

Referate.

Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

Ueber die Bildungswärme der Glycolate von D. Tommasi
(*Compt. rend.* 96, 789).

Horstmann.

Ueber die Bildungswärme der Glycolate von de Forcrand
(*Compt. rend.* 96, 838). De Forcrand verwahrt sich gegen die Behauptung von Tommasi, dass man die Bildungswärmen der von ersterem untersuchten Glycolate (vergl. *diese Berichte* XVI, 948) nach bekannten Gesetzmässigkeiten (vergl. *diese Berichte* XV, 2355) hätte *a priori* berechnen können, so genau als die der Calorimeter sie zu bestimmen gestattet.

Horstmann.

Einwirkung des Schwefels auf die Oxyde von E. Filhol und Senderens (*Compt. rend.* 96, 839). Die Verfasser sind beschäftigt die Einwirkung des Schwefels auf Oxyde zu studiren mit Rücksicht auf den Wärmewerth der beobachteten Umsetzungen. Die gegenwärtige Notiz bezieht sich auf die Natriumverbindungen. Es wird berechnet, dass die Umsetzung von Natriumoxyd mit überschüssigem Schwefel, durch welche Polysulfid und Natriumthiosulfat entsteht, eine beträchtliche Wärmemenge entwickeln müsse, als die Umsetzung zwischen den festen Körpern vor sich ginge, aber nur eine entsprechend kleine Wärmemenge in verdünnt wässriger Lösung. Dem entsprechend vollzieht sich die Reaktion beim Zusammenreiben der trockenen Substanzen fast augenblicklich, während sie in wässriger Lösung um so langsamer vor sich geht, je schwächer die Concentration ist.

Horstmann.

Die Frage über die Sättigungscapacität der Grundstoffe, insbesondere des Schwefels von C. W. Blomstrand (*Journ. pr. Chem.*, N. F. 27, 161—199). Wird eine Lösung von Platinchlorür mit 2 Theilen Aethylsulfid geschüttelt, so scheidet sich das Chlorid des Platosäthylsulfins, $\text{Pt}(\text{S}_2\text{C}_8\text{H}_{20})\text{Cl}_2$, aus. Das Chlorid, wie das Bromid und Jodid, sind in Wasser fast unlöslich, ziemlich leicht löslich in Alkohol, schwieriger in Aether, leicht in Schwefelkohlenstoff

und Chloroform. Das Sulfat $\text{Pt}(\text{S}_2\text{C}_8\text{H}_{20})\text{SO}_4 + 7 \text{ aq.}$ ist in Wasser leicht löslich. Nitrat und Phosphat sind nicht krystallinisch. Das Nitrit ist krystallisirt und in Wasser schwer löslich. Die Haloïdsalze sind zum Theil unzersetzt flüchtig. Die freie Base ist in Wasser leicht löslich und ertheilt demselben alkalische Reaction. Die Haloïdsalze addiren 1 Molekül Brom oder Chlor, indem das bivalente Platosum in das tetravalente Platinicum übergeführt wird. Wird das Chlorür, in Wasser suspendirt, mit noch 2 Molekülen Aethylsulfid behandelt, so entsteht zuerst eine schmierige Masse und nach 24stündigem Stehen eine wässrige Lösung, auf der Aethylsulfid obenauf schwimmt. Aus der wässrigen Lösung scheidet sich allmählich ein neues Chlorür in dünnen Tafeln aus, welches blassgelb ist und bei 106° schmilzt, während das zuerst erwähnte hochgelbe bei 81° schmelzende Prismen bildet. Verfasser nimmt an, dass zuerst die Verbindung $\text{Pt}\left\{\begin{array}{l} \text{SAe}_2 \cdot \text{SAe}_2 \cdot \text{Cl} \\ \text{Cl} \end{array}\right.$ entsteht, zu welcher 2 Moleküle Schwefeläthyl hinzutreten und in der Weise wieder austreten, dass ein Chlorür von der Zusammensetzung $\text{Pt}\left\{\begin{array}{l} \text{SAe}_2 \cdot \text{Cl} \\ \text{SAe}_2 \cdot \text{Cl} \end{array}\right.$ übrig bleibt. Derselbe Verlauf der Reaction wird für Peyrone und für Reiset's Platinammonverbindungen angenommen. Um seine Annahme zu beweisen, hat der Verfasser zu dem zuerst gebildeten Chlorür statt Aethylsulfid Methylsulfid und Propylsulfid hinzugefügt und nach dem Wiederaustritt von Alkylsulfiden Chlorüre erhalten mit verschiedenen Alkoholradikalen. — Amylsulfid und Methylsulfid bilden mit Platinchlorür Verbindungen von der Formel $\text{Pt}\left\{\begin{array}{l} \text{SR} \\ \text{SR} \end{array}\right.$, in denen der Schwefel nur zweiwerthig auftritt. Die oben mitgetheilten Verbindungen zeigen aber zur Genüge, dass der Schwefel vierwerthig ist. Wegen der Reflexionen über die Werthigkeit der Elemente überhaupt vergleiche das Original.

Schotten.

Ueber Chlorhydrat von E. Maumené (*Chem. News* 47, 145). Faraday's Chlorhydrat enthält nach dem Verfasser 12 Moleküle Wasser auf 1 Molekül Chlor. Erwärmt man das Chlorhydrat in geschlossener zweiseitiger Röhre, so bilden sich über dem flüssigen Chlor bisweilen stärker gefärbte Krystalle, welche 4 Moleküle Wasser besitzen. Beide Hydrate können sich nach gleichen Gewichten wieder zu einer neuen krystallinischen Verbindung vereinigen.

Schertel.

Darstellung von Schwefelwasserstoff mittelst Leuchtgas von J. Taylor (*Chem. News* 47, 145). Schwefelwasserstoffgas von genügender Reinheit wird gewonnen, wenn Leuchtgas, welches gewöhnlich 40—50 pCt. Wasserstoffgas enthält, in kochenden Schwefel, der sich in einer aufwärts gerichteten Retorte befindet, eingeleitet wird. Die Kohlenwasserstoffe bleiben unverändert.

Schertel.

Ueber das Verhalten von feuchtem Phosphor und Luft gegen Kohlenoxyd von Ira Remsen und E. H. Reiser (*Americ. Chem. Journ.* 4, 454—458). Leeds (*diese Berichte* XII, 1836) und Baumann (*diese Berichte* XIV, 2706) haben die Oxydation des Kohlenoxyds durch feuchten Phosphor und Luft beschrieben, und daraus die Entstehung von aktivem Sauerstoff gefolgert. Die Verfasser haben bei Wiederholung dieser Versuche den Apparat dergestalt angeordnet, dass alle Kautschukverbindungen vermieden und die Korkstöpsel durch eine Quecksilberschicht vor Berührung mit den Gasen geschützt waren. Bevor das Gasgemenge in Barytwasser eingeleitet wurde, wurde es mittelst Filtration durch frisch geglühten Asbest von etwa beigemengten Phosphorverbindungen befreit. Unter diesen Umständen konnte niemals das Auftreten von Kohlensäure beobachtet werden. Schertel.

Weisser Phosphor von Ira Remsen und E. H. Reiser (*Americ. Chem. Journ.* 4, 459). Wird Phosphor im Wasserstoffstrome in eine Vorlage destillirt, welche Wasser und zerstoßenes Eis enthält, so condensirt sich derselbe als schneeweisse auf dem Wasser schwimmende Schicht. Am besten gelingt die Darstellung, wenn die Destillation so verlangsamt wird, dass die Dämpfe beim Austritte aus dem etwas nach oben gerichteten und bis etwa in die Mitte der Vorlage reichenden Retortenhalse nicht mehr als Flüssigkeit heruntertropfen. Der weisse Phosphor ist leicht und plastisch; er schmilzt bei der gleichen Temperatur wie gewöhnlicher Phosphor und verwandelt sich dabei in diesen. In Schwefelkohlenstoff löst er sich leicht, gegen Licht ist er weniger empfindlich als gewöhnlicher Phosphor. Man hat sonach nicht eine neue allotropische Modifikation, sondern, wie die Verfasser selbst sagen, eine Erscheinungsform vor sich, welche zum gewöhnlichen Phosphor sich verhält wie Schwefelblumen zum Stängenschwefel. Schertel.

Ueber die Einwirkung verschiedener Kieselsäurearten auf Kalkwasser von E. Landrin (*Compt. rend.* 96, 841). Verfasser hat vor kurzer Zeit angegeben, dass die aus Alkalisilicat gefällte und nach völligem Auswaschen in Säuren unlösliche Kieselsäure, welche er hydraulische Kieselsäure nennt, dem Kalkwasser allmählich Kalk entzieht. Er hat jetzt verschiedene Kieselsäurearten: die gelatinöse Kieselsäure, die lösliche Kieselsäure von Graham und die bei der Darstellung von Kieselflusssäure sich abscheidende Kieselsäure auf ihr Verhalten gegen Kalkwasser untersucht und gefunden, dass sämtliche Modifikationen nach und nach so viel Kalk aufnehmen, dass das Silicat $3\text{SiO}_2 \cdot 4\text{CaO}$ sich bildet. Eigenthümlich ist es, dass auch die lösliche Kieselsäure erst innerhalb mehrerer Tage aus dem Kalkwasser das Maximum an Kalk aufnimmt. Pinner.

Ueber das neutrale Aluminiumsulfat von P. Marguerite Dalacharlonny (*Compt. rend.* 96, 844). Verfasser hat nachgewiesen, dass das Aluminiumsulfat $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ nicht, wie in den Lehrbüchern angegeben ist, $18\text{H}_2\text{O}$, sondern $16\text{H}_2\text{O}$ enthält, dass es nicht hygroskopisch ist, sondern verwittert, und dass es in flachen, orthorhombischen Prismen krystallisirt. Dieselbe Zusammensetzung besitzt auch das natürlich vorkommende von Boussingault am Rio Saldana aufgefundene Aluminiumsulfat. Wenn dagegen das Aluminiumsulfat nicht rein ist, etwas Eisenoxydsulfat enthält, dann ist es hygroskopisch und enthält meist noch etwas mehr als $18\text{H}_2\text{O}$.

Pinner.

