt der Verfasser am besten dadurch zu erklären, dass in den lebenden Zellen die Oxydation eine energischer ist, d. h. nicht beim Betaroth stehen bleibt, sondern sofort zur Bildung von Kohlensäure, Ameisensäure u. s. w. führt. — Aus dem in derselben Weise verarbeiteten Saft der Kartoffel lässt sich mit Aether eine Substanz ausziehen, die sich an der Luft nicht dunkel färbt, aber mit Eisenchlorid eine schwache Grünfärbung giebt. Hat man den Kartoffelsaft zuvor mit Salzsäure gekocht, so lassen sich ihm durch Aether Krystalle entziehen, die dem Brenzcatechin sehr gleichen und wohl identisch mit der von Gorup-Besanez in den Blättern von *Ampelopsis hederacea* aufgefundenen Substanz sind. Preusse (*Zeitschr. phys. Chem.* II, 324) ist geneigt, die letztere für Protocatechusäure zu halten, der Verfasser eher für Hydrokaffeensäure. In dem Aetherauszug fand der Verfasser ferner eine in kaltem Wasser unlösliche, krystallinische, sublimirbare Substanz, welche den Geruch des Vanillins besass. Das letztere hat bekanntlich Scheibler auch im Rübenroh Zucker gefunden. Der dem Brenzcatechin ähnliche Körper wurde ausserdem in den Knollen von *Dahlia variabilis* und in *Aethalium septicum* gefunden; ein davon verschiedener Körper in den Wurzeln von *Daucus Carota*. — Die in

Bezug auf die erwähnten Körper nächstliegende Hypothese ist wohl die, dass sie Mittelglieder des Stoffwechselprocesses sind und zwar der regressiven Reihe angehörend, durch Spaltung von Eiweissstoffen direkt oder durch Synthese von Spaltungsprodukten derselben entstanden. Ferner liegt es nahe, einen Zusammenhang zwischen ihnen und den Funktionen der Athmung zu muthmaassen. Das Rhodogen spaltet und aktivirt vielleicht den Sauerstoff für die Oxydation der Kohlehydrate in derselben Weise, wie es Hoppe-Seyler für den atomistischen Wasserstoff annimmt.

Schotten.

**Ein Aetherpercolator zum Gebrauch in physiologischen oder pathologischen Laboratorien** von Donald Macphail (*Journ. anat. and physiol.* 15, 105). Verfasser beschreibt und bildet einen einfachen Aetherextraktionsapparat ab, welcher auch das Auskochen mit Aether gestattet.

Herter.

**Ueber die Dotterpigmente** von Richard Maly (*Sitzber. Akad. Wien* II, Mai 1881, p. 1126—1143). Aus der vom Verfasser gegebenen Literaturübersicht sei erwähnt, dass Chevreul und Gobley im Hünereidotter einen röthlichen und einen gelblichen Farbstoff angaben, ohne dieselben genauer zu charakterisiren; die neueren Autoren nahmen nur einen Farbstoff im Eidotter an, den Thudichum (*diese Berichte* II, 63) Lutein benannte. Der Dotterfarbstoff wurde von Staedeler und Holm (*Journ. pr. Chem.* 100, 141, 148; 1867) vom Bilirubin ausser durch sein Spectrum (ein Absorptionsstreif auf F, ein zweiter mitten zwischen F und G) durch folgende Merkmale unterschieden: 1) er wird durch Alkalien der Chloroformlösung nicht entzogen, 2) durch rauchende Salpetersäure erst gebläut, dann entfärbt, 3) durch concentrirte Schwefelsäure grün oder blau gefärbt. Er ist nach Capranica (*diese Berichte* XI, 153) mit dem Pigment der Oelkugeln der Retina identisch (vergl. Kühne, *Unters. a. d. physiol. Inst. Heidelberg* 1, 341; 1878). Maly untersuchte die farbstoffreichen rothen Eier von Seespinnen (*Maja Squinado*), welche wegen ihres geringen Fettgehaltes (Aetherextrakt der trockenen Eier 13.78 pCt.) ein geeignetes Material darstellen. Er wies darin neben dem gelben (Vitellolutein) ein rothes Pigment (Vitellorubin) nach. Das Vitellorubin ist unlöslich in Petroleumäther, wird durch Thierkohle den Lösungen entzogen und zeigt ein breites Absorptionsband, F bedeckend. Das Vitellolutein ist löslich in Petroleumäther und zeigt die beiden oben erwähnten Absorptionsstreifen. Aus dem Alkoholextrakt der trockenen Eier fällt gesättigtes warmes Barytwasser das Vitellorubin, welches nach Auswaschen des Niederschlages mit Alkohol und Eintragen desselben in verdünnte Salzsäure als krümelig weiche, kirschrothe Masse erhalten wird, mit Fettsäuren und etwas P-haltiger Substanz verunreinigt. Die Masse wird noch feucht mit gebrannter

Magnesia verrieben, das Gemenge mit kaltem Alkohol ausgesogen und dann mit Aether oder Chloroform digerirt, welche die Magnesiumverbindung des Vitellorubins in Lösung bringen; Zusatz von viel Alkohol fällt die Verbindung wieder aus, deren weitere Reinigung durch Behandeln mit Säure, Lösen in Aether und Schütteln mit Alkalien grosse Verluste herbeiführt. Eine zweite vom Verfasser p. 1139 mitgetheilte Reinigungsmethode (Kochen des Alkoholauszugs mit Natronlauge u. s. w.) ist mit noch grösseren Verlusten verbunden. — Das Vitellolutein wird aus der von der Vitellorubin-Baryt-Verbindung abfiltrirten Flüssigkeit durch öfteres Ausschütteln mit Petroleumäther annähernd rein erhalten, nachdem durch die ersten Portionen Petroleumäther, Fett und Cholesterin entfernt sind. — Jedes der beiden Pigmente, deutlicher Vitellorubin, zeigt obige Farbenreaktionen, beide sind frei von Eisen und auch frei von Stickstoff, was einen näheren Zusammenhang mit dem Blutroth ausschliesst, wie auch das reichliche Vorkommen in den Eiern Wirbelloser, welche kein Haemoglobin besitzen, gegen einen solchen Zusammenhang spricht. Krystallinisch wurden die Pigmente nicht erhalten, weshalb Maly ihre Identität mit dem Farbstoff der Corpora lutea, welchen Piccolo und Lieben (*Med. Centralbl.* 1869, 1) als Haemolutein bezeichneten, für zweifelhaft hält. Die Pigmente bleiben unter Einfluss von Licht und Luft.

Herter.

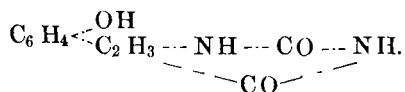
**Ueber Fettansatz im Thierkörper** von A. Lebedeff (*Centralbl. med. Wissensch.* 1882, 129—130; vorl. Mitth.) In Fortsetzung seiner Untersuchungen (*diese Berichte* XV, 535) unterwarf Lebedeff zwei Hunde einen Monat hindurch vollständiger Inanition; sie verloren dabei ca. 40 pCt. an Gewicht, und es ist anzunehmen, dass sie ihr Körperfett vollständig einbüssten. Nachdem dieselben nun drei Wochen lang neben fast fettfreiem Fleisch, der eine Leinöl, der andere Hammeltalg (Schmelzpunkt über 50°) erhalten hatten, wurden sie getödtet. Die Gewebe des ersteren enthielten grosse Mengen von flüssigem, bei 0° nicht erstarrendem Fett, ähnlich dem Leinöl, das Fett des anderen war fast identisch mit Hammeltalg (normales Hundefett, bei gewöhnlicher Temperatur halbflüssig, schmilzt noch Subbotin (*Zeitschr. f. Biologie* 6, 139) zwischen 30 und 42°). Das Nahrungsfett war demnach unverändert in das Fettgewebe abgelagert worden. Auch das Milchfett scheint Verfasser in direkter Beziehung zum Nahrungsfett zu stehen.