Untersuchungen über die krystallisirten Phosphate von Hautefenille und Margottet (*Compt. rend.* 96, 849). Verfasser haben durch Auflösen der gefälltten Phosphate des Eisenoxyds, Chromoxyds und Uranoxyds in schmelzender Metaphosphorsäure, endlich des Aluminiumoxyds in schmelzender Metaphosphorsäure, der, um die Schmelztemperatur zu erniedrigen, etwas Silberphosphat hinzugesetzt worden war, die Metaphosphate dieser Metalloxyde in krystallisirtem Zustande gewonnen. Dieselben besitzen die Zusammensetzung $\text{R}''(\text{PO}_3)_3$. Das Aluminiumsalz bildet durchsichtige, farblose, reguläre Krystalle (Combinationen von Würfel, Octaëder und Triakisoctaëder), die übrigen Salze sind orthorhombisch und zwar das Eisensalz blassgrüngelb, das Chromsalz gelblich grün und das Uransalz smaragdgrün. Alle vier Salze sind isomorph und krystallisiren in beliebigem Verhältniss zusammen. Wenn das Aluminium in solchen Gemischen vorherrscht, dann entstehen Prismen, an denen Tetraëderflächen sich befinden. Diese hemiedrischen Flächen verschwinden, wenn das Aluminium nur schwach vertreten ist. Immerhin aber besitzen, auch wenn das Aluminium vorherrscht, die Krystalle Eisenwirkung auf polarisirtes Licht.

Pinner.

Ueber die Darstellung von Ceroxyd von H. Debray (*Compt. rend.* 96, 828). Man rührt 500 g fein gepulverten Cerit mit 500 g Wasser zusammen, setzt unter starkem Umrühren 375 g concentrirte Schwefelsäure hinzu, dampft die heiss gewordene Masse bis zur Entwicklung von Schwefelsäuredämpfen ab, indem man durch ununterbrochenes Rühren ein Anbacken am Boden des Porzellantiegels verhindert, und schüttet die erkaltete Masse allmählich in 5—6 L Eiswasser. In die von der Kieselsäure abfiltrirte Lösung leitet man Schwefelwasserstoff, um Kupfer, Wismuth, Molybdän u. s. w. zu entfernen und fällt aus dem Filtrat die Cermetalle durch concentrirte Oxalsäurelösung. Die gefälltten Oxalate werden alsdann durch heisse Salpetersäure in die Nitate übergeführt, diese mit 8—10 Theilen Salpeter im Porzellantiegel zusammengeschmolzen und mehrere Stunden lang, so lange salpetrige Dämpfe sich entwickeln, bei $300\text{—}350^\circ$ im

geschmolzenen Zustande erhalten. Dadurch wird das Cernitrat zersetzt, während die Nitrate von Didym und Lanthan kaum verändert werden. Die erkaltete Masse wird in Wasser gelöst und mit schwacher Salpetersäure gewaschen, um etwa entstandenes basisches Didymnitrat zu lösen. Zur völligen Reinigung wird das Ceroyd wieder in Nitrat übergeführt, indem man es mit Schwefelsäure, die mit ihrem gleichen Volumen Wasser verdünnt ist, behandelt, in Wasser aufnimmt, durch schweflige Säure das Ceroydsulfat in Ceroydulsulfat verwandelt, mit Oxalsäure fällt und das Oxalat mit Salpetersäure behandelt. Das so gewonnene Nitrat wird nun mit 8—10 Theilen Salpeter geschmolzen und die erkaltete Masse in Wasser gelöst und mit Wasser gewaschen. Das jetzt zurückbleibende Ceroyd ist rein. Die erste Lösung, welche die Nitrate von Lanthan und Didym neben vielem Salpeter enthält, wird verdampft und bei 350° geschmolzen, um die letzten Spuren von Cersalz zu zersetzen, so dass nach dem Erkalten und Lösen in Wasser ein vollkommen cerfreies Gemisch von Lanthan- und Didym-salz resultirt.

Pinner.

Das Molekulargewicht des basischen Eisensulfates von Spencer Umfreville Pickering (*Chem. Soc.* 1883, 125—185). Um zu entscheiden, ob dem basischen Eisenoxyde die Formel $2\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{SO}_3$ oder $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3, 5\text{Fe}_2\text{O}_3$ (siehe *diese Berichte* XIV, 511) zukomme, untersuchte der Verfasser die Hydrate des basischen Salzes, welche sich bei gewöhnlicher Temperatur durch Wasseraufnahme aus feuchter Luft sowie durch Verweilen der Hydrate in trockenem Luftströme bei Temperaturen bis 100° bilden, wobei er von der Voraussetzung ausging, dass nur Verbindungen nach constanten Verhältnissen entstehen. (Siehe C. E. Cross, *Jahresber.* 1879, 179.) Es wurden 14 verschiedene Hydrate erhalten, von welchen nur 4 durch die einfachere Formel $2\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{SO}_3, x\text{H}_2\text{O}$ ausgedrückt werden können, während die 10 übrigen zur Annahme der Formel $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3, 5\text{Fe}_2\text{O}_3, y\text{H}_2\text{O}$ nöthigen. Verfasser hält somit die durch letztere Formel angegebene Molekulargröße für erwiesen. Das niedrigste der Hydrate war $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3, 5\text{Fe}_2\text{O}_3, 8\text{H}_2\text{O}$ — bei 100° noch beständig — das höchste $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3, 5\text{Fe}_2\text{O}_3, 40\text{H}_2\text{O}$.

Schertel.

Mittheilungen über Eisenoxydulhydrat und sein Verhalten gegen Schwefelwasserstoff von Lewes T. Wright (*Chem. Soc.* 1883, 156—163). Bei Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf das Hydrat $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ entsteht sowohl Einfachschwefeleisen und Schwefel als auch das Sulfid Fe_2S_3 ; letzteres in drei bis fünffacher Menge des ersteren, wie sich aus der Menge des durch Oxydation freiwerdenden Schwefels ergibt.

Schertel.

Ueber die Darstellung gebromter Apatite und Wagnerite von A. Ditte (*Compt. rend.* 96, 846). In Fortsetzung seiner Unter-

suchungen über die Darstellung gebromter Apatite u. s. w. durch Zusammenschmelzen von phosphorsaurem Kalk mit Bromalkalien hat Verfasser jetzt den Kalkverbindungen entsprechende Baryum-, Strontium- u. s. w. Verbindungen gewonnen. Als Bromid benutzt er Bromammonium. Die Schmelztemperatur muss möglichst niedrig gehalten werden, die Operation darf nicht zu lange dauern und dabei die Luft möglichst wenig Zutritt haben. Meist entstehen Gemische von Wagnerit und Apatit. Letzterer kann leicht rein erhalten werden, wenn dem Bromammonium Bromnatrium hinzugesetzt wird.

Der Baryumapatit, $\text{BaBr}_2 \cdot 3[\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2]$, bildet glänzende hexagonale Prismen, die in verdünnten Säuren leicht löslich sind, der Strontiumapatit, $\text{SrBr}_2 \cdot 3\text{Sr}_3\text{P}_2\text{O}_8$, stark lichtbrechende, sehr glänzende Prismen, der Manganapatit, $\text{MnBr}_2 \cdot 3\text{Mn}_3\text{P}_2\text{O}_8$, zu Bündeln vereinigte glänzende Prismen, die in Folge oberflächlicher Oxydation stets etwas bräunlich gefärbt sind, der Bleiapatit, $\text{PbBr}_2 \cdot 3\text{Pb}_3\text{P}_2\text{O}_8$, durch Zusammenschmelzen von Bleibromid, Bleiphosphat und Bromnatrium zu erhalten, kurze, gelbliche, hexagonale Prismen.

Wird das Metallphosphat durch das Arseniat ersetzt, so erhält man die entsprechenden arsenhaltigen Apatite.

Der Baryumapatit, $\text{BaBr}_2 \cdot 3\text{Ba}_2\text{As}_2\text{O}_8$, bildet lange, feine, durchsichtige Nadeln, der Strontiumapatit, $\text{SrBr}_2 \cdot 3\text{Sr}_3\text{As}_2\text{O}_8$, stark lichtbrechende und sehr glänzende Prismen, der Manganapatit, $\text{MnBr}_2 \cdot 3\text{Mn}_3\text{As}_2\text{O}_8$, braunröthliche Krystalle, der Bleiapatit, $\text{PbBr}_2 \cdot 3\text{Pb}_3\text{As}_2\text{O}_8$, ein hellgelbes Pulver.

Ferner sind folgende vanadinhaltige Apatite auf demselben Wege dargestellt worden. Baryumapatit, $\text{BaBr}_2 \cdot 3\text{Ba}_3\text{V}_2\text{O}_8$, etwas grau-gefärbte, durchsichtige, hexagonale Blätter, die durch verdünnte Salpetersäure erst sich roth färben und dann sich lösen. Gleiches Aussehen und Verhalten besitzt Strontiumapatit, $\text{SrBr}_2 \cdot 3\text{Sr}_3\text{V}_2\text{O}_8$. Der Bleiapatit, $\text{PbBr}_2 \cdot 3\text{Pb}_3\text{V}_2\text{O}_8$, bildet glänzende, goldgelbe, durchsichtige Blättchen.

Bromarsenmanganwagnerit, $\text{MnBr}_2 \cdot \text{Mn}_3\text{As}_2\text{O}_8$, entsteht beim Zusammenschmelzen von arsensaurem Ammonium mit einem grossen Ueberschuss von Manganbromid und bildet gestreifte Prismen oder lange, durchsichtige Nadeln, die stets braunröthlich gefärbt sind. Aus Brommagnesium konnten keine entsprechenden Verbindungen gewonnen werden.

Pinner.

Organische Chemie.

Vorkommen kohlenstoffreicher freier Fettsäuren in pflanzlichen Fetten von E. Schmidt und H. Römer (*Arch. Pharm.* 21, 34—39). Die Verfasser haben in dem Fett der Cockselskörner (*Semen Cocculi*) etwa 40 pCt. freie Fettsäuren gefunden, welche zumeist aus Stearinsäure bestanden. Ein unter dem Namen Menispermin im Handel bezogener Körper erwies sich gleichfalls als Stearinsäure. Aus dem Muskatöl konnten ebenfalls 3—4 pCt. freie Fettsäuren, der Hauptmenge nach Weinsteinsäure und Stearinsäure abgeschieden werden. Das Fett, welches durch Pressen aus den Lorbeeren gewonnen wird, enthielt wenig freie Fettsäuren. Dagegen konnten aus getrockneten Lorbeeren durch Ausziehen mit Alkohol neben Neutralfett 2—3 pCt. freie Fettsäure, zumeist allem Anschein nach Palmitinsäure, erhalten werden.

Mylius.

Beiträge zur Kenntniss der Aethylenäther der Nitrophenole und der Oxybenzoëssäuren von E. Wagner (*Journ. pr. Chem. N. F.* 27, 199—230). Die durch Digestion der Natronsalze der Nitrophenole mit Aethylenbromid im geschlossenen Rohr oder am Rückflusskühler gewonnenen Aethylendinitrophenyläther sind unlöslich in Wasser und kaltem Alkohol, schwer löslich in Benzol. Sie krystallisiren in kleinen, gelblich weissen, dicken Prismen. Der Schmelzpunkt der Orthoverbindung liegt bei 163°, der Metaverbindung bei 139°, der Paraverbindung bei 143°. Der aus der Orthonitroverbindung mittelst Zinn und Salzsäure dargestellte Aethylendiorthoamidophenyläther krystallisirt aus heissem Alkohol oder Wasser, in, meist etwas gefärbten, Täfelchen oder Blättchen, Schmp. 128°. Die Base ist zweisäurig, die Salze krystallisiren gut, oxydiren sich aber leicht an der Luft. Die Diacetylbase, Schmp. 226°, ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich; sie löst sich in heissem Cumol und Anilin und fällt beim Erkalten in grauen Nadelchen aus. Bei der Destillation geht ein Theil unzersetzt über. Unter den übrigen Destillationsprodukten konnte die ursprüngliche Base nachgewiesen werden. Eine Monoacetylverbindung wurde trotz vieler Bemühungen nicht erhalten. Der Aethylendiparaamidophenyläther, Schmelzpunkt 168—172°, färbt sich mit Eisenchlorid kirschroth, mit chromsaurem Kali und wenig Salzsäure schön blauviolett. Mehr Salzsäure bewirkt tiefblaue Färbung. Dieselben Farbenreaktionen giebt eine salzsaure Lösung von rothem Blutlaugensalz, während Chlorkalk mehr blaue Farbentöne hervorruft. In concentrirter Schwefelsäure löst sich die Base mit blauer Farbe. Bei der Oxydation mit Braunstein und Schwefelsäure entsteht Chinon. Die Salze krystallisiren, verfärben sich aber auch an der Luft. Der Aethylendimetaamidophenyl-

äther krystallisirt aus heissem Alkohol in Prismen, die bei 135° schmelzen. Mit Diazobenzol liefert er Spuren eines dem Chrysoidin ähnlichen Farbstoffs. Durch tagelange Digestion von Bromäthylen-*o*-nitrophenyläther (*diese Berichte* XIV, 2275) mit Kaliumsalicylsäureester in alkoholischer Lösung bei 130° im geschlossenen Rohr bildet sich Bromkalium und der Körper $C_2H_4 \left\{ \begin{array}{l} O \cdot C_6H_4NO_2 \\ O C_6H_4CO_2C_2H_5 \end{array} \right.$. Derselbe bildet, nach Möglichkeit gereinigt, gelbliche, mikroskopische Nadeln, die bei etwa 100° schmelzen, ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform. Die aus dem Aether durch tagelanges Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im Rohr auf 130° abgespaltene Säure krystallisirt aus heissem Wasser oder Alkohol in Nadeln, Schmp. 142—148°. Die zugehörige Amidosäure bildet dicke, farblose, schnell dunkelnde Prismen, Schmp. 110°. Eine der oben genannten Nitrosäure isomere Verbindung, $C_2H_4 \left\{ \begin{array}{l} O \cdot C_6H_4NO_2 \\ O(C_6H_4OH.CO) \end{array} \right.$ entsteht in derselben Reaktion, wie der Nitroäther, und bleibt als krümlige Masse bei dem Bromkalium. Durch Waschen mit Wasser und Umkrystallisiren aus Alkohol wird dieser Salicyloäthylen-*o*-nitrophenyläther in glänzenden Blättchen erhalten, Schmp. 106°. Zinnchlorürlösung zerlegt ihn in Salicylsäure und Oxäthylen-*o*-amidophenyläther (*diese Berichte* XIV, 2275). Auch kochende Natronlauge und Salzsäure im Rohr spaltet Salicylsäure ab. Der Körper ist dadurch entstanden, dass ein Theil des Kaliumsalicylsäureesters während der Reaktion in Kaliumsalicylat übergegangen ist. Dieser Uebergang erfolgt bei der Salicylsäure leicht und auch schon beim Aufbewahren einer alkoholischen Lösung in gut verschlossenem Gefäss. Das Kaliumsalz des *p*-Oxybenzoësäureesters ist viel beständiger. Wird Kaliumsalicylsäureester mit Bromäthylenparanitrophenyläther behandelt, so bildet sich Aethylenparanitrophenylsalicylsäureester, Schmp. 81°, und der in Alkohol schwieriger lösliche Salicyloäthylenparanitrophenyläther, Schmp. 131°, der oben beschriebenen isomeren Verbindungen. Bei der Digestion des Kaliumsalzes des Paroxybenzoësäureesters mit Bromäthylen-*o*-nitrophenyläther entsteht nur der bei 103° schmelzende Ester, aus dem durch Salzsäure die Aethylen-*o*-nitrophenolparoxybenzoësäure abgeschieden wird. Die Säure bildet weisse, verfilzte Nadeln, die bei 206° schmelzen. Die zugehörige Amidosäure, Schmp. 185°, oxydirt sich leicht an der Luft, so lange sie nicht trocken ist. Die isomeren Verbindungen aus Aethylenparanitrophenyläther und Paroxybenzoësäure sind gleichfalls dargestellt worden; doch ist die Amidosäure so zersetzlich, dass sie nicht isolirt werden konnte. Aus Bromäthylenphenyläther und Kalium-*p*-oxybenzoësäureester sind die analogen Verbindungen dargestellt worden. Der Aethylenphenol-*p*-oxyben-

zoëssäureester krystallisirt aus Alkohol in, bei 81° schmelzenden Blättchen, die Säure in langen, flachen Nadeln vom Schmelzpunkt 196° .

Schotten.

Ueber **Mononitrosoresorcin** von A. Fèvre (*Compt. rend.* 96, 790). Durch Einwirkung von Amylnitrit auf Mononatriumresorcin in der Kälte entsteht die Nitrosoverbindung des Resorcins, welche durch Schwefelsäure in Freiheit gesetzt und aus schwachem Alkohol umkrystallisirt, in goldgelben Nadeln von der Zusammensetzung $C_6H_3(NO)(OH)_2 + H_2O$ krystallisirt, bei 112° sich bräunt und bei ca. 148° , ohne zu schmelzen, völlig schwarz wird. Es ist sehr leicht in Alkohol und Aceton, weniger in Wasser, Chloroform, Aether, nicht in Benzol und Schwefelkohlenstoff löslich. Mit Eisenoxydulsalzen und Eisenfeile giebt seine neutrale Lösung intensive Grünfärbung, durch concentrirte Schwefelsäure und Salzsäure wird es in der Kälte nicht verändert, durch Salpetersäure in Trinitrosoresorcin übergeführt. Seine Salze sind wenig charakteristisch. Durch Zinnchlorür wird es zu Amidoresorcin reducirt, welches mit dem von Weselsky beschriebenen Paramidoresorcin identisch zu sein scheint. Gasförmige salpetrige Säure in seine ätherische Lösung geleitet, verwandelt es in dasselbe Dinitrosoresorcin (Schmp. 142.5°), welches Benedickt und von Hübl mittelst salpetriger Säure aus dem Dinitrosoresorcin gewonnen haben. Bromwasser führt es in Dibrommononitrosoresorcin, $C_6HBr_2NO(OH)_2 + 2H_2O$, über, welches aus schwachem Weingeist in breiten, glänzenden, gelben Nadeln krystallisirt, bei etwa 138° , ohne zu schmelzen, sich zersetzt, leicht in Alkohol und Aceton löslich ist und durch concentrirte Salpetersäure in Monobromdinitrosoresorcin, $C_6HBr(NO_2)_2(OH)_2$, verwandelt wird. Letzteres krystallisirt aus heissem Alkohol in glänzenden, orangegelben Nadeln, schmilzt bei 193° , ist fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in heissem Alkohol, löslich in Aceton, giebt mit den Alkalien und mit Baryt schöne Salze, die meist dichroitisch sind und liefert ein in durchsichtigen, gelben Prismen krystallisirendes, bei 135° schmelzendes Acetylderivat.

Das Nitrosoresorcin giebt mit allen Phenolen Farbenreaktionen. Mit Resorcin und Schwefelsäure liefert es das Diazoresorufin von Weselsky, $C_{36}H_{16}N_4O_9$, welches nach dieser Methode fabrikmässig dargestellt wird. Ebenso giebt das Nitrosoresorcin mit aromatischen Aninen gefärbte Produkte, so mit Dimethylanilin ein violettes Produkt, mit Anilinacetat in weingeistiger Lösung ein aus Chloroform in stark glänzenden, stahlblauen, kleinen Nadeln krystallisirende Verbindung, $C_{18}H_{14}N_2O_2$, welche in Alkalien und verdünnten Säuren unlöslich ist, aber in concentrirter Salzsäure und Salpetersäure mit blauer, in Schwefeläure mit grüner Farbe sich löst.

Pinner.

Untersuchungen über die Indulingruppe von O. N. Witt und E. Thomas (*Chem. soc.* 1883, I. 112—119). Wird im Gemisch von 2 Theilen Diazoamidobenzol, 1 Theil Anilinchlorhydrat und 4 Theile Anilin bei mässiger Temperatur 24 Stunden stehen gelassen, so bildet sich das bei 125° schmelzende, Amidoazobenzol. (Das Chlorhydrat wird durch Waschen mit Salzsäure von Anilin befreit, die mittelst Ammoniak in Freiheit gesetzte Base aus Benzol umkrystallisirt.) Wird das Gemisch aber weitere 24 Stunden auf etwa 100° erwärmt, so scheidet sich ein Körper von der Formel $C_{36}H_{29}N_5$ aus. Derselbe ist identisch mit dem von Witt (*diese Berichte* X, 1311) beschriebenen Zersetzungsprodukt des Diphenylnitrosamins und mit dem Azophenin von Kimich (*diese Berichte* VIII, 1028) trotz der von letzterem angegebenen falschen Formel. Das Azophenin krystallisirt nach dem Waschen mit Wasser und Spiritus aus heissem Anilin in granatrothen Blättchen (Schmp. 236°). Es löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit violetter Farbe, welche beim Erhitzen auf 300° in himmelblau übergeht. Die Lösung nimmt auf Zusatz von Wasser eine carmoisinrothe Fluorescenz an. Bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure liefert es u. a. Anilin und *p*-Phenylendiamin. Wenn das Gemisch nach der Bildung des Azophenins weiter, bis auf 130°, erhitzt wird, so fällt beim Erkalten der Schmelze das salzsaure Indulin 3 B. $C_{30}H_{23}N_5 \cdot HCl$, krystallinisch aus. Es wird durch Waschen mit heissem Wasser und Spiritus und Umkrystallisiren aus Anilin oder alkoholischer Salzsäure in glänzenden, braunen Blättchen erhalten. Die freie Base setzt sich beim Verdunsten alkoholischer Lösungen in dunkelgefärbten, warzigen Krystallen ab. Die Sulfosäure dieses Indulins 3 B färbt Seide und Wolle blau; Baumwolle nimmt den Farbstoff fast nicht an. Die Mutterlaugen des Indulins 3 B enthalten das Indulin B, dessen Sulfosäure Seide und Wolle röthlich-blau färbt. Werden 100 Theile Diazoamidobenzol, 130 Theile Anilinchlorhydrat und 300 Theile Anilin 5 Stunden auf 110° erhitzt und nach Zusatz von weiteren 65 Theilen Anilinchlorhydrat 24 Stunden auf 165—170°, so bildet sich das in glänzenden grünen Krystallen ausfallende Chlorhydrat des Indulins 6 B, $C_{36}H_{27}N_5 \cdot HCl$. Die freie Base krystallisirt aus Anilin in grünen, metallisch glänzenden Nadeln. Die Sulfosäure ist ein werthvoller blauer Farbstoff. Amidoazonaphthol bildet ebenfalls mit Anilin blaue Farbstoffe; wird aber das Anilin durch Toluidin oder Naphtylamin ersetzt, so ist die Reaktion eine ganz andere, indem rothe Farbstoffe entstehen.