Herter.

**Beiträge zur Kenntniss der Bildung und Zersetzung des Tyrosins im Organismus** von H. Blendermann (*Zeitschr. physiol. Chem.* VI, 134). Tyrosin ist neben Leucin als constanter Bestandtheil des Urins bei acuter gelber Leberatrophie gefunden worden; viel seltener bei Phosphorvergiftung, obwohl es im letzteren Falle von sämmtlichen Beobachtern übereinstimmend in der Leber und anderen



Organen gefunden wurde. Verfasser hat in zwei Fällen von tödtlicher Phosphorvergiftung Tyrosin im Urin gefunden. Im zweiten Falle enthielt der Harn am 7., dem Todestage, 1.7 gr Tyrosin, während er noch am Tage vorher frei davon war. Gleichzeitig wurde Leucin constatirt und eine bedeutende Vermehrung der gepaarten Schwefelsäuren und der aromatischen Oxysäuren. Im Harn von 2 Hunden, welche während 20 resp. 17 Tagen zu der täglichen Nahrung einen Zusatz von 0.005 bis 0.5 gr Phosphor enthielten, wurde kein Tyrosin gefunden und keine Vermehrung der Phenole, dagegen gesteigerte Ausscheidung der aromatischen Oxysäuren. Bei einem Hunde, dem mit der Nahrung 10 g Tyrosin eingegeben wurden, zeigte sich eine vermehrte Ausscheidung der Oxysäuren; die Aetherschweifelsäuren und Phenole waren nicht vermehrt; Tyrosin konnte in Krystallen nicht aus dem Harn gewonnen werden; doch wurde derselbe nach Entfernung der Oxysäuren noch durch Millon'sches Reagens gefärbt. An sich selbst beobachtete der Verfasser nach Einnahme von je 5 g Tyrosin während dreier Tage Vermehrung der Phenolausscheidung. Die Aetherschweifelsäuren und Oxysäuren waren nicht vermehrt. Beim Kaninchen war der Erfolg mehr dem beim Hunde analog, d. h. geringe Vermehrung der Phenole, dagegen bedeutende Vermehrung der Oxysäuren, an einem Tage bis auf das 14fache (das Thier hatte binnen einer Woche 20 g Tyrosin bekommen). Die Oxysäuren bestanden im letzten Falle aus Hydroparacumarsäure, Oxyphenyllessigsäure und einer, in Wasser schwieriger löslichen Säure, Schmelzpunkt 162—164°, deren Analyse zu der Formel einer Oxyhydroparacumarsäure führte. Ausserdem fand sich in dem ätherischen Auszug eine in Wasser, Alkohol und Aether schwer lösliche, bei ca. 275° schmelzende Substanz, wahrscheinlich das Hydantoïn der Hydroparacumarsäure



Zu dieser Annahme führen sowohl die Analysen, als der Umstand, dass der Körper beim Erhitzen mit Barytwasser Tyrosin lieferte. Das Hydantoïn wäre aus dem Tyrosin durch Addition der Elemente der Cyansäure und Abscheidung von Wasser entstanden, ebenso wie nach der Beobachtung von Schiffer (*diese Berichte* XIV, 2596) im Organismus aus Sarkosin Methylhydantoïn entsteht. — Was den Nachweis des Tyrosins betrifft, so ist nur die Methode von Frerichs und Städeler (*Wiener med. Wochenschrift* 1850, No. 30) zuverlässig, nach welcher das Tyrosin im krystallinischen Zustand gewonnen wird. Eine Rothfärbung mit Millon'schem Reagens in dem von Phenolen und Oxysäuren durch Aetherextraction befreiten Harn beweist nicht die Anwesenheit von Tyrosin, da der normale menschliche Harn ausser den

genannten Substanzen noch andere enthält, welche gleichfalls beim Erwärmen mit Millon's Reagens Rothfärbung geben. Nach der Frerichs-Städeler'schen Methode konnte der Verfasser freilich Tyrosin nur dann wiederfinden, wenn er einem Liter Harn nicht weniger als 0.5 g davon zusetzte. In einer Anzahl pathologischer Urine (von Phtisis, Pneumonie, acutem Gelenkrheumatismus, Leberechinococcus, Lebercarcinom) fand der Verfasser weder Tyrosin noch Leucin. Die Mittheilungen von Anderson (*Brit. med. journ.* 1880, 381), wonach diese beiden Säuren bei den verschiedensten Krankheiten im Urin auftreten sollen, sind demnach mit Vorsicht aufzunehmen. Schotten.

**Ueber den Nachweis und die Darstellung von Phenolen und Oxyssäuren aus dem Harn** von E. Baumann (*Zeitschr. Physiol. Chem.* VI, 183). Die Abhandlung ist eine Zusammenstellung der grösstentheils schon früher an verschiedenen Stellen veröffentlichten Methoden. Die Phenole (Phenol, *o*- und *p*-Kresol) werden aus der angesäuerten Lösung destillirt, aus dem Destillat mittelst Bromwasser gefällt, der allmählich in Nadeln übergegangene Niederschlag nach 2 bis 3 tägigem Stehen abfiltrirt und als Tribromphenol bestimmt. In letzteres geht bekanntlich auch das zuerst ausfallende Tetrabromkresol mit der Zeit über (*diese Berichte* XII, 804). Man findet nach dieser Methode 87—92 pCt. des in der Lösung enthaltenen *p*-Kresols; der Rest bleibt in den Mutterlaugen gelöst. Hinsichtlich der Bestimmung des *p*-Kresols als *p*-kresolsulfosaures Barium vergl. *diese Berichte* XII, 706. Aus dem Gemenge der löslichen sulfosauren Bariumsalze kann durch Umwandlung in die Kaliumsalze und Verdunstenlassen der Lösung *p*-phenolsulfosaures Kalium gewonnen werden. Das *o*-Kresol wird durch Schmelzen des Phenolgemenges mit Kalihydrat als Salicylsäure nachgewiesen. Die Phenole des Pferdeharns bestehen nach Versuchen des Verfassers bis zu 85 pCt. aus Parakresol; auch in den Phenolen des menschlichen Harns ist nach Brieger (*diese Berichte* XIII, 1143), das Parakresol vorwiegend. Spuren von Phenol, z. B. in normalem Harn von Hunden und Hühnern, die mittelst Bromwasser nicht mehr nachweisbar sind, lassen sich durch Erwärmen des Destillats mit einigen Tropfen von Millon'schem Reagens erkennen. Zur Gewinnung von Brenzcatechin und Hydrochinon wird der Harn nach bekannter Methode verarbeitet. Er wird nach dem Ansäuern mit Salzsäure  $\frac{1}{2}$  Stunde erwärmt, nach dem Erkalten mit Aether extrahirt, der Auszug mittelst Natriumcarbonat von Säuren befreit und der nach dem Verdunsten des Aethers bleibende Rückstand mit kleinen Mengen einer gesättigten Lösung von Chlornatrium oder Natriumsulfat extrahirt. Aus den Salzlösungen werden die geringen Mengen flüchtiger Phenole abdestillirt und danach das Brenzcatechin und Hydrochinon mit Aether extrahirt. Aus der wässrigen Lösung eines Gemenges beider wird