Schotten.

Ueber einige Derivate des Fluorens, $C_{13}H_{10}$, von W. R. Hodgkinson und F. E. Matthews (*Chem. soc.* 1883, I. 163—172). In dem bei 300—310° siedenden Fluoren des Steinkohlentheers sind verschiedene Isomere enthalten, die bei 113 resp. 124 und 118°

schmelzen. Das bei 113° schmelzende *o*-Diphenylmethan wurde durch fünf- bis sechsmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol, Destilliren über Pottasche und wiederholtes Umkrystallisiren aus Eisessig gereinigt. Dieses Fluoren giebt bei der Oxydation mit chromsaurem Kali nur Diphenylketon, keine Spur von Chinon. Die Fluorescenz, die das unreine Produkt zeigt, ist fast vollständig verschwunden. In einer Lösung von Chloroform mit Brom behandelt, bildet es das bei 165° schmelzende α -Dibromfluoren, $C_{13}H_8Br_2$, das sich aus heissem Alkohol oder Eisessig umkrystallisiren lässt. Das Monobromfluoren, $C_{13}H_9Br$, Schmp. 102°, wird durch vorsichtigen Zusatz der berechneten Menge Brom erhalten und lässt sich durch häufiges Umkrystallisiren frei von dem Dibromfluoren gewinnen. Das Dibromid liefert bei der Oxydation mit Bromsäure in essigsaurer Lösung das Dibromdiphenylketon, $C_{13}H_6Br_2O$, Schmp. 198°; das Monobromid geht bei der gleichen Behandlung in Monobromdiphenylketon, Schmp. 104°, über. In einer Lösung von Chloroform mit Chlorschwefelsäure behandelt, liefert das Fluoren zwei isomere Sulfosäuren. Beim Schmelzen derselben mit Kalihydrat entstehen zwei isomere Phenole von der Formel $C_{12}H_{10}O_3$. Dieselben lassen sich mit Wasserdampf destilliren und aus heissem Wasser umkrystallisiren. Das in grösserer Menge gebildete Phenol, Schmp. 205°, krystallisirt aus, wenn die Lösung auf 30—35° abgekühlt ist; das bei 180° schmelzende fällt erst bei weiterem Abkühlen aus. Die wässrigen Lösungen färben sich nicht durch Eisenchlorid. Beim Schmelzen von Fluoren mit Kalihydrat entsteht ein Dioxydiphenyl, $C_{12}H_{10}O_2$, Schmp. 98°, welches beim Destilliren über Zinkstaub in Diphenyl übergeht. Eine Lösung des Dioxydiphenyls wird von Eisenchlorid gefärbt. Wird eine Lösung von Fluoren in Chloroform mit Chlor behandelt, so bildet sich das unzersetzt flüchtige, bei 128° schmelzende, Dichlorfluoren. Bei erschöpfender Behandlung mit Chlor entsteht das Chlorid $C_{13}H_3Cl_7$. Ein anderes Chlorid entsteht beim Einleiten von Chlor in siedendes Fluoren. Die Chloride wie die Bromide werden von alkoholischem und von schmelzendem Kalihydrat heftig angegriffen. Die Umsetzungsprodukte sind zur Zeit noch nicht genau untersucht. Das Dibromfluoren geht, in Chloroformlösung mit der berechneten Menge Chlorschwefelsäure versetzt, in eine krystallisirte, bei 142° schmelzende Dibromsulfosäure über.

Schotteu.

Ueber die Zusammensetzung des Cacaoöles von M. C. Traub (*Arch. Pharm.* 21, 19). Zur Prüfung der von Krafft mitgetheilten Beobachtung des Vorkommens einer neuen Fettsäure (Theobromosäure) im Cacaoöl (*diese Berichte* X, 2243) hat der Verfasser aus der Seife des Cacaoöls durch fraktionirte Fällung mittelst Magnesiumacetats die zuerst fallende Säure isolirt. Dieselbe hatte die Eigen-

schaften und die Zusammensetzung der Arachinsäure, nicht die einer Theobromosäure. Auch die von Krafft erwähnte, bei 57° schmelzende, der Laurinsäure isomere Säure konnte nicht aufgefunden werden, als die Säuren des Cacaoöles bei 100 mm Druck der fraktionirten Destillation unterworfen wurden.

Mylius.

Physiologische Chemie.

Bestimmung der Extraktivstoffe und des Reduktionsvermögens des Harns von Etard und Ch. Richet (*Compt. rend.* 96, 855). Verfasser schlagen vor, statt der gebräuchlichen gasanalytischen Harnstoffbestimmungen die Harnuntersuchungen in der Weise auszuführen, dass man das Reduktionsvermögen des Harns dem Brom gegenüber in saurer und in alkalischer Lösung feststellt. Da Brom in saurem Harn nur Harnsäure und die sogen. Extraktivstoffe oxydirt, in alkalischer Lösung dagegen sämtliche darin enthaltenen organischen Stoffe, während die gasanalytische Methode nur gestattet, den nur etwa 75 Procent von den organischen Substanzen betragenden Harnstoff zu bestimmen, so glaubt Verfasser in seinem Verfahren eine bessere Methode zur Erkennung der Desassimilation im Organismus zu besitzen. Der Harn wird erst mit Bromwasser, welches durch Zinnchlorür titirt ist, und dann mit Bromnatron versetzt und der Ueberschuss durch Zinnchlorür zurücktitirt.

Pinner.

Ueber die Formveränderungen der Harnsäure durch die Einwirkung des Glycerins von G. Colasanti (*Moleschott, Untersuchungen*, Bd. XIII, Heft 2). Die strahligen Kugeln der Harnsäure der Vögel und Reptilien gehen in Berührung mit Glycerin sehr rasch in andere Formen über. Unter diesen sind Stäbchen die häufigsten. (Dem Original sind Figurentafeln beigegeben.) Die Umwandlung der rhomboëdrischen Tafeln der menschlichen Harnsäuresedimente erfolgt erst binnen mehreren Tagen. Die Tafeln zerfallen zuerst zu Schuppen oder Plättchen, dann zu einem amorphen Staub, um schliesslich zu sehr dünnen Stäbchen zusammenzutreten. Die Harnsäure der Wirbellosen ist gegen die Einwirkung des Glycerins fast vollkommen unempfindlich. Die physikalische Umlagerung der Harnsäure erfolgt unabhängig von der Theilnahme der atmosphärischen Luft und erfolgt auch an in Asphalt oder Paraffin eingeschlossenen Krystallen. Die Umwandlung geschieht nicht durch die wasseranziehende Wirkung des Glycerins, denn wasserhaltiges Glycerin ist unwirksam.

Schotten.

Ueber die Wirkung des Wasserstoffsperoxyds auf den Organismus von Capranica und Colasanti (*Moleschott, Untersuch.*,

Bd. XIII, Heft 2). Die giftige Wirkung des Wasserstoffsperoxyds ist ähnlich der von Bert beobachteten des comprimierten Sauerstoffs und beeinflusst besonders die Funktionen des Rückenmarks, dessen Ueberreiztheit sich durch Krämpfe kundgibt. Im Harn tritt Zucker auf. Die tödtliche subcutane Dosis ist für einen Hund von 3 kg Gewicht 25 ccm, für einen Hund von 13 kg 75 ccm einer 4 proc. Lösung.

Schotten.

Ueber Ichthyol von R. Schröter (*Monatshefte für praktische Dermatologie*, Bd. I, 333). Das von Unna gegen Hautkrankheiten (*Psoriasis, Ekzem*) mit Erfolg angewendete Ichthyol stammt aus einem bituminösen Gestein aus der Gegend von Seefeld in Tirol. Wegen der auf dem einschliessenden mageren Gestein häufigen Fischabdrücke vermuthet von Fritsch in dem Bitumen die Ueberreste vorweltlicher Fische und Seethiere. Bei der trocknen Destillation des Minerals wird ein Destillat erhalten, welches sich in einen dickflüssigen Theer und ein darüberstehendes dünnflüssiges Oel scheidet. Durch Rektification dieses Oeles wird ein farbloses, grün fluorescirendes, eigenthümlich riechendes Produkt erhalten, welches durchschnittlich 2.5 pCt. Schwefel enthält. Es enthält ausserdem die Basen des Dippel'schen Oels. Bei der Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure geht es unter Entwicklung von schwefliger Säure in das Ichthyol genannte Präparat über. Dieses besteht bei einem Gehalt von ca. 10 pCt. Schwefel zu einem grossen Theile aus einer Sulfosäure. In Wasser, Alkohol und Aether ist es nur zum Theil löslich, vollkommen dagegen in einem Gemisch von Alkohol und Aether. Eine genauere Untersuchung wird in Aussicht gestellt.

Schotten.

Die Reaktionen der Gallenpigmente von St. Capranica (*Moleschott, Untersuch.*, Bd. XIII, Heft 2). Lösungen von Bilirubin und Biliverdin in Alkohol, Aether oder Chloroform werden bei successivem Zusatz von Bromwasser, Chlorsäure oder Jodsäure zuerst grün, dann blau, dann violett. Zuletzt geht die Farbe in gelbroth über und endlich wird die Lösung missfarbig. Die blaue und violette Lösung zeigt einen Absorptionsstreifen in Roth. Der Uebergang von Bilirubin in Biliverdin in neutraler Lösung erfolgt schon allein durch die Wirkung des Lichts, auch bei Abschluss der Luft. Hierdurch unterscheidet sich das Bilirubin vom Hämatoïdin der *corpora lutea*, dessen Lösung unter der Einwirkung des Lichtes nicht grün, sondern farblos wird. Ob das Hämatoïdin der apoplectischen Herde mit dem der *corpora lutea* identisch ist, ist noch zweifelhaft. Mit Schwefelwasserstoff geht das Bilirubin eine Verbindung ein, die nicht mehr die genannten Reaktionen giebt. Verfasser hält es für unwahrscheinlich, dass die Gallenpigmente vom Blutfarbstoff abstammen, trotz der Beziehungen, die zwischen beiden bestehen, z. B. die Reduktion beider

zu Hydrobilirubin. Das letztere wird unter dem Einfluss des Broms nicht grün, aber unter dem der Säuren violett-roth. Ein scharfer Nachweis des Hydrobilirubins ist der, dass eine ätherische Lösung desselben mit Jodsäurelösung geschüttelt, die letztere prachtvoll violett-roth färbt.

Schotten.

Zur Kenntniss der aromatischen Substanzen des Thierkörpers von E. Baumann (*Zeitschr. physiol. Chem.* 7, 282—291). Behandelt besonders die Bildung des Indol. Es geht nach Baumann bei der Fäulniss des Eiweiss aus einem Zwischenprodukt hervor (*diese Berichte* XIII, 284). Der dasselbe liefernde Atomcomplex wird durch längeres Kochen der Eiweisskörper mit verdünnter Schwefelsäure zerstört, denn die so gebildeten Zersetzungsprodukte geben kein Indol mehr, weder bei der Fäulniss noch beim Schmelzen mit Aetzkali. Das Tyrosin liefert kein Indol (Baumann, *Zeitschr. physiol. Chem.* 4, 321). Verfasser stellte nun Versuche mit der Phenylamidopropionsäure an, welche von Schulze und Barbieri aus Lupinenkeimlingen dargestellt wurde und welche ein Spaltungsprodukt der Eiweisskörper zu sein scheint. Indess weder beim Erhitzen mit Natronkalk noch bei der Fäulniss wurde Indol erhalten. Die $\frac{1}{4}$ -procentige Lösung der Substanz zersetzte sich bei Gegenwart von Kloakenschlamm im Brütöfen nur langsam, und es wurde die Bildung von Phenylelessigsäure (ohne Zersetzung flüchtig, bei 75.5° schmelzend) constatirt. Die bei der Eiweissfäulniss auftretende Phenylelessigsäure (E. u. H. Salkowski, *diese Berichte* XII, 701) geht daher wahrscheinlich aus Phenylamidopropionsäure hervor. Diese Umwandlung ist analog der Bildung von Oxyphenylelessigsäure aus Tyrosin, dagegen abweichend von dem Uebergang der Phenylamidoessigsäure in Mandelsäure (Tiemann und Friedlaender, *diese Berichte* XIV, 1963). Baumann fand die Phenylamidoessigsäure sehr resistent gegen die Fäulniss (mit Pankreas und mit Kloakenschlamm), und bekam nur kleine Mengen Mandelsäure, erkannt durch Löslichkeit in Aether, Alkohol und Wasser, Abspaltung von Bittermandelöl beim Erhitzen (Schmp. 112°); eine Bildung von Phenylelessigsäure liess sich nicht nachweisen. Veranlasst durch Prioritätsreklamationen von E. und H. Salkowski (*Zeitschr. physiol. Chem.* 7, 171) bespricht Verfasser die Geschichte der Untersuchungen über aromatische Fäulniss- und Stoffwechselprodukte.

Herter.

Ueber den Einfluss der Milz auf die Bildung des Trypsins. Ueber den Rückschlag des Trypsins zu Zymogen unter dem Einfluss der Kohlenoxydvergiftung von Alexander Herzen (*Arch. f. d. ges. Physiol.* 30, 295—307, 308—312). Nach Schiff (*Schweiz. Zeitschr. f. wissenschaftl. Med.* 1862 u. s. w.) bildet die Milz während der Verdauung ein Ferment, welches das Zymogen des

Pankreas in wirksames Trypsin überführt. Herzen wiederholte nun Versuche, welche er 1877 (*Untersuchungen z. Naturlehre*, Bd. 12 Heft 1) zum Beweise dieser Hypothese ausführte. Pankreasinfuse von seit 24 Stunden nüchternen Hunden waren ohne verdauende Wirkung aber mit dem Milzinfus eines in der sechsten bis siebenten Stunde der Verdauung getödteten Hundes vermischt, lösten dieselben kräftig Fibrin und Eiereiweiss; das Milzinfus von nüchternen Hunden war ohne Wirkung. Zur Behinderung spontaner Umwandlung des Zymogen wurden die Infuse nicht mit Wasser, sondern mit Glycerin, oder besser mit 5 pCt. Borsäure bereitet, welche nicht wie das Glycerin die Verdauung stört, sondern eher befördert. (Mischungen von Glycerin und Borsäure hemmen dieselbe dagegen vollständig.) Durch Kohlenoxyd getödtete Thiere haben wenig oder kein Trypsin im Pankreas, statt dessen scheint Trypsinogen vorzuliegen, denn Sauerstoffdurchleitung bewirkt meist Bildung von Trypsin. Andere Fermentwirkungen werden durch Kohlenoxydvergiftung nicht gestört; Kohlen säurevergiftung ist ohne Wirkung auf die Fermente. Herter.

Ein weiterer Beweis, dass das Eiweiss des lebenden Protoplasmas eine andere chemische Constitution besitzt als das des abgestorbenen. Gegenbemerkungen zu Baumann's Kritik. Bemerkungen über die Constitution des Albumins von Loew (*Arch. f. d. ges. Physiol.* 30, 348—362, 363—367, 368—373). (Vergl. diese Berichte XIV, 2150, 2508, 2589, XV, 2753.) Zum weiteren Beweis der Verschiedenheit von lebendem und totem Protoplasma isolirte Loew eine durch Einwirkung ammoniakalischer Silbernitratlösung auf lebende Algen (*Spirogyra nitida* und *dubia*) gebildete silberhaltige Albuminsubstanz, welche aus durch Alkohol 10 pCt. getödtetem Material nicht erhalten werden konnte. Aus der durch Digestion mit Ammoniak 5 pCt. bei 70—80° erhaltenen Lösung fiel auf Zusatz verdünnter Schwefelsäure die Silberverbindung in rothbraunen Flocken aus. Analyse I giebt die Zusammensetzung der gereinigten Substanz, während Analyse II eine aus *Spirogyra dubia* durch Extraktion mit Kalilauge 3 pCt. und Fällung mit Schwefelsäure dargestellte Albuminsubstanz betrifft (Asche 0.2 bis 0.3 pCt.).

	I.	II.
Kohlenstoff	52.81	34.32 pCt.
Wasserstoff	8.29	4.39 »
Stickstoff	14.30	7.13 »
Schwefel	1.02	0.81 »
Silber	—	32.75 »

Loew berechnet für das Algeneiweiss die Formel $C_{72}H_{135}N_{17}S_{0.5}O_{24}$, für die Silberverbindung $C_{72}H_{111}N_{13}S_{0.5}O_{32}Ag_3$; es hat demnach Aufnahme von Sauerstoff und Abgabe von Wasserstoff und Stickstoff unter Einfluss der Silberlösung stattgefunden.

Gegen Baumann's Kritik (*diese Berichte* XVI, 248) führt Loew obige Untersuchungen an, welche für die Reduktion der Silberlösung durch das aktive Eiweiss sprechen; darunter versteht er nicht lebendes Protoplasma, denn dieses definiert er als organisirtes aktives Eiweiss.

Das Albumin enthält (entgegen Baumann's Ausführungen l. c.) nach Verfasser die abspaltbaren Atomcomplexe nicht vorgebildet; er stellt sich vor, dass dasselbe durch Condensation aus dem hypothetischen Asparaginsäurealdehyd hervorgeht¹⁾.

Herter.

Apparat zur Beobachtung und Messung der Sauerstoff-Ausscheidung grüner Gewächse von Th. Weyl (*Arch. f. d. ges. Physiol.* 30, 374—378). Beschreibung und Abbildung des vom Verfasser zu seinen Untersuchungen (*Sitzungsber. d. phys. med. Soc. Erlangen*, August 1881) benutzten Apparates.

Herter.

Ueber stickstoffhaltige Körper in der Kuhmilch von Schmidt-Mülheim (*Arch. f. d. ges. Physiol.* 30, 379—383). Die von Eiweiss und Pepton (Schmidt-Mülheim, *diese Berichte* XV, 2751) befreite Milch enthält in 100 ccm noch 40—50 mg Stickstoff; da nun der Gehalt an Harnstoff (Bouchardat und Quevenne) nach Drechsel's Verfahren in den Molken zu 0.0079 und 0.0103 pCt. bestimmt wurde (Lefort fand 0.0073 pCt. in der Milch), so müssen noch andere stickstoffhaltige Körper zugegen sein. Lecithin wurde von Bouchardat und Quevenne angegeben. Verfasser bestimmte in dem ätherlöslichen Theil des heiss bereiteten Alkoholextraktes den Phosphorgehalt und berechnete daraus für Molken 0.0038 pCt., für Butter 0.1736 resp. 0.153 pCt. Lecithin. Daneben findet sich wahrscheinlich Hypoxanthin. Frische Milch wurde mittelst Chlornatrium und Essigsäure von Casein und Albumin befreit, der im Filtrat mit Phosphorwolframsäure erhaltene, mit Salzsäure gewaschene Niederschlag in Ammoniak gelöst, die Lösung mit Silbernitrat gefällt; der Silberniederschlag krystallisirte aus heisser Salpetersäure von 1.1 specifisches Gewicht in glänzenden Schuppen.

Herter.

Ueber das Vorkommen von Cholesterin in der Kuhmilch von Schmidt-Mülheim (*Arch. f. d. ges. Physiol.* 30, 384). Durch Verseifen des Aetherextraktes süsser Magermilch mit alkoholischer Kalilauge und Ausschütteln des Rückstandes mit Aether, erhielt Verfasser einen Körper, welcher aus alkoholisch ätherischer Lösung in rhombischen Tafeln mit Winkeln von 87° krystallisirte und mit Chloroform und concentrirter Schwefelsäure die charakteristischen Färbungen des Cholesterin gab.

Herter.

¹⁾ Weiter ausgeführt in »Die chemische Kraftquelle im lebenden Protoplasma«. München.