das Brenzcatechin durch Bleiacetat gefällt. Geringe Mengen desselben lassen sich auch durch Extrahiren des trockenen Gemenges mit kaltem Benzol entfernen. Brenzcatechin ist im normalen menschlichen Harn stets in kleinen Mengen enthalten, etwas reichlicher im Pferdeharn; es fehlt ganz im Harn von mit Fleisch gefütterten Thieren. Hydrochinon ist im normalen menschlichen Harn noch nicht aufgefunden worden, sondern nur nach Eingabe von Phenol und phenolschwefelsauren Salzen (Baumann und Preusse, du Bois-Reymond, *Archiv* 1879, 245). Im normalen Pferdeharn ist das Vorhandensein von Hydrochinon nach Versuchen des Verfassers wahrscheinlich. Im Harn eines Hundes, der neben seinem gewöhnlichen Futter binnen 8 Tagen 104 g Benzol erhielt, fand der Verfasser neben Brenzcatechin 0.560 g reines Hydrochinon; ein zweiter Hund lieferte nach Fütterung mit gleichfalls 104 g Benzol 0.514 g Hydrochinon. Nencki und Giakosa (*Zeitschr. phys. Chem.* IV, 336) und Schmiedeberg (*Archiv f. exp. Path. u. Pharm.* XIV) konnten nach Benzolfütterung nur Brenzcatechin, aber kein Hydrochinon nachweisen. Schmiedeberg schloss hieraus, dass die Oxydation des Benzols im Organismus anders verlaufe, als die des Phenols oder der Phenolschwefelsäure. — Paroxyphenylessigsäure und Hydroparacumarsäure finden sich nach den Versuchen des Verfassers im normalen menschlichen Harn. Sie werden nach bekannter Methode durch Ausfällen mit basischem Bleiacetat rein gewonnen und zwar aus dem Filtrat der Lösung, welche mit neutralem Bleiacetat versetzt war, so lange noch ein Niederschlag entstand. Zur weiteren Reinigung werden sie nöthigenfalls mittelst kohlen-sauren Baryts in die Barytsalze übergeführt und von Neuem durch Säure ausgeschieden. Aus menschlichem Harn erhält man die Säuren leichter rein, als aus Pferde- oder Hundeharn. Eine scharfe Trennung beider Säuren existirt nicht; die Hydroparacumarsäure ist in Wasser und siedendem Benzol etwas leichter löslich, als die Paroxyphenylessigsäure. Eine Oxymandelsäure (Schmp. 162°) fanden Schultzen und Ries in mehreren Fällen von acuter Leberatrophie neben Tyrosin im Harn. Verfasser fand eine bei 167—168° schmelzende Oxysäure neben den anderen Oxysäuren und Tyrosin im Harn nach einer tödtlichen Phosphorvergiftung. Die Säure war in siedendem Benzol unlöslich (vergl. auch H. Blendermann, vorherg. Referat). Gallussäure findet sich zuweilen im Pferdeharn; sie wird schon durch neutrales Bleiacetat gefällt.

Schotten.

**Metalbumin und Paralbumin** von Olof Hammarsten (*Zeitschr. physiol. Chem.* VI, 194). Aus ungefärbten Ovarialflüssigkeiten wurde durch Verdünnen mit Wasser, Filtriren und Fällern mit Alkohol eine Substanz erhalten, welche alle Eigenschaften von Scherer's Metalbumin besass. (Verh. der *phys. med. Ges.* in Würzburg 1852 und 1864—65). Diese Substanz gab nach nochmaligem Lösen in Wasser,

Wiederausfällen mit Alkohol und Waschen mit Alkohol und Aether bei der Analyse folgende Zahlen, für aschefreie Substanz berechnet:

	C	H	N	S	Asche
Präp. I:	49.44	7.01	10.28	—	1.1
Präp. II:	50.05	6.84	10.27	1.25	1.4

Die Präparate erwiesen sich als frei von Eiweiss und von Eiweiss- oder Schleimpepton. Nach seiner Zusammensetzung sowohl, wie nach seinen Eigenschaften, steht das Metalbumin dem Mucin näher, als dem Eiweiss; auch dies giebt beim Kochen mit Säuren eine reducirende Substanz [eine Eigenschaft, die freilich nach den Untersuchungen von Landwehr (*diese Berichte* XIV, 2699) reinem Mucin aus Galle nicht zukommt]. Es unterscheidet sich aber von Mucin hauptsächlich durch die Nichtfällbarkeit mit Essigsäure und dadurch, dass es durch Alkohol auch nach längerer Zeit nicht verändert wird. Verfasser schlägt also für das Metalbumin den Namen Pseudomucin vor; er hält es für nicht unwahrscheinlich, dass das sogenannte Metalbumin nur ein verändertes und verflüssigtes Colloïd, verunreinigt durch wenig Eiweiss, sei. Das Paralbumin, zuerst von Scherer (*loc. cit.*) gleichfalls aus Ovarialflüssigkeit auf demselben Wege wie das Metalbumin dargestellt, hält der Verfasser nur für ein durch Serumglobulin resp. Serumalbumin stark verunreinigtes Metalbumin (Pseudomucin); denn es wird durch gründlicheres Reinigen dem letzteren ähnlicher und ferner lässt sich durch Mischen von Metalbumin mit den genannten Eiweissstoffen eine Substanz bereiten, die alle Eigenschaften des Paralbumins besitzt. Auch die Analyse von Paralbumin deutet auf ein solches Gemenge. Die Erkennung von Paralbumin läuft also auf einen Nachweis von Metalbumin hinaus. Die zu prüfende Flüssigkeit muss nach dem Kochen ein opalisirendes, weissliches Filtrat geben, aus welchem durch Behandlung mit verdünnten Mineralsäuren eine reducirende Substanz gewonnen werden kann: zwei Punkte, auf welche bereits Huppert aufmerksam gemacht hat. Nach diesem Verfahren hat Verfasser Paralbumin in allen von ihm untersuchten typischen Ovarialflüssigkeiten nachweisen können, niemals aber in gewöhnlichen Transsudaten. In den Fällen, wo es in den Ascitesflüssigkeiten nachweisbar war, fand sich auch eine Ovarialgeschwulst vor, welche einen Theil ihres Inhaltes in die Bauchhöhle ergossen hatte. Schotten.