Ueber den Faserstoff und seine Entstehung aus Fibrinogen
 von Olof Hammarsten (*Arch. f. d. ges. Physiol.* 30, 437—484).
 Denis¹⁾ unterschied drei Modificationen von menschlichem Fibrin:
 1) »*fibrine concrète modifiées*«, aus geschlagenem arteriellen Blute oder durch Verdünnen von in Natriumsulfatlösung aufgefangenem, venösen Blute mit Wasser erhältlich, unlöslich in Salzlösungen, identisch mit dem gewöhnlichen Fibrin. 2) »*fibrine concrète globulines*«, aus in Ruhe geronnenem venösen Blut, in Chlornatrium 10 pCt. quellend. 3) »*fibrine concrète pures*«, aus venösem Blut durch Schlagen gewonnen, soll in Chlornatriumlösung völlig löslich sein. Diese von Eichwald²⁾ bestrittenen Unterscheidungen hält Hammarsten im Wesentlichen aufrecht, wenn er auch das erstgenannte in Salzlösungen unlösliche Fibrin als das typische ansieht. Das Quellen der zweiten Modificationen wird durch dem Fibrin in grösserer Menge beigemengte weisse Blutkörperchen bedingt. Die dritte lösliche Modification welche Denis (*Nouvelles études etc.* p. 106—108) unter besonderen Cautelen aus Menschenblut erhielt, gewann Hammarsten aus reinem Pferdeblutfibrinogen bei einer ursprünglich nicht ganz typischen Beschaffenheit desselben, bei starker Verunreinigung mit Paraglobulin sowie auch bei einem sehr unbedeutenden Zusatz von freiem Alkali; Kohlensäure verzögerte die Gerinnung, hatte aber keinen modificirenden Einfluss auf das entstehende Fibrin. Die früheren Untersuchungen von Hammarsten haben gezeigt, dass, abgesehen von den von Alex. Schmidt als nothwendig erkannten Salzen, nur zwei Stoffe, das Fibrinogen und das Fibrinferment zur Bildung des Fibrins erforderlich sind; das Paraglobulin kann die Ausbeute erhöhen, indem es einigen, in den natürlichen Fibrinogenlösungen vorhandenen gerinnungshemmenden Momenten entgegenwirkt. Die von Hammarsten in Paraglobulinfreien Lösungen³⁾ ausgeführten Bestimmungen ergaben in Uebereinstimmung mit Alex. Schmidt und Frédéricq, dass das Fibrinogen stets weniger Fibrin liefert, als sein eigenes Gewicht beträgt (in Hammarsten's Bestimmungen 61.63 bis 94.1 pCt.). Das Fibrinogen (Coagulationspunkt 56°) verschwindet vollständig, und in der Lösung findet sich eine neue Globulinsubstanz durch Magnesium-

1) *Nouvelles études chimiques, physiologiques et médicales sur les substances albuminoïdes*, Paris 1856 und *Mémoire sur le sang*, Paris 1859.

2) *Beiträge zur Chemie der gewebbildenden Substanzen*, Berlin 1873.

3) *Darstellung paraglobulinfreier Fermentlösungen*. Das Serum wird bei +30° mit Magnesiumsulfat ausgefällt, das Filtrat event. mit Natriumsulfat gesättigt, filtrirt, mit 9 Volum Wasser verdünnt und mit verdünnter Natronlauge gefällt, dieser Niederschlag rasch ausgewaschen und ausgepresst, in schwach essigsauerm Wasser gelöst, liefert sehr wirksame Flüssigkeiten, welche durch Dialyse gereinigt werden; die Reinigung durch Alkohol-fällung schwächt das Ferment.

sulfat fällbar und durch Chlornatrium leichter als Paraglobulin, bei 64° coagulirend. Diese Substanz findet sich auch im Blutserum. Beim Erwärmen der Fibrinogenlösungen auf 50—60° scheidet sich wie bei der Gerinnung ein unlöslicher Körper aus, und in Lösung bleibt eine ebenfalls bei ca. 64° coagulirende Globulinsubstanz. Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

		C	H	N
Fibrinogen	52.93	6.90	16.66 pCt.
Gerinnung	{ Fibrin	52.68	6.83	16.91 »
	{ Globulin	52.70	6.98	16.07 »
Erwärmung	{ Unlösliches Produkt	52.46	6.84	16.93 »
	{ Globulin	52.84	6.92	16.25 »

Der Stickstoffgehalt der unlöslichen Produkte wurde etwas höher gefunden als der des Fibrinogen, derjenige der löslichen Produkte war dagegen entschieden vermindert. Hammarsten fasst diese Vorgänge nicht als Spaltungen auf, weil sonst das Verhältniss der Produkte constanter sein müsste. Aehnlich wie Denis nimmt er bei der Fibringerinnung eine Zwischenstufe, lösliches Fibrin an, von dem ein Theil sich nicht in unlösliches Fibrin verwandelt, sondern allmählich, vielleicht durch Oxydation, in Globulin übergeht. Die Ausscheidung des Fibrins wird durch Alkalescenz, Salzgehalt der Fibrinogenlösungen und durch die Menge des Fibrinferments beeinflusst, wie die von Hammarsten mitgetheilten Versuche lehren.

Hertel.

Zur Kenntniss der synthetischen Vorgänge im thierischen Organismus von E. Kütz (*Arch. f. d. ges. Physiol.* 30, 484—485). Nach Einführung von Phenol und Benzol dreht der Harn die Polarisationssebene nach links (Baumann und Preusse, *diese Berichte* XII, 706). Schmiedeberg beobachtete darin das Auftreten von Glykuronsäuren (*Arch. f. exp. Pathol.* 14, 307). Kütz stellt aus dem Harn von Kaninchen, welche täglich per os 0.5 g Phenol erhielten, eine linksdrehende, stickstofffreie, asbestartig, krystallisirende, sublimirbare Säure dar, welche er als Phenylglykuronsäure erkannte (Methode der Isolirung im Wesentlichen wie bei der Urochloalsäure). Die reine Säure reducirt nicht; sie wird durch verdünnte Mineralsäuren in Phenol und die rechtsdrehende Glykuronsäure gespalten, deren Barytsalz dargestellt wurde. Die Säure bildet sich auch bei gleichzeitiger Zufuhr von Natriumsulfat. Sie ist ungiftig und geht bei Fütterungsversuchen zum Theil unzersetzt in den Harn über. Gepaarte linksdrehende Glykuronsäuren fanden sich im Kaninchenharn auch nach Einfuhr von Hydrochinon, Resorcin, Thymol und Terpeninöl; Linksdrehung wurde auch beobachtet nach Einverleibung von Chlorphenolen, Orthonitrophenol, Paranitrophenol, Kresol, Azobenzol, Hydrazobenzol, Amidobenzol und Indol.

Hertel.

Analytische Chemie.

Eine neue Methode der Bestimmung der Halogene in flüchtigen organischen Verbindungen von Plimpton und Graves (*Chem. soc.* 1883, I, 119—123). Ein aus Kaliglas gefertigter, zweimal rechtwinklig gebogener Bunsenbrenner, dessen mittleres, horizontales Stück zu einer kleinen Kugel erweitert ist, mündet in ein System von Röhren, die mit Alkali beschickt sind und an deren Ende sich ein Aspirator befindet, der so stark saugt, dass die Flamme des Brenners stetig brennt. Die Substanz wird in einem kleinen Röhrchen an der Stelle, wo das Gas in den Brenner tritt, eingebracht und durch Erhitzen der Kugel in die Flamme getrieben, so dass die Verbrennungsprodukte der Substanz mit denen des Gases in die Absorptionsröhren gelangen. Zum besseren Verständniss ist dem Original eine Figur beigegeben.

Schotten.

Eine Methode der Stickstoffbestimmung von allgemeiner Anwendbarkeit von H. Grouven (*Landw. Vers.-Station XXVIII*, 343—367). Verfasser verbrennt die vollkommen unvorbereitete Substanz in einem eigens dazu construirten Ofen, dessen ausführliche Beschreibung nebst Zeichnung die Abhandlung enthält, im Wasserdampfstrom bei einer fast 1000° erreichenden Temperatur. Es verwandelt sich der Stickstoff der zu analysirenden Substanz unter der Beihülfe einer vom Verfasser »Contactmasse« genannten porösen Masse, dargestellt durch Glühen eines Teiges aus Moor, Wiesenkreide und Cementthon, in Ammoniak, welches in einem mit Normalsalzsäure beschickten Kugelapparate aufgefangen wird. Die Methode eignet sich nach Verfasser zur Analyse von Futter- und Nahrungsmitteln, salpeterhaltigen Vegetabilien, von Guano und ammoniakalischen Superphosphaten, sowie Chili- und Kalisalpeter. Letzterer wird vorerst mit Zucker in Wasser aufgelöst, die Lösung mit so viel geglühtem Dinasthon gemischt, dass ein steifer Brei entsteht, und in diesem Zustande verbrannt.

Proskauer.

Nachweis freier Schwefelsäure neben organischen Säuren von Wilh. Bachmeyer (*Zeitschr. anal. Chem.* 22, 228—229). Die Methode beruht auf dem Verhalten der Schwefelsäure, mit Brasilin eine rothe Färbung hervorzubringen, welche noch bei einer Verdünnung von 500—600 auf 1 Volum eintritt, und durch organische Säuren nicht gestört wird. Man benutzt am besten durch eine mässig starke Sapanholzextraktlösung gezogene und nachher getrocknete Streifen säurefreien Filtrirpapiers. Eine praktische Anwendung der Reaktion ergibt sich bei der Untersuchung von Essig und Wein auf freie Schwefelsäure. Da Salpeter- und Salzsäure ähnlich roth gefärbte

Verbindungen eingehen, wie Schwefelsäure, so ist bei der Untersuchung auf sie Rücksicht zu nehmen.

Proskauer.

Eine Modification der Phosphorsäurebestimmung in Knochenkohle von Alex. Stelling (*Repert. anal. Chem.* 1883, No. 4, 61—62). 5 g der Substanz werden im Platintiegel mit soviel Natronlauge angerührt, dass ein steifer Brei entsteht. Nach der Veraschung wird der Rückstand mit Salpeter und Soda geschmolzen, in Salpetersäure gelöst, auf 500 ccm verdünnt und darin die Phosphorsäure bestimmt.

Proskauer.

Ueber ein neues Reagens auf Titan und ein neues Oxyd dieses Metalles von Edward Jakson (*Chem. News* 47, 157). Das durch Reaktion von Wasserstoffsperoxyd auf Titansäure entstehende gelbe Oxyd, welches von Schön entdeckt und von Piccini (*diese Berichte* XV, 2221) kürzlich etwas näher untersucht worden ist, wird vom Verfasser, welcher sich der von ihm nicht citirten Abhandlung Piccinis genau anschliesst, als neu vorgeführt. Mit Hilfe des Wasserstoffsperoxydes will Verfasser Titansäure in der Asche von Steinkohlen, Fichtenholz, Bohnen- und Baumwollensamen gefunden haben.