**Zur Pathologie der Rachitis** von Adolf Baginsky (*Virchow's Arch.* 87, 301—318). Ausführliche Mittheilung der *diese Berichte* XIV, 2701 referirten Untersuchungen. Nachzutragen ist, dass Verfasser bei seinen Versuchshunden auch den Einfluss von Kalkentziehung und Milchsäurezufuhr auf die Zusammensetzung der Leber prüfte. Baginsky fand früher bei Rachitis sowie bei Verdauungsstörungen in den Fäces der Kinder mehr Kalk als normal, während der Harn

keine Veränderung in der Kalkausscheidung erkennen liess. Seemann (*Virchow's Arch.* 77, 299) erklärte die Rachitis durch Kalkarmuth, hervorgerufen durch Mangel an Salzsäure im Magensaft. Dagegen führt Baginsky an, dass auch neutrale Peptonlösung 1 : 150 Calciumphosphat bei Digestion auf dem Wasserbade zu lösen vermöge, eine Kalkaufnahme also auch bei mangeluder Salzsäure stattfinden könne; im Kalkmangel allein liege das wesentliche causale Moment der Rachitis nicht.

Herter.

**Ueber ein praktisches Desinfectionsverfahren mit Bromdampf und dessen sporentödtende Wirkung** von A. Wernich (*Centrabl. med. Wissensch.* 1882, 180—183). Wernich bediente sich eines von A. Frank angegebenen Verfahrens (Imprägnation von geformtem, sehr porösem Kieselguhr mit flüssigem Brom, welches an der Luft allmählich verdampft). Die in dem Versuchraume vertheilten Milzbrandsporen wurden unschädlich gemacht, wenn in demselben innerhalb 6 Stunden pro Kubikmeter 4 g Brom zur Verdampfung gebracht wurden. Die *Mittheilungen a. d. Kaiserl. Gesundheitsamte* S. 275 hielten die Bromdesinfection wegen der hohen Kosten für praktisch nicht verwerthbar; obiges Verfahren kostet 2 Pfennige pro Kubikmeter.

Herter.

**Untersuchungen über die Beziehungen der geistigen Thätigkeit zum Stoffwechsel** von Speck (*Arch. f. exper. Pathol.* 15, 81 bis 145). Verfasser bespricht in eingehender Weise die ausgedehnte Literatur, welche über obige und verwandte Fragen vorliegt; er vergleicht den Stoffwechsel der Muskeln mit dem der Nerven, über welchen noch wenig sichere Thatsachen bekannt sind. Die Untersuchungen über den Einfluss von Schlaf und Wachen auf die Ausscheidungen, welche Verfasser ausführlich resumirt, lassen den Einfluss der geistigen Ruhe nicht klar erkennen, weil im Schlaf nicht nur die Thätigkeit des Gehirns, sondern auch die der Muskeln und meist auch die der Verdauungsorgane ruht. Speck's Untersuchungen führten zu negativen Resultaten. Dreistündige geistige Arbeit vermehrte weder die Ausscheidung des Harnstoffs noch die der Phosphorsäure, welche häufig in direkte Beziehung zur Nerventhätigkeit gebracht wird. Die Versuche über Sauerstoffaufnahme und Kohlensäureausscheidung, welche 9—16 Minuten dauerten, hat Speck theils an sich selbst, theils an einer anderen Versuchsperson nach der in den *Sitzber. d. Ges. z. Beförd. d. ges. Naturw. z. Marburg*, Bd. 10, 1877 mitgetheilten Methode angestellt. Wurde der störende Einfluss der die gewählte geistige Arbeit (Lesen, Schreiben, Rechnen) begleitenden Muskelbewegungen ausgeschlossen, so zeigte sich keine deutliche Zunahme des Gesamtstoffwechsels bei geistiger Arbeit, wie aus folgenden aus Versuchen 15 und 18 (Ruhe) und Versuchen 16 und 17 (Arbeit) pro Minute berechneten Mittelzahlen hervorgeht:

	Eingeathmete Luft	Ausgeathmete Luft	Sauerstoff- Aufnahme	Kohlensäure- Ausscheidung	Zahl der Athemzüge	Tiefe der Athemzüge
Ruhe	6514	6474 Ccm	0.408 g	0.480 g	6.0	1106 Ccm
Arbeit	6557	6495 »	0.429 g	0.486 g	5.4	1214 »

Herter.

**Ueber die Störungen nach ausgedehnten Hautverbrennungen** von Catiano (*Virchow's Arch.* 87, 345—363). Catiano stellt die Hypothese auf, dass in der Haut vorhandenes ameisensaures Ammoniak bei der Verbrennung in Blausäure übergehe und diese oder die im Körper aus derselben wieder entstehende Ameisensäure die Störungen veranlasse; der chemische Nachweis dieser Substanzen wurde nicht versucht. (Vergl. *diese Berichte* XIV, 273, 2590).

Herter.

### Analytische Chemie.

**Kaliumpermanganat und Chromsäure als Absorptionsmittel für Stickoxyd** von C. Böhmer (*Zeitschr. anal. Chem.* 21, 212). Der Verfasser empfiehlt zur Absorption von Stickoxyd bei Sachse-Kormann'schen Methode der Bestimmung von Amidosäure an Stelle von Eisensulfatlösung oder Sauerstoff eine Lösung von Kaliumpermanganat<sup>1)</sup> oder Chromsäure zu verwenden. Benutzt man eine alkalische Lösung von übermangansaurem Kali, so dient dieselbe gleichzeitig zur Entfernung der Kohlensäure. Erwärmung wirkt fördernd und es ist möglich mehrere Dutzend Amidbestimmungen mit Hilfe dieser Absorptionsmittel an einem Tage auszuführen. Chromsäure in salpetersaurer Lösung leiste die besten Dienste, wenn die Kohlensäure nicht gleichzeitig entfernt werden soll.

Will.

**Ueber die Bestimmung von Salpetersäure und salpetriger Säure in Form von Ammoniak** von A. Guyard (*Compt. rend.* 94, 951). Verfasser giebt ein einfaches Verfahren, um Stickstoff in allen seinen Sauerstoffverbindungen als Ammoniak zu bestimmen. Das Verfahren beruht darauf, dass alle Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs durch Glühen mit Natronkalk bei Gegenwart von Grubengas in Ammoniak übergehen. Die Manipulationen sind dieselben wie bei der Stickstoffbestimmung nach Varrentrapp-Will. Man mischt 5 g trockenes Natriumacetat mit 45 g Natronkalk, bringt von der Mischung 10—15 g auf den Boden eines Verbrennungsrohrs, vermennt die zu

Pinner.

<sup>1)</sup> Ist auch schon von Lunge zu gleichem Zweck bei der Analyse der Kammerngase benutzt *Chem. Zeitz.* 1881, 916.

untersuchende Substanz mit dem Rest der Mischung, füllt die Röhre mit Natronkalk und führt die Zersetzung nach bekannter Methode aus.

**Verfahren zur Bestimmung des Ammoniaks durch Destillation** von O. Knublauch (*Zeitschr. anal. Chem.* 21, 161—165.) Die in dem Destillationskölbchen durch Kochen der Lösung des Ammoniaksalzes mit Kalilauge entwickelten Dämpfe werden durch ein doppelt gebogenes Rohr in einen Cylinder eingeführt, in dessen oberen verengten Theil das Verbindungsrohr mittelst eines Kautschukstopfens befestigt ist, während der untere Theil des Cylinders offen und an mehreren Stellen nach aussen aufgebaucht ist, um die austretenden Gasblasen zu vertheilen. Der Cylinder taucht mit dem unteren Rande in die in einem weiteren Cylinder befindliche Säure, welche mit etwas Rosolsäure versetzt ist, ein, und seine Stellung kann durch eine um seinen Hals befestigte Korkscheibe, welche auf dem Rand des weiteren Gefässes aufliegt, in seiner Stellung regulirt werden. Der ganze Absorptionsapparat kann in ein Kühlfäss eingestellt werden. Nach der Destillation wird die überschüssige Säure im Absorptionsgefässe selbst zurücktitrirt. Die Bestimmung erfordert 12—15 Minuten. Eine Zeichnung des Apparats findet sich im Original. Derselbe ist bei Fr. Müller in Bonn käuflich zu haben. Will.

**Ueber die Darstellung von Normalsäure** von O. Knublauch (*Zeitschr. anal. Chem.* 21, 165). Der Verfasser verwendet als Grundlage für die Bereitung von Normalsäuren das neutrale Ammonsulfat, das leicht rein zu erhalten ist, kein Krystallwasser enthält und bei 100° ohne Zersetzung getrocknet werden kann. 10 g des reinen bei 100° getrockneten und gewogenen Salzes werden in einem 500 ccm Kolben gelöst bis zur Marke aufgefüllt, und nun je 50 ccm in die etwas zu concentrirte Säure nach vorstehend beschriebenem Verfahren destillirt. Nach Rücktitrirung der Säure mit darauf eingestellter Natronlauge erfährt man die Anzahl der durch das Ammoniak des angewandten Ammonsulfat neutralisirten Kubikcentimeter und nach der Gleichung

$$132 : 1000 = \text{angew. Menge } (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 : X.$$

die Anzahl Kubikcentimeter, bis zu welcher die ersteren verdünnt werden müssen, damit die Säure normal werde. Will.

**Ueber die Ausdehnung der wichtigsten Titirflüssigkeiten durch die Wärme** von A. Schulze (*Zeitschr. anal. Chem.* 21, 167). Casa major (*Zeitschr. anal. Chem.* 19, 177) hat gezeigt, dass bei genauen volumetrischen Bestimmungen die Correctionen für die Ausdehnung der Flüssigkeiten durch die Wärme nicht vernachlässigt werden dürfen. Derselbe hat mit Rücksicht auf die grosse Verdünnung der bei der Massanalyse benutzten Lösungen die Benutzung der Ausdehnungstabellen des reinen Wassers empfohlen. Der Verfasser hat

nun untersucht, ob nicht schon diese verdünnten Titrirflüssigkeiten in ihren Volumänderungen merklich von denen des destillirten Wassers abwichen. Es wurden 16 der wichtigsten Lösungen geprüft. Die Resultate der Arbeit sind in einer Anzahl Tabellen zusammengestellt. Es zeigte sich, dass die betreffenden Flüssigkeiten trotz der grossen Verdünnung in Bezug auf die Ausdehnung durch die Wärme sich oft bemerkbar vom Wasser unterscheiden, wenn auch die Differenzen nicht so gross sind, dass bei maasanalytischen Bestimmungen durch Anwendung der für destillirtes Wasser berechneten Correktionen erhebliche Fehler entstehen würden.

Will.

**Apparat zum Auswaschen mit Wasser nicht mischbarer Flüssigkeiten** von M. Goldstein (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1882, (1) 152). Eine Flasche, die mit einem doppelt durchbohrten Korken versehen ist, wird zu  $\frac{1}{3}$  mit der auszuwaschenden Flüssigkeit, z. B. Petroleum, angefüllt. Durch den Kork geht ein bis zum Boden reichendes Rohr, das zum Abfluss des Waschwassers bestimmt ist, und ein zweites Rohr, das mit der Wasserleitung verbunden wird und dessen in die Flasche reichender Theil so gebogen ist, dass das durch ihn einfließende Wasser die innere Wand der Flasche unter einem schiefen Winkel trifft. Während des Auswaschens muss der gebogene Röhrentheil sich gerade inmitten des Petroleums befinden, denn dann wird beim Oeffnen des Wasserkrahnes letzteres in eine rotirende Bewegung versetzt und auf diese Weise ausgewaschen. Hat man eine Flüssigkeit auszuwaschen, die schwerer als Wasser ist, so braucht man nur das Ausflussrohr zu heben und das gebogene dagegen tiefer in die Flasche zu senken. Der Apparat wirkt automatisch.

Jawein.

**Bemerkungen zur Ermittlung des specifischen Gewichts fester und flüssiger Körper** von G. Brügelmann (*Zeitschr. anal. Chem.* 21, 178). Der Verfasser empfiehlt als eine schnell ausführbare und auch für wissenschaftliche Zwecke hinreichend genaue Resultate liefernde Methode der specifischen Gewichtsbestimmung ein schon von Phipson (*Dingl. p. Journ.* 166, 79) vorgeschlagenes Verfahren. Hiernach lässt man bei der Untersuchung flüssiger Substanzen nur ein möglichst grosses Volum derselben aus einem graduirten Messinstrument ausfließen und wägt dasselbe. Feste Körper werden gewogen und dann in die eine geeignete Flüssigkeit enthaltende Messbürette gebracht. Die Differenz im Flüssigkeitsstand vor und nach dem Einbringen giebt das Volum der abgewogenen Menge der Substanz. Es ist wichtig eine Flüssigkeit zu nehmen, welche die Körper vollständig benetzt. Bei Anwendung von 5—100 g von den leichtesten bis zu den schwersten Körpern aufsteigend, genügt das Abwägen auf einer für Centigramme empfindlichen Tarirwage.

Will.



**Notizen zur Phosphorsäurebestimmung** von C. Mohr (*Zeitschr. anal. Chem.* 21, 216). Die titrimetrische Bestimmung der phosphorsauren Ammoniakmagnesia mit Uranlösung nach Joulie, welcher den Niederschlag in verdünnter Salpetersäure zu lösen, mit Ammoniak zu übersättigen und wieder in verdünnter Essigsäure zu lösen empfiehlt, hat den Nachtheil, dass zu grosse Mengen neutraler Ammoniaksalze in Lösung kommen, welche die Endreaktion mit Ferrocyankalium verzögern. Ebenso wirken grössere Mengen neutraler Kalk- und Alkalisalze störend, weshalb der Verfasser für seine Uranlösung einen doppelten Titer einerseits für kalkarme Lösungen (Superphosphate, Mejillonesguano u. s. w.), andererseits für kalkreiche (Mergelphosphate) herstellt. So wurde z. B. der Titer für Superphosphate = 0.0041, für Mergelphosphat . 0.0039 gefunden. Wurde der Niederschlag von phosphorsaurer Ammonmagnesia filtrirt, das überschüssige Ammoniak abgedunstet, dann erst in Essigsäure gelöst und mit Uranlösung titrirt, so wurden genügend genaue Resultate erhalten. Das früher (*diese Berichte* XIII, 1036) mitgetheilte Verfahren, Phosphorsäure mittelst Uranlösung bei Gegenwart von Eisen zu bestimmen, wird etwas modificirt. Das Eisen soll schon vor der Ausfällung der Phosphorsäure mit Ferrocyankalium gefällt werden. Statt pulverisirten Ferrocyankaliums wird eine 5 pCt. Lösung desselben verwandt. Dieselbe wird aus einer kleinen Kugelpipette mit Glashahn tropfenweise zugesetzt. Man überzeugt sich durch eine Tüpfelreaktion mit Uranlösung, ob der Fällungspunkt erreicht ist.

will.