Schertel.

Zur Bestimmung des Zink als Zinksulfid von R. Macarthur (*Chem. News* 47, 159).

Vergleichende Zuckerbestimmungen nach der Fehling'schen, Sachsse'schen und polarimetrischen Methode von B. Haas (*Zeitschr. anal. Chem.* 22, 215—220). Verfasser nahm die Versuche vor, um zu erfahren, ob die Sachsse'sche Methode der Zuckerbestimmung im gewöhnlichen unreinen Stärkezucker mit der Fehling'schen Methode übereinstimmende Resultate liefert und ob sie zur Zuckerbestimmung im Weine anwendbar ist. Die Resultate zeigen, dass im gewöhnlichen, unreinen Stärkezucker durch Polarisation stets zu hohe Zuckergehalte gefunden werden und dass dieselben mitunter eine ganz auffallende Höhe erreichen. Wenn auch in manchen Fällen zwischen der Fehling'schen und der Sachsse'schen Methode gut übereinstimmende Resultate erhalten werden, so trifft dies nicht im Allgemeinen zu, es können sich sogar bedeutende Differenzen ergeben. Die Sachsse'sche Methode lieferte bei manchen Stärkezuckersorten bedeutend höhere Resultate, als die Fehling'sche; Verfasser zieht die letztere der ersteren in diesem Falle vor.

Proskauer.

Ueber einige Reagentien auf Pflanzenalkaloide von R. Palm (*Zeitschr. anal. Chem.* 22, 224—228). Verfasser prüfte das Verhalten des Chinin, Cinchonin, Chinidin, Morphin, Codein, Narcotin, Strychnin, Brucin, Atropin, Berberin dem Natriumsulfantimoniat und dem Bleichlorid gegenüber. Berberin wird aus seiner Lösung durch eine concentrirte Kochsalzlösung vollständig als Chlorid gefällt. Proskauer.

Zur Bestimmung des Nicotins in Tabaken von Richard Kissling (*Zeitschr. anal. Chem.* 22, 199—214). Verfasser wendet sich gegen die von Skalweit seinen Arbeiten über das obige Thema gemachten Vorwürfe und unterwirft sowohl die Skalweit'sche, als auch seine Methode der Nicotinbestimmung einer vergleichenden Prüfung. Durch Vorversuche stellt der Verfasser fest, dass man das Nicotin als Platinchloridverbindung mit hinreichender Genauigkeit bestimmen kann, dass ferner das Nicotin bei der Destillation sowohl nach der Skalweit'schen Methode (im Wasserstoffstrom) auch nach derjenigen des Verfassers (im Wasserstoffstrom) keine Zersetzung oder nur eine solche erleidet, dass das Resultat der Titration nicht beeinflusst wird; da die Abspaltung von Ammoniak aus Nicotin in äquivalenten Mengen stattfindet. Die Zersetzung des Nicotins wird nicht durch die Destillation im Wasserstoffstrom, sondern durch die Gegenwart des Alkalis bedingt.

Bei den nun folgenden vergleichenden Untersuchungen der beiden in Rede stehenden Methoden ergaben die nach Skalweit ausgeführten Nicotinbestimmungen höhere Zahlen, als die nach dem Verfahren des Verfassers erlangten. Die nach dem letzteren erhaltenen ersten Destillate sind ammonfrei; zwischen den Resultaten der Titration und denjenigen der Platinsalzdarstellung fand in allen Fällen genügende Uebereinstimmung statt. Dagegen ergab die Titration der ersten Destillate bei der Anwendung der ersteren Methode gegenüber der Platinsalzdarstellung viel zu hohe Werthe, was auf einen Ammongehalt der Tabaksauszüge schliessen lässt. Aus den Gesamtversuchen zieht Kissling den Schluss, dass die Skalweit'sche Methode nicht brauchbar ist, und sucht im folgenden Theile seiner Arbeit die Zuverlässigkeit der seinigen darzuthun, wobei er folgende geringfügigen Aenderungen als praktisch erkannte. Einmal ist es rathsam, den mit der alkoholischen Natronlösung imprägnirten Tabak mehrere Stunden lang sich selbst zu überlassen, damit die Isolirung des Nicotins eine vollständige wird, alsdann empfiehlt es sich bei der Destillation einen langhalsigen Destillationskolben anzuwenden und dieselbe so zu betreiben, dass nach dem Uebergehen der ersten 100 ccm nur noch 10—15 ccm Flüssigkeit übrig bleiben. Man erhält so sämmtliches Nicotin gleich im ersten Destillat. (Vergl. Kissling, *diese Berichte* XIV, 2429; XV, 963. Skalweit, *diese Berichte* XIV, 1582 und 2712. *Arch. d. Pharm.* XVII, 2, 113. *Chem. Ztg.* 6, 119.)

Proskauer.

Ueber den Nachweis und die Bestimmung der Milchsäure von R. Palm (*Zeitschr. anal. Chem.* 22, 223—224). Vermischt man eine Lösung von basischem Bleiacetat mit alkoholischem Ammon im Ueberschuss (1:5—6), wodurch eine klare Lösung oder allenfalls nur eine Opalisirung entsteht und fügt wässrige Milchsäure hinzu, so wird

letztere in Verbindung mit Bleioxyd vollständig gefällt. Am zweckmässigsten setzt man zu einem Gemisch von Bleiessig und Milchsäure das alkoholische Ammon so lange hinzu, als noch ein Niederschlag entsteht. Er ist löslich in Essigsäure, Milchsäure, Aetzkali und Wasser, unlöslich in Alkohol. Die Analyse des Niederschlages ergab die Formel $3\text{PbO}, 2\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$.

Proskauer.

Ueber die in der Milch enthaltenen Eiweissstoffe von Leo Liebermann (*Zeitschr. anal. Chem.* 22, 232—233. Briefliche Mittheilung). Nachschrift zu vorstehender Mittheilung von Emil Pfeiffer (*ibid.*, 233—234). Liebermann reclamirt die Priorität des Nachweises von restirenden, durch Tannin fällbaren Eiweisskörpern in den letzten Filtraten, welche nach Herausschaffen von Casein und Albumin in der Kuhmilch nach Hoppe-Seyler verbleiben, indem er auf seine Arbeit in *Liebig's Annalen* 181, 90 ff. verweist. Pfeiffer hatte Danilewsky und Radenhausen in seiner Abhandlung: »Zur quantitativen Analyse der Muttermilch nebst einem Anhang über Kuhmilch« (vergl. *diese Berichte* XVI, 440) als die Entdecker dieses Eiweissrestes angeführt. Pfeiffer erkennt die Reclamation Liebermann's, soweit sich dieselbe auf den Eiweissrest der Kuhmilch erstreckt, an.

Proskauer.

Ueber den Gehalt der Weine an Phosphorsäure. J. Moritz (*Chem. Ztg.* VII, No. 17, 245) hat in 21 reinen 1881er Rheinweinen mittelst der Uran-Methode den Phosphorsäuregehalt ermittelt und denselben zwischen 0,0140 und 0,0428 pCt. schwankend gefunden. Bei 4 notorisch reinen Frankenweinen schwankte die Phosphorsäure zwischen 0,018 und 0,0313 pCt. Die vom Verf. erhaltenen Zahlen, sowie die von Musculus und Amthor (*diese Berichte* XV, 1218) und Fresenius und Borgmann (*ibid.* XVI, 443—446) mitgetheilten zeigen, dass es noch einer grossen Zahl derartiger Bestimmungen bedürfen wird, ehe man mit Sicherheit die Grenzen des Phosphorsäuregehaltes wird angeben können.

Proskauer.

Zur Schaumwein-Analyse von C. Schmitt (*Repert. anal. Chem.* 3, No. 6, 84—87). Verf. hat eine Reihe echter Schaumweine untersucht. Die Bestimmung der Kohlensäure ward unter Anwendung eines besonders construirten Bohrers direkt und volumetrisch bestimmt. Das spezifische Gewicht lag zwischen 1.0124 und 1.0600, der

Alkoholgehalt	zwischen	9.5	—	10.85	Gew. pCt.	
Kohlensäure	»	0.4048	—	1.5142	»	»
Freie Säure	»	0.46	—	0.72	»	» (ohne Kohlen- säure)
Extrakt	»	9.47	—	20.24	»	» (5—6 stündiges Trocknen b. 100°)

Mineralstoffe	zwischen	0.11	—	0.21	Gew. pCt.	
Glycerin	»	0.74	—	1.13	»	» (nach Borgmann's Methode)
Zucker	»	1.55	—	18.5	»	»
Weinstein	»	0.18	—	0.26	»	»
Schwefelsäure (SO ₃)	»	0.017	—	0.038	»	»
Phosphorsäure	»	0.012	—	0.030	»	» Proskauer.

Beiträge zur Weinanalyse von J. Nessler und M. Barth (*Zeitschr. anal. Chem.* 22, 159—171). Fortsetzung (vergl. *diese Berichte* XV, 959 und 1218). 6. Bestimmung der Weinsäure. Die Berthelot-Fleurieu'sche Methode liefert stets zu niedrige Resultate, weshalb Verfasser die folgende Modifikation empfehlen. Man nehme zweimal 20 ccm Wein, gebe zu der einen Probe 4 Tropfen (0.15—0.2 ccm) einer etwa 20procentigen Lösung von angesäuertem essigsäuren Kali, versetze darauf beide mit je 100 ccm Aetheralkohol, schüttele gut um und lasse verkorkt mindestens 18 Stunden an einem nicht über 10° C. warmen Orte stehen. Den abgeschiedenen Niederschlag löse man nach dem Abfiltriren des Alkoholäthers unter gelindem Erwärmen in nicht zu viel Wasser und titire die Lösung mit $\frac{1}{20}$ Normalalkali. Die Differenz beider Resultate giebt die Weinsäure an. Während in künstlichen Gemischen von Wasser, Weingeist, Aepfelsäure, Essigsäure und Weinsäure diese Methode zu befriedigenden Resultaten führten, fielen dieselben an Weinen in den meisten Fällen etwas zu niedrig aus. Stark gegipste Weine liefern auch nach diesem modificirten Verfahren unbrauchbare Resultate. (Vergl. Amthor, *diese Berichte* XV, 1217.) — Will man diese Differenzmethode umgehen, so kann man sich mit einer kleinen Abänderung des von den Verfassern zur qualitativen Erkennung freier Weinsäure angegebenen Verfahrens bedienen (l. c.). 50 ccm Wein werden zur dünnen Syrupconsistenz eingedampft, der Rückstand in einen Kolben gebracht, mit 96grad. Weingeist (ca. 70 pCt.) nachgespült, gehörig durchgeschüttelt und etwa 24 Stunden an einem kalten Orte stehen gelassen. Der Niederschlag wird filtrirt, mit Weingeist ausgewaschen und seine Acidität als Weinstein berechnet. (Diese Berechnung liefert nach den Autoren etwas zu hohe Resultate und empfehlen dieselben daher zur genaueren Bestimmung des Weinstein die Alkohol-Aetherfällung aus 20 ccm nach Berthelot-Fleurieu.) Das Filtrat wird nun entgeistet, dem Rückstande unter Umrühren 0.5 ccm angesäuertes 20procentiger Lösung von Kaliumacetat zugesetzt, und der neu gebildete Weinstein wie vorher ermittelt. — Wenn sich auch nach diesem Verfahren bei stark gegipsten Weinen ein Zusatz von Weinsäure der Entdeckung als solche in Folge des Kaligehaltes desselben entzieht, so erhält man doch für die freie Weinsäure, nicht wie bei der Differenzmethode, negative Werthe.