**Methode zur Entdeckung von Kupferoxydul neben Kupferoxyd und anderen Metalloxyden** von A. Orłowski (*Zeitschr. anal. Chem.* 21, 215). Die zu prüfende Flüssigkeit wird mit Salzsäure angesäuert, etwas reine Schwefelmilch zugesetzt und zum Kochen erhitzt. Bei Gegenwart von Kupferoxydul tritt Schwärzung ein. Hat man Lösungen, welche sich beim Kochen verändern, so wirft man in die saure Lösung ein Stück Schwefel und lässt sie 10—12 Stunden ruhig stehen. Sehr geringe Quantitäten Kupferoxydul geben sich durch oberflächliche Bräunung des Schwefels oder schwarze Flecken auf demselben kund.

will.

**Ueber die Bestimmung der im Werkkupfer enthaltenen fremden Elemente** von R. Fresenius (*Zeitschr. anal. Chem.* 21, 229). Der von W. Hampe (*Zeitschr. für Berg-, Hütten- und Salinenwesen* 27, 205 und *Zeitschr. anal. Chem.* 13, 176) mitgetheilte Gang zur Bestimmung der im Werkkupfer enthaltenen fremden Metalle, nach welchem das Kupfer elektrolytisch abgeschieden wird, kann nur in Laboratorien ausgeführt werden, in welchen solche elektrolytische Ausfällungen häufiger vorkommen, und die deshalb darauf eingerichtet sind. Der Verfasser beschreibt ausführlich eine Methode, welche unter

Vermeidung des kaum durchführbaren Auswaschens grosser Mengen von Schwefelkupfer und ohne Anwendung der Elektrolyse denselben Zweck erreichen lässt.

Will.

**Volumetrische Bestimmung von Kupfer und Blei** von P. Casamajor (*Chem. News* 45, 167). Die Metalle werden als weinsaure Salze mit Ueberschuss von Alkali in Lösung gebracht; in einer Porcellanschale nahe zum Sieden erhitzt und mit einer Lösung von Schwefelnatrium titirt. Durch starkes Rühren mit dem Glasstabe scheiden sich die Sulfide flockig ab und die Trübung, welche durch den einfallenden Tropfen am Rande der Flüssigkeit auftritt, zeigt an, ob noch weiterer Zusatz nöthig ist. 1 g Theil Kupfer in 30000 ccm Lösung giebt bei Zusatz eines Tropfens Schwefelnatrium noch deutliche braune Färbung. Von anderen Metallen wird das Blei als Sulphat, das Kupfer als Rhodanür getrennt und der Niederschlag wie beschrieben in Lösung gebracht und titirt.

Schertel.

**Verfahren zur Abscheidung kleiner Mengen von Nickel bei Anwesenheit von Kobalt** von A. Jorissen (*Zeitschr. anal. Chem.* 21, 208). Das Verfahren gründet sich auf die Thatsache, dass Nickeloxydhydrat sehr leicht, Kobaltoxydhydrat nur sehr schwer durch Cyankaliumlösung reducirt und gelöst wird. — Man fällt die Oxyhydrate mit Kalk und einer genügenden Menge Brom, setzt 1—2 ccm Cyankaliumlösung zu, schüttelt, filtrirt und verdampft das Filtrat nach Zusatz von Königswasser zur Trockne. Der Rückstand giebt die bekannten Nickelreaktionen. Bei Gegenwart von sehr viel Nickel und wenig Kobalt geht auch etwas von letzterem in die Cyankaliumlösung (s. a. *diese Berichte* XV, 259).

Will.

**Zwei neue Methoden zur Entdeckung des Cadmiums in Gegenwart von Kupfer beim systematischen Gange der qualitativen Analyse** von A. Orłowski (*Zeitschr. anal. Chem.* 21, 214).

1) Die vom Wismuthoxydhydrat abfiltrirte Lösung wird mit Salzsäure angesäuert, mit Zinnchlorür bis zur Entfärbung versetzt und mit Schwefelmilch zum Kochen erhitzt. Alles Kupfer wird als Kupfersulfür niedergeschlagen. Man filtrirt, fällt das Zinn mit überschüssigem Ammoniak und prüft das Filtrat mit Schwefelammonium auf Cadmium. — Die zweite Methode beruht auf dem schon früher von Vortmann (*diese Berichte* XIV, 546) zur Trennung von Kupfer und Cadmium empfohlenen Verhalten der Kupferlösungen gegen unterschwefligsaures Natron.

Will.

**Elektrolytische Bestimmung des Zinks in Mineralien** von A. Millot (*Bull. soc. chim.* 37, 339—341). 2.5 g des Minerals werden in 50 ccm Salzsäure gelöst, während des Siedens etwas Kaliumchlorat hinzugesetzt und etwa vorhandene Kieselsäure durch Eindampfen ab-

geschieden. Die Lösung wird alsdann verdünnt, mit 100 ccm Ammoniak und 5 ccm gesättigter Ammoniumcarbonatlösung zur Abscheidung des Bleis und Kalkes vermischt, auf  $\frac{1}{2}$  Liter gebracht und filtrirt. 100 ccm des Filtrates (= 0.5 g Substanz) erhalten einen Zusatz von 1 g Cyankalium (ein grösserer Zusatz verlangsamt die Abscheidung des Zinks, bei geringem Zusatz haftet der Niederschlag nicht) und werden dann elektrolysirt. Als positiven Pol benutzt man einen Platineylinder, der in einigen Millimetern Abstand den negativen Pol, einen Platinkegel umgiebt. Die Stromstärke soll gleich 2 Bunsen oder einer Clamond'schen Thermosäule von 150 Elementen sein. Bei einem Gehalt von 0.25 g Zink wird in der ersten Stunde 0.15, in der zweiten 0.075 g Metall ausgeschieden: vollständige Abscheidung ist nach 9 — 10 Stunden erreicht. Der Platinkegel wird mit dem (sehr fest haftenden) Niederschlag und alsdann nach Auflösung desselben in Salzsäure gewogen. — Etwa vorhandenes Kupfer findet sich im Zink: man muss die Elektrolyse in saurer Lösung (es fällt nur Kupfer) wiederholen. Cadmium findet sich ebenfalls im Zinkniederschlag: grössere Mengen muss man durch Schwefelwasserstoff entfernen. — Der Platinkegel überzieht sich in Folge der Elektrolyse des Chlorammoniums u. s. w. mit einer fest haftenden, schwarzen Schicht Platins, so dass er sein Gewicht ändert: dies wird durch Zusatz von 5 ccm gesättigter Natriumacetatlösung vermieden.

Gabriel.

**Zur Bestimmung des Kalis als Kaliumplatinchlorid** von R. Fresenius (*Zeitschr. anal. Chem.* 21, 234). Unter Berücksichtigung der über diesen Gegenstand von anderen mitgetheilten Erfahrungen, sowie gestützt auf eigens angestellte Analysen findet der Verfasser, dass bei Berechnung des Chlorkaliums aus dem bei 130° C. bis zu constantem Gewichte getrockneten Kaliumplatinchlorid das Verhältniss 100:30.56 zu Grunde zu legen ist und dass man bei Benutzung des Verhältnisses 100:30.685, welches sich aus den von Seubert ausgeführten Analysen des wasserfreien Kaliumplatinchlorids ergibt, oder desjenigen von 100:30.697, wie es sich aus dem von Seubert ermittelten Atomgewicht des Platins berechnet, den Chlorkaliumgehalt zu hoch finden würde.

Will.

**Ueber die Alkalität des einfach chromsauren Kalis und den eigentlichen Farbstoff des Lakmus** von M. Richter (*Zeitschr. anal. Chem.* 21, 204). Der Verfasser glaubt, dass das einfach chromsaure Kali, welches Curcuma bräunt und rothes Lakmuspapier bläut, dagegen Phenolphthaleinlösung unverändert lässt, nicht ursprünglich alkalisch reagirt, sondern erst in Folge einer Oxydationswirkung, und dass hierbei entweder Alkali frei wird und auf die Reagenspapiere wirkt, oder dass der neue Farbstoff, z. B. der blaue Farbstoff des Lakmus ein Oxydationsprodukt des rothen ist.

Will.

**Neue titrimetrische Bestimmung des zweifach chromsauren Kalis und Verwendung desselben als Titrsubstanz für Aetzalkalien** von M. Richter (*Zeitschr. anal. Chem.* 21, 205). Die Chromsäure im zweifach chromsauren Kali lässt sich unter Anwendung von Phenolphthalein als Indicator mit gutem Resultat titrieren. Combinirt man diese Methode mit der Titrirung der einfach chromsauren Salze mittelst salpetersaurem Silber und Chlornatrium (*Chem. Zeitg.* 5, 851), so kann man zweifach und einfach chromsaures Kali neben einander bestimmen. Umgekehrt lässt sich auch das zweifach chromsaure Kali als Titrsubstanz für Kalilauge, Natronlauge und Ammoniak in Anwendung bringen. Die Resultate siehe im Original. will.

**Neues Reagens auf salpetrige Säure** von A. Jorissen (*Zeitschr. anal. Chem.* 21, 210). Als Reagens dient eine Lösung von 0.1 g Fuchsin in 100 ccm Eisessig, welche mit salpetriger Säure versetzt violett, dann blau, grün und zuletzt gelb wird. Nitrate geben diese Reaktion nicht. Mineralsäuren erzeugen eine gelbe Färbung, welche auf Zusatz von Wasser wieder in die Fuchsinfarbe übergeht. will.

**Zur Glycerinbestimmung in Süßweinen** von E. Borgmann (*Zeitschr. anal. Chem.* 21, 239). Für Glycerinbestimmung in zuckerhaltigen Weinen, bei welchen die Reichardt'sche, von Neubauer und dem Verfasser verbesserte Methode (*Zeitschr. anal. Chem.* 17, 442) im Stiche lässt, verfährt man am besten folgendermaassen: 100 ccm Wein werden mit etwas Quarzsand zur Trockne verdampft, der Rückstand mit absolutem Alkohol ausgezogen und zu den vereinigten Auszügen auf 1 Theil Alkohol  $1\frac{1}{2}$  Theile Aether zugesetzt. Der Zucker setzt sich am Boden ab, die abgossene Lösung, welche das Glycerin enthält, wird destillirt und mit dem dabei bleibenden Rückstand wie mit einem eingedampften, nicht zuckerhaltigen Weine nach der früher beschriebenen Methode verfahren. will.

**Ueber die Sicherheit der Berthelot-Fleurieu'schen Methode zur Bestimmung des Weinstein's und der Weinsäure** von C. Amthor (*Zeitschr. anal. Chem.* 15, 195). Nach dieser Methode (*Compt. rend.* 57, 394) wurde der Weinstein bestimmt, indem 10 ccm des Weines mit 50 ccm Aetheralkohol gefällt wurden, der gefällte Weinstein in heissem Wasser gelöst und mit Barytwasser titirt wurde; die Weinsäure, indem 50 ccm Wein abgemessen und 10 ccm davon mit Kalihydrat gesättigt wurden. Von den wieder vereinigten Flüssigkeiten wurden dann 10 ccm abgemessen und nach dem Versetzen mit Aetheralkohol wie oben verfahren. In einer Tabelle beigefügte Analysen von Rothweinen zeigen, dass die Menge des Gesamtweinstein's hiernach immer geringer gefunden wurde, als die des ursprünglichen Weinstein's. Nach dem Verfasser erklärt sich dieses aus der Gegenwart von saurem schwefelsauren Kali. will.

**Beiträge zur Weinanalyse** von J. Nessler und M. Barth (*Zeitschr. anal. Chem.* 21, 198). In einer Anzahl Tabellen ist eine Zusammenstellung der von den Verfassern im Laufe der 2 letzten Jahre in Bezug auf Extrakt- und Säuregehalt untersuchten Weine als Belege für die in der früheren Arbeit (*diese Berichte* XV, 959) mitgetheilten Ansichten über die Zusammensetzung reiner Naturweine gegeben.

Will.

**Ueber einige Weine des Jahrgangs 1879. Ein Beitrag zur Weinanalyse** von F. Musculus und C. Amthor. In einer Tabelle sind Analysen einer Reihe aus nicht ganz reifen Trauben bereiteter Weine zusammengestellt, woraus sich als Characteristicum solcher Weine ungewöhnlich hoher Extraktsäureasche- und Phosphorsäuregehalt ergibt. Während Dietzsch und andere den Normalphosphorsäuregehalt der Weissweine zu 0.1500—0.1800 g im Liter angeben, zeigen die Analysen der Verfasser, dass auch ein bedeutend höherer Gehalt (0.72) noch nicht auf künstlichen Zusatz phosphorsaurer Salze schliessen lässt.

Will.

**Ueber die hygienische Bedeutung des Trinkwassers und rationelle Principien für dessen Untersuchung und Beurtheilung** von M. Barth (*Separatabdr. aus Schrift. d. naturforsch. Ges. Danzig* V, 19 Seiten). Der Verfasser beklagt die Unsicherheit, welche bei der Beurtheilung von analysirten Wässern aus der Benutzung der sogenannten Grenzwerte entspringt, weist auf die Nothwendigkeit der Combination von mikroskopischer und chemischer Untersuchung hin und stellt schliesslich 8 Thesen auf, deren Inhalt ungefähr folgender ist: Das Trinkwasser kann unter geeigneten localen Verhältnissen zum Transportmittel von Krankheitskeimen werden, indem es aus verjauchtem Boden stickstoffhaltige (organische) Bestandtheile aufnimmt, welche es in Verbindung mit den vorhandenen Salzen zur Nährlösung für Mikroorganismen machen. Ebenso wie stickstoffhaltige organische Substanz wirkt stickstofffreie bei Gegenwart anorganischer Stickstoffverbindungen. Man kann daher Wässer, welche reich an Nitraten, aber arm an organischer Substanz, sowie solche, welche stickstoffhaltige Substanzen bei merkbarer Oxydirbarkeit nicht enthalten, nur bedingungsweise zum Gebrauch zulassen. Sie bedürfen vielmehr fortgesetzter Controle. Jedenfalls darf ein solches nicht unbedingt zu verwerfendes Wasser nach achttägigem Stehen keine Fäulnisorganismen enthalten. — Ein einigermaßen erschöpfendes Referat lässt die Abhandlung nicht wohl zu.

Mylus.

**Der Nachweis des Zuckers im Harn mittelst Kupferoxyd und alkalischer Seignettesalzlösung** von W. Müller (*Pflüger's Arch.* 27, 107—126). Als empfindlichste und sicherste Zuckerprobe empfiehlt Verfasser folgende Modifikation der Fehling'schen: 5 cem Harn werden im Reagenzglas aufgekocht, gleichzeitig geschieht dasselbe

mit einer Mischung von 1 bis 3 bis höchstens 4.5 ccm (je nach dem Kupferlösungsvermögen des Harns) Kupfersulfatlösung (2.5 pCt.) und 2.5 ccm alkalischer Seignettesalzlösung (100 g in 1000 ccm Normalkali- oder Natronlauge); nach 20—25 Sekunden werden beide Flüssigkeiten zusammengeworfen. Die eintretende Ausscheidung des Kupferoxyduls weist bis 0.025 pCt. Traubenzucker im Harn nach (in reinen Zuckerlösungen bis 0.0075—0.005 pCt.); bei Milchzucker (0.05—0.075 pCt.) ist die Ausscheidung erst nach 10—15 Minuten deutlich. Normale Harne zeigen nicht selten 0.025 bis 0.05 pCt. Traubenzucker (das heisst gährungsfähige reducirende Substanz; allerdings fand H. J. Vetlesen nach Einnahme von Terpentin eine gährungsfähige reducirende Substanz im Harn, welche nach Verfasser nicht als Traubenzucker zu betrachten ist). Sehr selten zeigt obige Probe eine reducirende Substanz an, welche nicht vergäht, was bei der Trommer'schen und der Bismuthprobe häufig der Fall ist.

Herter.

**Ueber das Verhalten des entfärbten Harns zu Kupferoxyd und Alkali und den Nachweis von Zucker in demselben von** Worm Müller (*Pflüger's Arch.* 27, 127—139). Bei der Entfärbung des Harns mittelst Thierkohle (ohne Erwärmung) wird fast die ganze Harnsäure von der Kohle zurückgehalten, neben geringen Mengen von Zucker (Seegen, l. c. 5, 375; 1872). Der entfärbte zuckerfreie Harn besitzt noch den grössten Theil seines Reduktionsvermögens, von welchem nach Vetlesen's Bestimmungen (vermittelt Knapp'scher Flüssigkeit) kaum mehr als ein Viertel der Harnsäure, ein geringer Theil dem Kreatinin, der grösste Theil unbekanntem Stoffen zugeschrieben werden muss. Die Zuckerprobe ist im entfärbten Harn allerdings deutlicher aber nicht empfindlicher (gegen Maly, *Sitzb. Akad. Wien, math. naturw. Classe* 63, 484; 1871 und Seegen, l. c.). Zu den Stoffen, welche die Ausscheidung des Kupferoxyduls verhindern, gehört der Harnstoff nicht. Seegen's Vorschlag, die abfiltrirte Kohle mit Wasser auszuwaschen und das Waschwasser zur Prüfung auf Zucker zu verwenden, ist nach Verfasser nicht rathsam.

Herter.

**Aloereaktionen von W. Lenz** (*Zeitschr. anal. Chem.* 21, 220—228). Das Aloëtin, auf dessen verschiedenen Reaktionen von Dragendorff (Ermittelung der Gifte 2. Auflage 144, s. a. *diese Berichte* XIV, 690) und später in etwas modificirter Weise von Bornträger (*diese Berichte* XIII, 1040) der Nachweis von Aloë gestützt wurde, ist wie es scheint identisch mit Chrysophansäure. Es ist klar, dass eine im Pflanzenreich so verbreitete Substanz nicht charakteristisch für Aloë sein kann, zumal nicht jede Aloësorte dieselbe enthält. Es bleibt hiernach für den Nachweis dieser Substanz nur noch das neuere Dragendorff'sche Verfahren (*Zeitschr. anal. Chem.* 21, 137). wonach die frühere Methode in der Art modificirt wird, dass man bei der Vorbereitung des Bieres

nur mit neutralem Bleiacetat behandelt und später mit Amylalkohol ausschüttelt. Nach Verdunstung der Amylalkoholausschüttelung muss ein Rückstand bleiben, welcher den charakteristischen Aloëgeschmack zeigt, mit Brombromkalium, basischem Bleiacetat und salpetersaurem Quecksilberoxydul Niederschläge liefert, alkalische Kupferlösung oder Goldlösung beim Erwärmen reducirt. Gerbsäure muss ihn gleichfalls fällen und im Ueberschuss zugesetzt den Niederschlag theilweise lösen. Kocht man einen Theil des Rückstandes mit concentrirter Salpetersäure, welche im Dampfbad später wieder verjagt wird, so bleibt eine Masse, welche mit Kalilauge und Cyankalium erwärmt blutrothe Farbe annimmt. — Nach diesem Verfahren wird Aloë sicher in geringen Mengen (noch unter 0.5 g) nachgewiesen. Tinkturen von *Cortex frangulae*, *Folia Sennae*, *Radic Rhei*, *Baccae Spiniae cervinae* zeigen die angeführten Reaktionen nicht. Die Unterschiede, welche Wiesner (Rohstoffe des Pflanzenreichs, Leipzig 1873) und Klunge (*Schweizer Wochenschrift für Pharm.* 18, 170) zwischen *Aloë lucida* und *Aloë hepatica* machen und die Angaben des letzteren über die Verschiedenheit des Verhaltens der wässrigen Lösungen beider Aloëformen beim Ausschütteln mit Benzol scheinen keine allgemeine Giltigkeit zu haben.

Will.

**Ueber eine zur Unterscheidung von Baumwollöl und Olivenöl geeignete Reaktion** von M. Zecchini (*Gazz. chim.* 1882, 61—62). Statt der rauchenden rothen Salpetersäure von 1.45 spec. Gew. empfiehlt der Verfasser zur Unterscheidung von Baumwollöl und Olivenöl farblose Salpetersäure von 1.4 Volumengewicht. 10 ccm derselben sind mit 4 ccm Oel durchzuschütteln und der Ruhe überlassen. Das Oel erscheint dann braun gefärbt, wenn es Baumwollöl enthält, während Olivenöl sich nicht dunkler färbt.

Mylius.

**Ueber die chemische Zusammensetzung einiger russischer Käse** von A. Kalantarow (*J. d. russ. phys.-chem. Ges.* 1882 [1], 155). Die Analysen der nach der schweizerischen Methode bereiteten Käse sind nach der Methode von Al. Müller (*Zeitschrift für anal. Chem.* XII) ausgeführt worden.

No. der Käse:	I.	II.	III.	IV.	V.	
Wasser . . . . .	29.8	32.51	35.44	34.68	31.26	
Fett . . . . .	37.2	29.68	28.97	32.53	32.94	
Eiweissstoffe . . . . .	20.57	26.16	28.81	24.15	24.54	
Asche . . . . .	5.96	7.44	6.21	4.92	4.36	
Stickstofffreie Stoffe und Verlust	6.74	4.21	0.57	3.72	6.90	
Procentmenge des						
Na Cl	im Käse . .	2.41	4.78	3.09	1.63	1.45
	(in der Asche	42.35	64.25	49.76	33.13	33.26

Jawein.