7. Bestimmung des Zuckers. Bei Anwendung der Fehling'schen Lösung muss der Gerbstoff erst aus dem Weine entfernt werden. Bei zuckerreichen Weinen kann das nicht mit Thierkohle geschehen, da diese ein gewisses Absorptionsvermögen für die meisten optisch aktiven Substanzen besitzt. In diesem Falle fügt man Bleiessig zum Weine hinzu und entfernt das überschüssige Blei durch Natriumcarbonat. In der filtrirten Flüssigkeit, nachdem diese auf den geeigneten Zuckergehalt verdünnt worden ist, ermittelt man den Zuckergehalt in gewöhnlicher Weise. In ausgegohrenen Weinen, die selten bis zu 0.3 pCt., meist weniger als 0.1 pCt. Zucker enthalten, kann man das Entfärben ohne beträchtlichen Fehler mit geringen Mengen reiner Thierkohle vornehmen. Bei der annähernden Zuckerbestimmung werden 5 ccm des mit etwas Aetzalkali oder Alkalicarbonat alkalisch gemachten, entfärbten Weines mit 2 ccm Fehling'scher Lösung in einem Reagensröhrchen im lebhaft kochendem Wasserbade erwärmt, bis die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit vollkommen klar ist; verlor die letztere völlig ihre blaue Farbe, dann enthält der Wein mehr als 0.2 pCt. Zucker und die Bestimmung muss wie oben angegeben vorgenommen werden; ist die Flüssigkeit noch deutlich blau, so setzt man weitere 5 ccm Wein zu; tritt nun Entfärbung ein, so liegt der Zuckergehalt zwischen 0.2 und 0.1 pCt., bleibt aber noch ein blauer Farbenton, dann enthält der Wein weniger als 1 pCt. Zucker. In der Abhandlung ist auch die Zeichnung eines Wasserbades dargestellt, in dem sich mehrere derartige Zuckerbestimmungen gleichzeitig ausführen lassen.

8. Erkennung und Gewinnung von Gummi arabicum im Wein. Während 4 ccm eines Naturweines, mit 10 ccm 96procentigen Weingeistes versetzt, nur eine schwache, in lockeren Flocken sich absetzende Trübung giebt und die Flüssigkeit klar wird, liefern Weine, denen zur Erhöhung ihres Extraktgehaltes Gummi oder Dextrin zugesetzt worden ist, bei dieser Behandlung einen starken, anfangs dick milchigen Niederschlag, der sehr bald in zähen Klumpen an den Wänden des Reagensglases haftet, und die Flüssigkeit bleibt milchig getrübt. Zeigt ein Wein bei dieser Vorprüfung das letztere Verhalten, so werden zur quantitativen Analyse 100 ccm Wein zum Syrup eingedampft, darauf mit 90gradigem Alkohol in hinreichender Menge versetzt und nach 2stündigem Absitzenlassen der Fällung filtrirt. Bei Naturweinen beträgt der Niederschlag nach Abzug des Weinsteines etwa 0.3—0.4 pCt. und ist durch Behandeln seiner wässrigen Lösung mit etwas Salzsäure unter Druck bei 110° C. nicht in Zucker überführbar. Bei Gegenwart von Gummi arabicum oder Dextrin ist die Gewichtsmenge des Alkoholniederschlages bedeutender und lässt sich in Zucker überführen. Die ermittelte Zuckermenge entspricht der Arabinsäure des arabischen Gummis. Gummi arabicum unterscheidet

sich von Dextrin durch sein optisches Verhalten und Fällbarkeit durch Bleiessig aus wässriger Lösung; ersterer wird von Thierkohle wenig absorbiert und geht beim Kochen in offenem Gefäss oder durch sehr langes Stehen in Dextrin über.

9. Zur Bestimmung der fixen und flüchtigen Säuren. Bei der Bestimmung der fixen Säuren durch Eindampfen und 20 Minuten langes Erhitzen von 20 ccm Wein auf dem Wasserbade findet eine theilweise Zersetzung derselben statt; die Menge der bei diesem Verfahren zersetzten fixen Säure ist bei demselben Weine nicht immer völlig gleich. Man erhält demnach auch in den meisten normalen Weinen einen zu hohen Gehalt an flüchtigen Säuren. — Auf Grund ihrer Versuche glauben die Verfasser den Satz aussprechen zu dürfen, dass essigstichfreie Weine einen Extraktrest von mindestens 10 pCt. nach Abzug der Gesamtsäure, Weine mit einem Gehalt von mehr als 1 pCt. flüchtiger Säure einen Extraktrest von mindestens 11 pCt. nach Abzug der fixen Säure enthalten müssen, wobei die fixe Säure aus der Differenz der Gesamtsäure und der flüchtigen Säure zu berechnen und die letztere nach einer rationellen Destillationsmethode zu bestimmen ist. Verfasser haben das folgende Destillationsverfahren zu diesem Behufe als brauchbar erprobt: Anstatt dem Weine selbst einen Zusatz zu geben, der bei einiger Concentration seinen Siedepunkt erhöht, lassen dieselben die Destillation aus einem Bade stattfinden, dessen Siedepunkt bei 119° liegt, setzen das Erhitzen des Destillationsrückstandes bei dieser Temperatur eine Zeit lang fort und bestimmen danach die Acidität des Destillats. Als Bad bewährt sich am besten eine Chlorcalciumlösung von 1.41 spec. Gew. mit 41 pCt. Chlorcalcium. Die Bestimmungen geschehen mit 50 ccm Wein; die Destillation liessen Verfasser vom Beginn des Erhitzen des Bades an etwa 2 Stunden dauern (bisweilen gegen das Ende unter Einleiten eines Kohlensäurestromes).

10. Prüfung auf Gerbstoff in den Weissweinen. Die durch Uebergiessen von Traubentrestern mit Zuckerwasser erhaltenen Trester oder petiotisirten Weine zeichnen sich gewöhnlich durch niederen Gehalt an Extrakt und an fixen Säuren (wenn nicht Weinsäure zugesetzt ist) und durch hohen Gehalt an Asche, flüchtiger Säure und Gerbstoff aus. Bei Weissweinen von hohem Aschen-, niedrigem Extrakt- und Säuregehalt ist es mithin wichtig festzustellen, ob viel oder wenig Gerbstoff darin enthalten ist. — Zum Nachweise kleiner Mengen Gerbstoffes und zur annähernden Schätzung des Gehaltes davon wird in 10 ccm Wein, wenn nöthig, mit titrirter Alkaliflüssigkeit die freie Säure bis auf 5 pCt. abgestumpft (junge Weine werden durch wiederholtes Schütteln von der absorbierten Kohlensäure befreit); sodann fügt man 1 ccm 40procentiger Natriumacetatlösung hinzu und zuletzt tropfenweise 10procentige Eisenchloridlösung. Ein Tropfen der letzteren

genügt zur Ausfällung von je 0.5 pCt. Gerbstoff. Echte Weissweine färben sich dabei kaum oder nur wenig dunkel; bei Tresterweinen entstanden so starke Schwarzfärbung und nach 24 Stunden so starke, flockige, schwarze Niederschläge, wie sie bei Zusätzen von 0.05 bis 0.2 pCt. Tannin zu gerbstoffreinem Weine erzielt wurden.

11. Notiz zur Glycerinbestimmung in Süssweinen. Verfasser entfernen den Zucker, indem sie 50 ccm Wein mit etwa 10 g Sand und pulverigem, abgelöschtem Kalk auf dem Wasserbade erwärmen, wobei sich Zuckerkalk bildet. Diesen fällt man mit 96 procentigem Alkohol aus, filtrirt, verdampft den Weingeist und behandelt den Rückstand weiter wie den ersten Eindampfrückstand eines gewöhnlichen nicht süßen Weins.

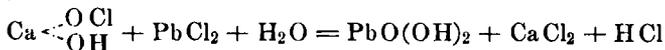
Proskauer.

Bericht über Patente

von Rud. Biedermann.

Manufacture de Javel in Paris. Fabrikation von Schwefelsäure. (Engl. P. 1752 vom 13. April 1882.) Der Erfinder findet einen grossen Vortheil darin, die Stickstoff-Sauerstoff-Verbindungen nicht in die erste Bleikammer allein, sondern zu geringen Theilen auch in die folgenden Kammern und in den Gay-Lussac-Thurm einzuführen. Werden die nitrosen Verbindungen nur in die erste Kammer gebracht, so kann die Temperatur sich hier so erhöhen, dass eine Reduktion zu Stickoxydul, selbst zu Stickstoff eintritt, während in den folgenden Kammern die Temperaturen zu niedrig für die Schwefelsäurebildung sein können. Infolge der Anwendung von Schwefelsäure, welche etwas Nitrose enthält, für den Gay-Lussac sollen aus diesem weder nitrose Dämpfe noch schweflige Säure entweichen.

Farnham Maxwell Lyte in London. Fabrikation von Bleisuperoxyd. (Engl. P. 1721 vom 12. April 1882.) Bei der Einwirkung von Chlorkalk auf ein gelöstes Bleisalz in der Kälte bildet sich Bleisuperoxyd nur äusserst langsam. In der Wärme aber wirkt die entstandene Salzsäure auf Bleisuperoxyd und es entwickelt sich Chlor:



und $4 \text{HCl} + \text{PbO(OH)}_2 = \text{PbCl}_2 + 3 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{Cl}$.

Dies wird vermieden durch Zusatz der entsprechenden Menge Kalkhydrat:

