

Referate.

Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

Einige kleine Aenderungen am Pyknometer von Georg W. A. Kahlbaum (*Pogg. Ann.* N. F. 19, 378—384). Verfasser beschreibt 1) eine Vorrichtung, welche gestattet, das Pyknometer aus-zupumpen und das luftleere mit zu verdrängenden Flüssigkeit zu füllen; 2) eine Abänderung am Flaschenpyknometer, durch welche der Fehler vermieden wird, welcher durch Verdunstung an der Schliffstelle des eingetauchten Thermometers eintritt; 3) ein Pyknometer von sehr kleinem Volumen, mit welchem das specifische Gewicht flüssiger Körper an sehr geringen Mengen Substanz mit zufriedenstellender Genauigkeit gemessen werden kann. Mit dem letzteren Apparate wurde das specifische Gewicht des Zimmtsäure-Glycerinester = 1.2708, bezw. 1.2704 und dasjenige des Zimmtsäurepropylesters = 1.0465 er-mittelt. Zu klarem Verständniss der Modifikationen muss auf die Zeichnungen des Originales verwiesen werden.

Schertel.

Methode zur Anstellung von Versuchen in zugeschmolzenen Röhren im Kleinen von E. Drechsel. (*Journ. pr. Chem.* N. F. 27, 422). Das 3—4 mm weite, 5—6 cm lange, zu einer langen Spitze ausgezogene, aus gewöhnlicher Gasleitungsröhre gefertigte Röhrchen wird durch einen schlecht schliessenden Kork in einem Probirrohr festgehalten, in welchem die je nach der gewünschten Temperatur zu wählende Flüssigkeit zum Sieden erhitzt wird. Der Apparat ist voll-kommen durchsichtig und hinter einer Glasscheibe stehend für den Beobachter ungefährlich.

Schotten.

Als eine specielle Form von Gasometern beschreibt L. G. de Saint-Martin (*Bull. Soc. Chim.* 39, 377—384) ein Glockengasometer, dessen Glocke sich in einer Sperrflüssigkeit (Wasser oder besser Chlor-kalciumlösung) bewegt, welche einen Raum von Gestalt eines Hohl-cylinders einnimmt. Bezüglich der mechanischen Details sei auf die Zeichnungen der Originalen verwiesen.

Gabriel.

Ueber eine thermochemische Methode in wässriger Lösung mit freiem Sauerstoff zu oxydiren von E. Mulder (*Rec. Trav. chim.* II, 44—45). Arsenige Säure in wässriger Lösung geht beim Schütteln mit Platinschwarz in Arsensäure über; diese Reaktion soll thermochemisch verwerthet werden zur direkten Bestimmung der Constante des Ausdrucks $As_2O_3 \cdot Ag. O. O.$

Gabriel.

Ueber den kritischen Punkt der verflüssigbaren Gase von J. Jamin (*Compt. rend.* 96, 1448). Verfasser betrachtet den absoluten Siedepunkt eines Gases nicht, wie es gewöhnlich geschieht, als den Temperaturpunkt, bei welchem eine Flüssigkeit unabhängig von dem auf ihr lastenden Druck vollständig in Gas sich verwandelt, sondern als den Punkt, bei welchem das Volumengewicht einer Flüssigkeit gleich wird dem spezifischen Gewicht des auf ihr befindlichen comprimierten Gases. Darum verschwindet der Meniscus bei dieser Temperatur und es bildet sich in den Röhren Nebel, weil die Flüssigkeitströpfchen in dem Gase umherschweben. Wenn man daher ein Gas in einem geschlossenen Raum zusammenpresst, so wird die Spannung des Gases bis zu einem Maximum zunehmen und dann das Gas sich verflüssigen, das ist der Kochpunkt des Gases unter dem betreffenden Druck. Dieser Druck nimmt schnell zu mit steigender Temperatur, ohne jegliche obere Grenze, aber bei niederen Temperaturen ist die Dichtigkeit des gesättigten Dampfes geringer als die der entstandenen Flüssigkeit, bei höherer Temperatur wird bei irgend einem Punkt die Dichtigkeit beider gleich, das ist der kritische Punkt. Oberhalb des kritischen Punktes geht die Verdampfung der Flüssigkeit ohne Wärmeabsorption vor sich, weil keine Ausdehnung bei der Vergasung eintritt. — Als Beweis für seine Ansicht führt Verfasser das Experiment von Cailletet an, der ein Gemenge von einem Theile Kohlensäure und 5 Theilen Luft in seinem Apparate bis zur Verflüssigung der ersteren zusammenpresste und dann, ohne die Temperatur zu verändern, den Druck auf 150—200 Atmosphären vermehrte. Die Flüssigkeit verschwand nun vollständig. Ferner hat Cailletet auf Veranlassung des Verfassers den Versuch mit einem Gemenge von Kohlensäure und Luft einerseits, und Kohlensäure und Wasserstoff andererseits wiederholt und bei verschiedenen Temperaturen den Druck bestimmt, bei welchem die Flüssigkeit verschwand. Es musste der Druck in der zweiten Versuchsreihe grösser sein. Der Druck, welcher zum Verschwindenlassen der verflüssigten Kohlensäure nothwendig war, betrug für das mit Luft gemischte Gas bei 15^o—135 Atmosphären, bei 16^o—130, 17^o—125, 18^o—120, 19^o—114, 20^o—108, 21^o—102, 22^o—96, 23^o—90, 24^o—85, 25^o—79 Atmosphären. Für die mit Wasserstoff gemischte Säure war für dieselben Temperaturen folgender Druck erforderlich: 15^o—245, 16^o—236, 17^o—227, 18^o—218, 19^o—208, 20^o—199, 21^o—190, 22^o—181, 23^o—172, 24^o—163, 25^o—153

Atmosphären. Allein nach dieser Annahme müsste bei noch grösserem Druck oder höherer Temperatur wieder Flüssigkeit im oberen Theil der Röhre erscheinen, wenn das Volumgewicht des Gases grösser wird als das der Flüssigkeit. Nach dieser Richtung hin unternommene Versuche haben ein negatives Resultat ergeben.

Pinner.

Die Fluorescenz der Jodlösungen von E. Lommel (*Pogg. Ann.* N. F. 19, 356—358). Lässt man durch ein mit nicht zu dichtem Joddampfe gefülltes Glaskölbchen das durch eine Linse concentrirte Sonnenlicht fallen, so tritt ein orangegelber Strahlenkegel hervor. Dieser erscheint besonders auffällig, wenn das erregende Licht vorher durch grünes Glas gegangen ist. Am wirksamsten erweisen sich die grünen Strahlen beiderseits der Linie *E*, weniger die gelben und blaugrünen, völlig unwirksam die rothen, blauen, violetten und ultravioletten Strahlen. Die letzteren werden, wie durch besonderen Versuch constatirt wurde, vom Joddampfe nicht merklich absorhirt. Das Spektrum des Fluorescenzlichtes zeigt sich aus Roth, Orange, Gelb und Grün zusammengesetzt und erscheint continuirlich ohne hellere und dunklere Streifen. Der Joddampf ist bis jetzt das einzige der Fluorescenz fähige Gas; weder Untersalpetersäure noch Chlor, noch die Dämpfe von Brom und Schwefel lassen diese Erscheinung beobachten.

Schertel.

Schwefelkohlenstoffhydrat von F. P. Venable (*Americ. Chem. Journ.* 5, 15—19). Wartha hat in *diesen Berichten* III, 80 und IV, 180 die blumenkohllartigen Bildungen bei Verdunstung von Schwefelkohlenstoff als starres wasserfreies Kohlendisulfid erklärt, was von Ballo (*diese Berichte* IV, 118, 160, 294) bestritten wurde. Nach Versuchen des Verfassers kann in einer mit Schwefelsäure getrockneten Luft die Bildung des betreffenden Körpers nicht stattfinden, sondern nur in einer Atmosphäre, welche mit Wasserdampf noch nicht völlig gesättigt ist. Eine bestimmte Bildungs- und Zersetzungstemperatur (Wartha giebt -12° C. an) lässt sich nicht beobachten.

Schertel.

Ueber Phosphoresquisulfid von Isambert (*Compt. rend.* 96, 1499). Die von Lencoine aus rothem Phosphor und Schwefel hergestellte Verbindung P_4S_3 hat Verfasser auch aus weissem Phosphor zu gewinnen vermocht, indem er die Heftigkeit der Reaction durch Zusatz von Sand zur Reaktionsmasse mit Erfolg zu mässigen suchte. Man schmilzt in einer mit Kohlensäure gefüllten Retorte Phosphor und Schwefel in berechneter Menge im Wasserbad zusammen, setzt unter Umschütteln das doppelte Gewicht Sand zu und erhitzt dann auf freiem Feuer bis zum Eintreten der Reaction. Darauf wird die Verbindung abdestillirt. Sie ist eine gelbe krystallinische Masse, die bei 100° sich entzündet und langsam brennt, bei 167° schmilzt, bei ca. 380° siedet und das specifische Gewicht 2.0 bei 11° besitzt. Eine

Dampfdichtebestimmung ergab 7.9 statt 7.62. Die Wärmeentwicklung bei ihrer Entstehung wurde für die Menge $P_4 + S_3 = 36.8$ Cal. gefunden. Pinner.

Eine Modifikation von Noacks Verfahren zur Darstellung von Kohlenoxyd von Leonard P. Kinnicut (*Americ. Chem. Journ.* 5, 43). Das von Noack in *diesen Berichten* XVI, 75 beschriebene Verfahren der Kohlenoxydgewinnung ändert der Verfasser dahin ab, dass er gepulverten Magnesit, gemischt mit dem doppelten Gewichte Zinkstaub in einer kupfernen Retorte erhitzt. Schertel.

Ueber einige Bleidoppelsalze von G. André (*Compt. rend.* 96, 1502). Verfasser beschreibt im Anschluss an seine frühere Mittheilung (vergl. *diese Berichte* XVI, 783) einige neue Bleiammoniumdoppelsalze. Durch Auflösen von Glätte in einer heissen, aber nicht kochenden concentrirten Salmiaklösung (1:1) entsteht das Salz $PbCl_2 \cdot 6NH_4Cl \cdot H_2O$. Durch kaltes Wasser wird dieses Salz zersetzt, indem Bleioxychlorid $PbO \cdot PbCl_2 \cdot H_2O$ als weisses amorphes Pulver sich abscheidet, während aus der Lösung beim Concentriren das Salz $4PbCl_2 \cdot 2NH_4Cl \cdot 6H_2O$ auskrystallisirt. Durch Erhitzen des ursprünglichen Salzes mit Wasser auf 200^0 erhält man das erwähnte Bleioxychlorid in weissen Nadelchen. — Beim Auflösen von Bleibromid in heisser Bromammoniumlösung scheidet sich während des Erkaltes das Salz $7PbBr_2 \cdot 12NH_4Br \cdot 7H_2O$ aus und aus der Mutterlauge nach dem Verdampfen das Salz $2PbBr_2 \cdot 14NH_4Br \cdot 3H_2O$. Löst man Bleiglätte in heisser Bromammoniumlösung, so erhält man das Salz $PbBr_2 \cdot 6NH_4Br \cdot H_2O$, welches bei der Zersetzung durch kaltes Wasser das Oxybromid $PbO \cdot PbBr_2 \cdot 1\frac{1}{2}H_2O$ amorph, beim Erhitzen mit Wasser auf 200^0 das krystallinische Oxybromid $PbO \cdot PbBr_2 \cdot H_2O$ liefert. Pinner.

Untersuchung eines Kalium-Iridiumdoppelsalzes von Lecoq de Boisbaudran (*Compt. rend.* 96, 1406). Verfasser hat vor Kurzem mitgetheilt, dass beim Erhitzen von Iridiumverbindungen mit Kaliumbisulfat bis zum Schmelzen und Behandeln des Produkts mit Kaliumsulfatlösung ein grünes Doppelsalz ungelöst bleibt. Dieses Doppelsalz hat die Zusammensetzung $Jr_2(SO_4)_3 \cdot 3K_2SO_4$, ist in reinem und mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser löslich, fast unlöslich in gesättigter Kaliumsulfatlösung, ist in saurer Lösung unveränderlich, wird aber durch Neutralisiren der Lösung mit Kaliumhydrat oder Ammoniak unter Abscheidung von violetter Iridiumoxyd zersetzt, indem die Flüssigkeit zugleich blassrosafarben wird. Durch einen kleinen Ueberschuss von Kali wird das Iridium nicht sofort gefällt, wohl aber wenn die Flüssigkeit zum Kochen erhitzt wird. Beim Kochen mit Königswasser wird das Salz langsam zersetzt, indem sich Iridiumtetrachlorid bildet. Pinner.

Organische Chemie.

Neue Methode zur Darstellung der »acides alkylnitreux« von G. Chancel (*Compt. rend.* 96, 1466). Verfasser hat im Anschluss an seine früheren Untersuchungen über die Einwirkung der Salpetersäure auf Acetone gefunden, dass man durch Erwärmen von alky-substituirten Acetessigäthern mit Salpetersäure die Dinitroderivate der Kohlenwasserstoffe nach folgendem Schema erhält: $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{C}_n \text{H}_{2n+1}) \cdot \text{CO}_2 \text{C}_2 \text{H}_5$ giebt $\text{CH}_3 \text{CO}_2 \text{H}$ und $\text{C}_n \text{H}_{2n+1} \text{CH} \cdot (\text{NO}_2)_2$ und CO_2 u. s. w. Diese als Dinitroverbindungen von Victor Meyer und seinen Schülern kennen gelehrte Körperklasse nennt Verfasser »acides alkylnitreux« (vergl. *diese Berichte* XII 287). Aus den Dinitroverbindungen entstehen hierbei Essigsäure und Aethylnitrit. Der Acetessigäther selbst liefert nur diese drei letzten Verbindungen. Bei der Lebhaftigkeit der Reaktion dürfen nicht mehr als 5–10 ccm des Aethers auf einmal zur Verwendung kommen. Man erwärmt den Aether schwach im langbalsigen Kolben und fügt nach und nach ein gleiches Volumen Salpetersäure ($d=1.35$) hinzu. Sobald die Entwicklung rother Dämpfe nachzulassen beginnt, gießt man die Flüssigkeit in Wasser. Bei zu langer Einwirkung der Salpetersäure werden die Dinitroverbindungen zerstört. Zur Reinigung wird das abgeschiedene Oel etwas gewaschen und in alkoholischer Lösung (1:2) mit alkoholischer Kalilauge versetzt, um das Kaliumsalz abzuscheiden, welches nach dem Waschen mit Alkohol und Aether aus 5–6 Theilen Wasser umkrystallisirt werden kann.

So wurde dargestellt aus Methylacetessigäther das Dinitroäthan, dessen Kaliumsalz in voluminösen Prismen krystallisirt und identisch ist mit dem aus Propion, Methyläthylketon, Isobutyron und Isovaleron vom Verfasser früher dargestellten Salz. — Aethylacetessigäther liefert Dinitropropan, dessen Kaliumsalz $\text{C}_2 \text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{NO}_2)_2 \text{K}$ in gelben Prismen krystallisirt, in einer Glasröhre schon bei 106° explodirt, im Wasserbad erhitzt allmählich einen Gewichtsverlust bis zu 42 pCt. erleidet und einen weissen nicht mehr explodirbaren Rückstand hinterlässt. Trocken hält es sich im geschlossenen Gefäss unverändert, in feuchtem Zustande entwickelt es allmählich Stickstoffdioxiddämpfe. — Aus Propylacetessigäther erhält man Dinitrobutan, dessen Kaliumsalz in Tafeln oder langen Nadeln krystallisirt und bei 0° in 40.3 Theilen, bei 20° in 21.7 Theilen, bei 40° in 12.2 Theilen Wasser löslich ist, und dessen Silbersalz $\text{C}_4 \text{H}_7(\text{NO}_2)_2 \text{Ag}$ tiefgelbe Blättchen bildet. Das freie Dinitrobutan ist eine farblose, in Wasser unlösliche unter theilweiser Zersetzung bei 197° siedende Flüssigkeit vom specifischen Gewichte 1.205 bei 15° .

Pinner.

Ueber Phenylamidopropionsäure, Amidovaleriansäure und einige andere stickstoffhaltige Bestandtheile der Keimlinge von *Lupinus luteus* von E. Schulze und J. Barbieri (*Journ. pr. Chem.* N. F. 27, 337—362). Dem in diesen Berichten XIV, 1785 über Darstellung und Eigenschaften der Phenylamidopropionsäure mitgetheilten ist nur wenig hinzuzufügen. Die Säure ist höchst wahrscheinlich identisch mit dem von Erlenmeyer und Lipp (*diese Berichte* XV, 1006) synthetisch dargestellten Phenylalanin.

Der beim Erhitzen der Säure neben Phenyläthylamin erhaltene Körper ist durch Wasserabspaltung entstanden; er hat die Zusammensetzung C_9H_9NO ; ist unlöslich in Alkalien und Säuren. Er krystallisirt aus heissem Alkohol in feinen Nadeln, die bei 280° schmelzen und bei stärkerem Erhitzen unter Entwicklung von Styrolgeruch sublimiren. — In den Mutterlaugen des Kupfersalzes der Phenylamidopropionsäure ist das Kupfersalz einer Amidovaleriansäure enthalten. Dasselbe löst sich auch nach dem Eindampfen wieder in Wasser und unterscheidet sich hierdurch von dem Kupfersalz des Phenylalanins sowohl wie des Leucins. Die Amidovaleriansäure krystallisirt aus verdünntem Alkohol in durchscheinenden, glänzenden Blättchen, löst sich ziemlich leicht in Wasser, wenig in Alkohol, reichlich in heissem verdünntem Alkohol. Sie verflüchtigt sich beim Erhitzen zu einem weissen, wolligen Sublimat, wie das Leucin und verbreitet bei stärkerem Erhitzen auch denselben Geruch wie dieses. Die Amidovaleriansäure aus den Lupinenkeimlingen hat grosse Aehnlichkeit mit der normalen Amidovaleriansäure von Lipp (*Ann. Chem. Pharm.* 211, 354, *diese Berichte* XV, 933) und der von Schützenberger (*Ann. Chim. Phys.* 16, 283) durch Zersetzung von Albumin durch Barytwasser erhaltenen Säure.

Ausser Phenylamidopropionsäure und Amidovaleriansäure fanden sich in den Lupinenkeimlingen Hypoxanthin und Xanthin, Lecithin, Peptone, viel Asparagin und geringe Mengen von Tyrosin und Leucin.

Schotten.

Ueber ein Dinitrodiäthylanilin und über die Bereitung von Diäthylamin von P. von Romburgh (*Rec. trav. chim.* II, 35—40). 1 Volumen Diäthylanilin wird in 2 Volumen concentrirter Schwefelsäure gelöst, nach dem Erhalten mit 3 Volumen Salpetersäure (spec. Gew. = 1.48) unter Kühlung vermischt und dann in Wasser gegossen, wobei eine gelbe Fällung entsteht, welche aus Alkohol in dunkelgelben, langen Nadeln vom Schmp. 80° anschießt. Dieselben sind α -Dinitroäthylanilin (1, 2, 4; denn sie entstehen auch aus α -Dinitrobrombenzol und Diäthylamin), lösen sich leicht in heissem Alkohol, Benzol, Aceton, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Essig- und Aethyläther, wenig in Petroleumäther, gar nicht in Wasser und zerfallen beim

Kochen mit Kalilauge in α -Dinitrophenol (Schmp. 114^o) und Diäthylamin (analog aber schneller zerfällt die Methylverbindung vergl. Mertens, *diese Berichte* X, 995). Aus α -Dinitrobrombenzol und Dimethylanilin entsteht α -Dinitrodimethylanilin vom Schmp. 87^o (vergl. Leymann *diese Berichte* XV, 1234).

Gabriel.

Einige Reductionen mit Zink und Ammoniak von W. G. Mixer (*Amer. chem. Journ.* 5, 1—7). 1 Theil *p*-Nitroacetanilid (Schmp. 207^o) in 20 Theilen Alkohol gelöst wird mit 4—10 Theilen concentrirtem Ammoniak, 4—10 Theilen Zinkpulver und einigen Cubikcentimetern Platinchloridlösung versetzt, und nachdem die Gasentwicklung schwächer geworden, unter wiederholtem Umschütteln und Erwärmen 3 Tage stehen gelassen. Es scheiden sich 0.5 Theile *p*-Azoxyacetanilid, $(N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_2H_3O)_2O$, aus, welches aus siedendem Alkohol in kleinen, hellgoldgelben, haarförmigen Nadeln anschliesst, bei 275—278^o schmilzt und in kaltem Alkohol sehr wenig löslich ist. In der Mutterlauge findet sich die entsprechende, noch zu untersuchende Azoverbindung. *m*-Nitracetanilid scheint den Analysen zufolge ein Gemisch gleicher Moleküle Azo- und Azoxyacetanilid zu bilden. Azoxyacetanilid wird durch heisses alkoholisches Kali in *p*-Azoxyanilin, $O(N \cdot C_6H_4 \cdot NH_2)_2$ vom Schmp. 182—184^o verwandelt, welches leicht in Alkohol, wenig in heissem Wasser löslich eine faserige, gelbe Masse darstellt, Salze bildet (Sulfat, Chlorhydrat, Chloroplatinat), durch Zinn und Salzsäure in Phenylendiamin vom Schmp. 140^o übergeht und durch Schwefelammonium nicht reducirt zu werden scheint. Löst man 20 g *m*-Nitrobenzanilid in siedendem Alkohol (300 ccm) und gesättigtem alkoholischen Ammoniak (200 ccm) und giebt 300 g Zinkpulver, sowie 1 ccm Platinlösung hinzu, so füllt *m*-Azoxybenzanilid $(N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_5 \cdot CO)_2O$, vom Schmp. 272^o aus, welches fast unlöslich in Alkohol, Aether und Benzol, nach dem Ausziehen der Fällung mit Alkohol und Salzsäure als hellgelbes, äusserst leichtes Pulver zurückbleibt. An siedendes alkoholisches Kali scheint es nur eine Benzoylgruppe abzugeben. Durch länger (7—21 Tage) andauernde Berührung mit Zinkpulver unter den obigen Bedingungen geht das *m*-Nitrobenzanilid in ein Gemisch der entsprechenden Azo- und Azoxyverbindung und schliesslich in $C_6H_4 \cdot NH_2 \cdot NH \cdot COCH_3$ (Schmp. 124^o) über.

Gabriel.

Einfache Darstellungsweise von Phenetol von H. Kolbe (*Journ. pr. Chem.* N. F. 27, 425). Rohe Aetherschwefelsäure, durch rasches Mischen gleicher Volume Alkohol und Schwefelsäure bereitet, wird nach dem Erkalten mit Wasser verdünnt, mit Soda schwach alkalisch gemacht und über freiem Feuer eingedampft, bis reichliche Mengen schwefelsaures Natron auskrystallisirt sind. Die davon warm abgossene Lösung wird mit einer dicklichen Lösung von Phenol-

natrium in einem Autoclaven mehrere Stunden auf 150° erhitzt. Bei Berechnung der anzuwendenden Menge Phenolnatrium wird von der Annahme ausgegangen, dass 50 pCt. des Alkohols in ätherschwefelsaures Natron übergegangen sind. Das nach dem Oeffnen des Autoclaven auf dem halbfesten Salzgemisch schwimmende Phenetol wird mit Wasser geschüttelt und rectificirt. Auf demselben Wege lässt sich Anisol und ohne Zweifel auch deren Nitroverbindungen darstellen.

Schotten.

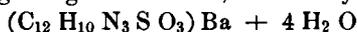
Ueber Isopikraminsäure von Charles W. Dabney jr. (*Amer. Chem. Journ.* 5, 20—38). Das Chlorhydrat der α -*m*-Amidosalicylsäure $C_6H_3 \cdot COOH \cdot OH \cdot NH_2$ ($= 1:2:5$) wurde aus der entsprechenden Nitrosäure (Schmp. 228°) durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure und Eindampfen des entzinnten Filtrats im Schwefelwasserstoffstrom erhalten. Durch dreistündige Einwirkung von Benzoylchlorid bei 170—180° entsteht daraus eine wasserunlösliche Masse, aus welcher durch Kochen mit Baryumhydrat das Baryumsalz der α -Benzoylamidosalicylsäure isolirt werden kann. Die Säure, ein weisses Pulver, schmilzt unter Schwärzung bei 252°; sie löst sich nicht in Benzol, Gasolin oder Naphta; ihr Baryumsalz ($C_6H_3 \cdot OH \cdot NHCO_2C_6H_5 \cdot CO_2$)₂ Ba + 6H₂O bildet feine Nadeln, ebenso das anscheinend wasserfreie Calciumsalz; löst man sie in 20—30 Theilen Eisessig, setzt zu je 100 ccm der Lösung 2—5 Tropfen Salpetersäure erhitzt auf 80° und giesst die Flüssigkeit, sobald sie hellgelb geworden, in ca. 4 Volumen Wasser, so erhält man Benzoyl-*p*-amidodinitrophenol ($NH_2 \cdot COC_6H_5 : NO_2 : OH : NO_2 = 1:3:4:5$, analog der Bildung von $C_6H_3 \cdot NO_2 \cdot OH \cdot NO_2$ (1, 2, 3) aus $C_6H_3 \cdot COOH \cdot OH \cdot NO_2$, siehe Hübner und Babcock *diese Berichte* XII, 1346) in glänzenden gelben Platten, welche leicht von Eisessig, etwas weniger von Alkohol, noch schwerer von Benzol und Naphta, sehr wenig von Wasser aufgenommen werden, bei 150° rothe Dämpfe geben und dann bei 250° schmelzen; die Salze dieses Phenols sind krystallinisch und zeigen schönen Goldglanz: das leicht lösliche Kaliumsalz und anscheinend das Bleisalz sind wasserfrei, das Baryumsalz enthält 3H₂O (auf 1 Ba), das Calciumsalz 4,5H₂O (auf 1 Ca). Wird Benzoyl *p*-amidodinitrophenol (1 g) mit 5 ccm concentrirter Salzsäure und 3 ccm Wasser 12 Stunden auf 130° erhitzt so zerfällt es in Benzoesäure und Di-*o*-nitro-*p*-amidophenol (Isopikraminsäure) vom Schmp. 170°, feine, im feuchten Zustand goldglänzende, trocken braungelbe Nadelchen bildend sehr wenig in kaltem leicht in heissem Wasser löslich. Zum Schluss giebt Verfasser eine Uebersicht der Unterschiede zwischen Isopikraminsäure ($NO_2 : OH : NH_2 : NO_2 = 1:2:3:5$) I und Pikraminsäure ($NO_2 : OH : NO_2 : NH_2 = 1:2:3:5$) (II).

I.	II.
Schmelzpunkt: 170°.	165°.
Löslichkeit: Leicht in warmem, schwer in kaltem Wasser mit blauerer Farbe.	Wenig in warmem oder kaltem Wasser mit orangerother Farbe.
Kalialsalz: Blauschwarze Nadeln, leicht in Wasser löslich.	Rothe, durchsichtige Tafeln, ziemlich wasserlöslich.
Benzoylverbindung: Schmp. 250°. Röthliche, goldglänzende Blättchen.	Schmp. 220°. Grünlichgelbe Nadeln.
Kaliumsalz enthält 1 H ₂ O und bildet schön rothe, goldglänzende Nadeln.	Kaliumsalz enthält 2 H ₂ O und bildet rothgelbe Nadeln.
Baryumsalz enthält 3 H ₂ O, ist in warmem Wasser leicht löslich.	Baryumsalz enthält 5 H ₂ O, ist in Wasser äusserst schwer löslich.

Gabriel.

Ueber Nitro- und Amidoderivate des Azobenzols von J. V. Janovsky (*Monatsh. für Chem.* 4, 276—283). Vor kurzem hat Verfasser mitgetheilt (vergl. *diese Berichte* XV, 2370), dass beim Nitriren von Azobenzolsulfonsäure zwei Mononitroderivate entstehen, von denen das leichter lösliche, als β -Nitroazobenzolsulfonsäure bezeichnete in grösserer Menge erhalten und näher untersucht wurde. Da dasselbe bei der Reduktion Metaphenyldiamin und Sulfanilsäure lieferte, wurde seine Constitution als $C_6H_4 \cdot \overset{3}{N}O_2 \cdot \overset{1}{N}_2 \cdot C_6H_4 \cdot \overset{4}{S}O_3H$ aufgefasst. Die schwerer lösliche α -Nitroazobenzolsulfonsäure wurde damals nur in sehr geringer Menge gewonnen. Nach folgendem Verfahren erhält man jedoch ungefähr gleiche Ausbeuten von beiden Modificationen. Azobenzolsulfonsäure wird mit 5 Theilen Salpetersäure ($d = 1.40$) zur völligen Lösung bis 115° erwärmt und dann erkalten gelassen. Bei 8—10° scheidet sich die α -Modification in langen Nadeln ab, während in der Mutterlauge die β -Modification bleibt. Diese, wie unveränderte Azobenzolsulfonsäure aussehende schwer lösliche Modification, krystallisirt aus Wasser in langen orangegelben Nadeln mit 3 H₂O, ist bei 10° in 32 Theilen Wasser löslich, sehr wenig in verdünnter Salpetersäure. Ihre Alkalisalze werden auf Zusatz von Alkalilauge zur wässrigen Lösung der Säure gefällt. Das Kaliumsalz, $C_{12}H_8N_3O_2 \cdot SO_3K$, bildet wasserfreie, orangerothe, rhombische Tafeln, das Natriumsalz, $C_{12}H_8N_3O_2 \cdot SO_3Na + 2H_2O$, blassgelbe monosymmetrische Prismen, das Baryumsalz wasserfreie, äusserst schwer lösliche, blassrothgelbe Schüppchen. Das Silbersalz und das Bleisalz sind mikrokrySTALLINISCH. Durch Erwärmen mit Zinnchlorür (3 Moleküle) und Salzsäure im Wasserbade geht die Nitrosäure in die entsprechende Amidosäure, $C_6H_4 \cdot NH_2 \cdot N_2 \cdot C_6H_4SO_3H$, welche sich

als blassgelber Niederschlag ausscheidet, über. Diese Säure ist wenig in Wasser löslich (100 Theile Wasser lösen bei 97° 0.39, bei 15° 0.104 Theile) ist sehr beständig und liefert wohl charakterisirte Salze. Das Kaliumsalz, $C_{12}H_8(NH_2)N_2SO_3K$, bildet goldglänzende, schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser lösliche Krystalle, das Natriumsalz lange biegsame Nadeln, das Baryumsalz,



broncefarbene, wenig lösliche Krystalle, das Silbersalz lange Nadeln. Bei anhaltendem Erwärmen mit Zinn und Salzsäure liefert sowohl die Nitrosäure wie die Amidosäure Paraphenylendiamin und Sulfanilsäure,

so dass ihre Constitution $C_6H_4NO_2 \cdot N_2 \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$ sein muss.

Pinner.

Ueber die Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf Amidosäuren von E. Drechsel (*Journ. pr. Chem. N. F.* 27, 418—422). Giebt man 1 Theil gepulvertes Glycocoll zu 2 Theilen geschmolzenem Phtalsäureanhydrid, so löst sich dasselbe unter Aufbrausen und es bildet sich unter Wasserabspaltung Phtalursäure in der berechneten Menge. Die Phtalursäure, $C_{10}H_7O_4N$, krystallisirt aus heissem Wasser in langen Nadeln; in kaltem Wasser ist sie schwer löslich; in Alkohol leicht, weniger in Aether. Sie schmilzt bei 191—192° und zersetzt sich bei stärkerem Erhitzen. Dabei resultirt ein nach Benzonitril riechendes, krystallinisch erstarrendes Destillat und ein kohligter Rückstand. Beim Kochen mit concentrirter Salzsäure zerfällt sie in Phtalsäure und Glycocoll. Die Salze der Phtalsäure krystallisiren fast durchweg sehr gut. Das Natronsalz ist leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. Das Kalksalz krystallisirt aus heissem Wasser mit 2 Molekülen Wasser, das Kupfersalz mit 3 Molekülen Wasser. Silber-, Nickel- und Bleisalz krystallisiren weniger gut, als die Salze der anderen schweren Metalle. Durch Neutralisiren der heissen Säurelösung mit kohlenurem Platodiammoniumoxyd wird das in glänzenden Prismen krystallisirende Platodiammoniumsalz $Pt[N_2H_6(C_{10}H_6O_4N)]_2$ erhalten. Versuche, das Phtalsäureanhydrid durch Bernsteinsäureanhydrid, das Glycocoll durch Leucin und Sarkosin zu ersetzen, sind im Gange.

Schotten.

Ueber das Pyrenchinon von Guido Goldschmiedt (*Monatsh. für Chem.* 4, 309). Wie Graebe (*diese Berichte* III, 744) mitgetheilt hat, geht das Pyren $C_{16}H_{12}$ beim Erwärmen mit Kaliumbichromat und ziemlich starker Schwefelsäure in Pyrenchinon, $C_{16}H_8O_2$, über. Dagegen sollen nach Hintz (*Inauguraldiss.*) bei der Oxydation des Pyrens zwei Verbindungen entstehen, von denen die eine in kalter Soda löslich ist und die Zusammensetzung $C_{15}H_6O_4$ besitzen, die andere in Soda unlöslich ist, die Zusammensetzung $C_{12}H_6O_2$ haben, aber bei weiterer Oxydation in die vorhergehende Substanz $C_{15}H_6O_4$

übergehen soll. Verfasser hat deshalb die Untersuchung wieder aufgenommen, Pyren mit 1.5 Theilen Kaliumbichromat und 11 Theilen einer mit der fünffachen Menge Wasser verdünnten Schwefelsäure oxydirt, das ziegelrothe Oxydationsprodukt mit Soda 30—40 mal ausgezogen und den ungelösten Theil, der, wie sich herausstellte, noch unverändertes Pyren enthielt, durch Umkrystallisiren aus Eisessig mit Hilfe von Thierkohle gereinigt. Dieser in Soda unlösliche Theil zeigte nun in der That die Zusammensetzung des Pyrenchinons $C_{16}H_8O_2$, gab bei der Destillation über Zinkstaub Pyren und in essigsaurer Lösung mit Brom erwärmt ein in Eisessig unlösliches, bei 310° noch nicht schmelzendes, chocoladenfarbenedes Dibrompyrenchinon $C_{16}H_6Br_2O_2$ und ein in Eisessig lösliches rothes Tribrompyrenchinon $C_{16}H_4Br_3O_2$. Bei der Einwirkung von Salpetersäure auf das Pyrenchinon entstehen Nitroverbindungen, deren Zusammensetzung noch nicht festgestellt werden konnte. Beim Kochen mit Zink und Ammoniak bildet sich Pyrenhydrochinon, $C_{16}H_{10}O_2$, welches sehr luftempfindlich ist und beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat ein bei $166-167^\circ$ schmelzendes, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln ziemlich schwer lösliches Diacetylderivat



liefert. Das bei der Oxydation des Pyren neben dem Chinon entstehende und in Soda lösliche Produkt ist vom Verfasser noch nicht näher untersucht worden.

Pinner.

Ueber die Farbstoffe aus Chinolin und Lepidin von S. Hoogewerff und W. A. van Dorp (*Rec. trav. chim.* II, 41—43). Wenn man mehrfach fraktionirtes Chinolin aus Chinabasen noch weiter reinigt durch wiederholte Krystallisation seines Chromates, so gewinnt man ein Chinolin, welches mit Jodamyl und Kalihydrat (vgl. Greville Williams, *Jahrb. für Chem.* 1860, 735) ein rothes Harz liefert, welches eine rothe alkoholische Lösung giebt: zwischen reinem Chinolin aus Chinabasen und synthetischem sowie Leukolin herrscht also nunmehr nicht der mindeste Unterschied (vgl. dieselben Verfasser, *diese Berichte* XVI, 1381). Cyanin bildet sich aus einem Gemisch von Lepidin und Chinolin, und zwar nicht blos mit Jodamyl, sondern auch mit anderen Jodiden, sowie mit Bromiden und Chloriden: so erhält man aus einem Gemisch gleicher Theile der Jodide des Methyllepidinammoniums und des Methylchinolinammoniums auf Zusatz von siedender Kalilauge ($\frac{3}{4}$ Aequivalent auf 1 Aequivalent vorhandenen Jodes) einen aus Alkohol in grünen Nadeln ausfallenden, jodhaltigen Blaufarbstoff. Aehnlich wirkt Aethylbromid und -jodid, sowie Benzylchlorid.

Gabriel.

Ueber die Löslichkeit des Strychnins in Säuren von Henriot und Blarez (*Compt. rend.* 96, 1504). Verfasser haben gefunden,

dass die Strychninsalze in verdünnten Säuren sehr schwer löslich sind, und dass auf Zusatz von Säure zu einer concentrirten wässerigen Lösung eines Strychninsalzes ein Niederschlag entsteht. Sie haben beim Sulfat und Chlorhydrat die Niederschläge analysirt und gefunden, dass im ersten Falle das bekannte saure Sulfat, im anderen Falle das neutrale Chlorhydrat sich niederschlägt, so dass also lediglich die Löslichkeit der Strychninsalze durch die Gegenwart freier Säure stark vermindert wird.

Pinner.

Verwendung von Brom bei der Untersuchung auf Alkaloïde von C. L. Bloxam (*Chem. news* 47, 215). 1. Zur salzsauren Lösung des Alkaloïds setzt man Ammoniak in geringem Ueberschuss; es fallen: Cinchonin, Narcotin, Chinin; im grossen Ueberschuss löst sich Chinin. 2. Mit einem Glasstab füge man Bromwasser hinzu; Violettfärbung: Brucin; gelber Niederschlag: wahrscheinlich Strychnin oder Narcotin. Man koche und setze, jedesmal erhitzen, neue Mengen Brom hinzu; Violettfärbung: Strychnin, Rosenroth: Narcotin oder Chinin. Darnach füge man überschüssiges Bromwasser hinzu, koche und theile die Lösung in 2 Portionen: a) wird mit verdünntem Ammoniak überschichtet; grün: Chinin; weisse Fällung: Chinin oder Narcotin. b) wird mit Zink gekocht und dann mit Ammoniak überschichtet; rosa: Morphin.

Gabriel.

Erneute Untersuchungen über die Zusammensetzung und Spaltungsprodukte des Ericolins und über seine Verbreitung in der Familie der Ericaceen nebst einem Anhang über die Leditannsäure, die Callutannsäure und das Pinipikrin von Richard Thal (*Pharm. Zeitschr. f. Russ.* 1883, 209—219, 233—237, 249—259, 265—274, 281—289). Für die Darstellung des Ericolins aus *Ledum palustre* benutzt Verfasser die zweite (von Rochleder und Schwarz 1853) gegebene Methode mit dem Unterschiede, dass er die nach der Zerlegung der Bleiverbindung des Ericolins resultirende Flüssigkeit im Vacuum, nicht an der Luft verdunstet. Zwei Präparate, welche bei der Analyse keine übereinstimmenden Resultate geliefert hatten, wurden von einer in Aether-Alkohol unlöslichen Beimengung (C = 57.5, H = 7.29 pCt. enthaltend) befreit und führten bei der Analyse zur Formel $C_{26}H_{24}O_3$, für welche jedoch die für die Spaltungsgleichung besser verwerthbare $C_{26}H_{30}O_3$ eingeführt wird. Das vom Verfasser erhaltene Ericolin ist geruchlos, braungelb, klebend, hygroskopisch und bitter, zerfällt partiell schon unter 100° und wird durch Wasser zersetzt. Bei der successiven Extraktion des Ericolins mit Benzol, Chloroform und Aetheralkohol gehen in die Lösungsmittel verschiedene Substanzen über, deren Verhalten zu der Annahme führt, dass das Ericolin bei dieser Behandlung in Zucker und Ericolin zerfällt. Das Ericolin giebt mit ver-

dünnter Schwefelsäure auf 100° erwärmt neben Zucker und einem »harzartigen Oxydationsprodukt« das Hydroericinol, eine dickflüssige braungelbe Masse, aus deren Analyse sich die Formel $x(C_6H_2O_2)$ berechnet, welche aber in den für die Spaltungsgleichung besser verwertbaren Ausdruck $C_5H_{10}O_2$ verwandelt wird: $C_{26}H_{30}O_3$ (Ericolin) + $4H_2O = C_6H_{12}O_6$ (Zucker) + $C_{20}H_{26}O$ (Ericinol).

$C_{20}H_{26}O + 7H_2O = 2(C_{10}H_{20}O_4)$. Ericolin wurde ferner aus *Calluna vulgaris* isolirt und in vielen Ericaceen und Vaccineen (an dem Ericinolgeruch) erkannt. — Leditanssäure (Willigk, Schwarz und Rochleder 1852) aus *Ledum palustre* besitzt die Formel $C_{25}H_{20}O_8$ (Bleisalz $C_{25}H_{20}O_8 \cdot 2PbO$) und liefert durch Schwefelsäure unter Wasserverlust Ledixanthin $x(C_{30}H_{34}O_{13})$. — Callutanssäure (Rochleder 1852) aus *Calluna vulgaris* enthielt im Mittel 55.16 pCt. C, 5.15 pCt. H, und ihr Bleisalz ergab 19.56 pCt. C, 1.95 pCt. H, 67.38 pCt. PbO. — Pinipikrin (Kawalier 1853—1854) wurde aus *Sabina* bereitet, zeigte die Zusammensetzung $x(C_{20}H_{35}O_9)$ und spaltet sich, wie Ericolin in Hydroericinol, harzartige Substanz und Zucker.

Gabriel.

Piscidin (piscidia), das wirksame Princip des Jamaica-Kornelkirschbaums (*Piscidia erythrina*) von Edward Hart (*Amer. chem. Journ.* 5, 39—40). Der flüssige Extrakt der Wurzelrinde genannter Pflanze wurde mit Kalkbrei gemischt, $\frac{1}{2}$ Stunde an einem warmen Orte stehen gelassen, filtrirt und der Rückstand ausgepresst. Das Filtrat versetzte man bis zur beginnenden Trübung mit Wasser, worauf sich nach 2—3 Tagen Piscidin, $C_{29}H_{24}O_8$, krystallinisch abschied, welches aus Alkohol gereinigt in kleinen fast farblosen, 4—6 sechsseitigen Prismen auftrat: es ist unlöslich in Wasser, nur wenig in Aether und kaltem, leichter in heissem Alkohol, leicht in Benzol und Chloroform löslich. Aus seiner Lösung in starker Salzsäure wird es auf Wasserzusatz anscheinend unverändert wieder abgeschieden.

Gabriel.

Ueber Angelicaöl (aus den Wurzeln von *angelica officinalis*) von Laurent Naudin (*Bull. soc. chim.* 39, 406—409). Die bisherigen Resultate des Verfassers bezüglich des Angelicaöls lassen sich nicht — wie irrtümlich geschehen ist (*diese Berichte* XVI, 799) — den von Beilstein und Wiegand erhaltenen Resultaten gegenüberstellen, weil er mit Oel aus dem Saamen, jene mit Oel aus den Wurzeln der *Angelica archangelica* (Linn.) (*officinalis*, Hoffmann) gearbeitet haben. Verfasser hat nunmehr auch Letzteres untersucht und gefunden, dass es bei 0° die Dichte 0,875 besitzt, langsam ohne Färbung unter Sauerstoffaufnahme verharzt, bei normalem Druck destillirt, indem es die Fraktionen 163—167° (50 pCt.), 167—175°, 175—280°, 280—330° (zusammen 25 pCt.) giebt, während ein halb-

flüssiger, hoch siedender Rest bleibt. Durch Natrium wird es noch schneller polymerisirt. Dagegen liefert es im Vacuum destillirt 75 pCt. einer bei 166° siedenden, pfefferartig riechenden Verbindung $C_{10}H_{16}$ welche in 200 mm langer Schicht eine absolute Drehung von 5° 39' zeigt, β -Terebangelen genannt wird, und kein festes Monochlorhydrat liefert. Hiernach scheint das käufliche Oel aus Wurzeln und aus einem Terpen mit seinen Polymeren gemischt zu bestehen (vgl. dagegen Beilstein und Wiegand, *diese Berichte* XV, 1741). *Diese Berichte* XV, 254, Zeile 5 v. u. ist 0.873 statt 0.833 zu lesen.

Gabriel.

Ueber einige Eigenschaften des normalen Monochlorcamphers von P. Cazeneuve (*Bull. soc. chim.* 39, 501—503). Der Monochlorcampher wird durch nascirenden Wasserstoff (Natriumamalgam, Kupferzink) in Campher zurückverwandelt, welcher auch u. A. bei Destillation des Chlorkörpers über Natronkalk auftritt, während die Destillation über glühenden Kalk Phenol neben complexen Kohlenwasserstoffen liefert. Durch Digestion des Chlorcamphers mit alkoholischer Kalilauge erhält man gewöhnlichen Campher und Borneol neben Harzmassen, welche vielleicht Campher- und Oxycamphersäure enthalten. Aus seiner Lösung in kalter Schwefelsäure wird der Chlorcampher auf Wasserzusatz wieder abgeschieden.

Gabriel.

Physiologische Chemie.

Ueber eine in den Lungen und im Speichel Schwindsüchtiger enthaltene zuckerartige Substanz von A. G. Pouchet (*Compt. rend.* 96, 1506). Der Speichel und die wässerige Abkochung der Lungen Schwindsüchtiger giebt mit Alkohol einen Niederschlag, der neben vielen anderen Verbindungen eine zuckerähnliche Substanz enthält. Letztere wurde nach folgender Methode isolirt. Man säuert den Speichel oder die Lungenabkochung mit Essigsäure an, erhitzt zum Kochen und fällt so einen Theil der Eiweisskörper durch Coagulation, neutralisirt das Filtrat genau mit Barytwasser und setzt noch etwas Baryumacetat hinzu, so lange ein Niederschlag von Sulfat und Phosphat sich bildet. Zum Filtrat setzt man Bleizucker und erhitzt zum Kochen, entfernt die niedergefallenen Bleiverbindungen der Albuminoidsubstanzen und setzt einen grossen Ueberschuss von Ammoniak hinzu. Nach 48stündigem Stehen hat sich ein schmutzig grauer leimähnlicher Niederschlag gebildet, der die Zuckersubstanz enthält. Derselbe wird nach dem Waschen in warmem Wasser vertheilt und durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Da das Schwefelblei nur langsam sich absetzt

und durch Filtrirpapier hindurchgeht, muss man durch poröse Thongefässe im Vacuum filtriren. Um aus der Lösung die letzten Spuren von Peptonen u. s. w. zu entfernen, fügt man einige Tropfen Gerbsäurelösung hinzu und schüttelt mit Thierkohle, filtrirt, verdunstet die Flüssigkeit im Vacuum und fällt das Kohlenhydrat mit Alkohol. Die durch wiederholtes Lösen in Wasser und Füllen mit Weingeist gereinigte Substanz ist ein fast weisses amorphes Pulver, welches beim Trocknen selbst bei Luft- und Lichtausschluss sich braun färbt, aus heissem 25procentigen Alkohol in glänzenden Schuppen krystallisirt, aus wässriger Lösung als amorphe Masse zurückbleibt, hygroskopisch ist und im Vacuum getrocknet die Zusammensetzung $C_{12}H_{18}O_9 + H_2O$, bei 120° getrocknet die Zusammensetzung $C_{12}H_{18}O_9$ besitzt. Mit neutralem Bleiacetat und mit Alkohol versetzt giebt die wässrige Lösung der Substanz einen grauweissen, pulverigen Niederschlag, der bei 120° getrocknet $C_{12}H_{14}Pb_2O_9$ zusammengesetzt ist. Die kochende, verdünnt alkoholische (25procentige) Lösung liefert mit basischem Bleiacetat eine gelatinöse Fällung $C_{12}H_{10}Pb_4O_9$, die wässrige Lösung dagegen einen dichten Niederschlag, der ein Gemenge von $C_{12}H_{14}Pb_2O_9$ und $C_{12}H_{12}Pb_3O_9$ ist. Endlich giebt die wässrige Lösung mit Zinkacetat und Ammoniak einen krümligen Niederschlag, der im Vacuum getrocknet die Zusammensetzung $C_{12}H_{12}Zn_3O_9 \cdot 8Zn(OH)_2$ besitzt und bei 120° $4H_2O$ verliert, um in $C_{12}H_{12}Zn_3O_9 \cdot 8ZnO$ überzugehen.

Pinner.

Die chemische Dialyse unter Anwendung von Chloroformwasser oder Aether und ihre Bedeutung für die chemische Analyse eiweisshaltiger Substanzen aus dem Thier- und Pflanzenreich von Heinrich Struve (*Journ. pr. Chem.* N. F. 27, 231—249). Werden die zu untersuchenden Substanzen, in thierische Blase oder Darm eingebunden, in mit Chloroform gesättigtem Wasser oder in Aether suspendirt, so kann die Dialyse beliebig lange fortgesetzt werden, ohne dass Fäulniss eintritt. Verfasser beschreibt die mit Weintrauben, Malz, Hefe, Eiereiweiss und Milch erhaltenen Resultate, welche z. Th. bereits in der *Kaukas. med. Gesellsch.* 1878 und 1879 demonstrirt und in *Bull. acad. St. Petersbourg* 21, 243 und 22, 533 veröffentlicht wurden. Er fand in der Bierhefe Leucin, Tyrosin, Glycerinphosphorsäure, Pepton und bestimmte für die bei 100° getrocknete Substanz: Albumin 1.29 pCt., Invertin 4.19 pCt., Extraktivstoffe 51.12 pCt., Hefenrückstand 42.02 pCt., Aetherrückstand 1.38 pCt.

Herter.

Studien über Milch von Heinrich Struve (*Journ. pr. Chem.* N. F. 27, 249—256). Nach Verfasser enthält die Frauenmilch wie die Kuhmilch das Casein theils in ungelöstem, theils in gelöstem Zustande; die Trennung geschieht durch Dialyse (siehe oben). Ein Theil des ungelösten Caseins bildet die Hüllen der Fettkügelchen.

Diese Hüllen lösen sich in der stärker alkalischen Frauenmilch beim Stehen bald auf; so erklärt Verfasser das abweichende Verhalten beider Milcharten gegen Aether (vergl. Radenhausen, *diese Berichte* XIV, 366, 2597) und die bei optischen Fettbestimmungen in der Frauenmilch oft zu niedrig ausfallenden Resultate. Das Casein der Frauenmilch reagirt sauer wie das der Kuhmilch (gegen Biedert, *Die Kinderernährung im Säuglingsalter*, Stuttgart 1880). Zur getrennten Bestimmung von Casein neben Albumin in solchen Fällen, wo das durch Essigsäure und Kohlensäure aus der verdünnten Milch (resp. Rahm) ausgefallte Casein sich nicht gut abfiltriren lässt, erwärmt Verfasser die unfiltrirte Flüssigkeit auf dem Wasserbade bis zur Coagulation des Albumins, filtrirt und behandelt den durch Aether entfetteten, bei 100° getrockneten, auf dem Filter gesammelten Niederschlag mit verdünntem Ammoniak, welches nach Verfasser das Albumin nicht löst. In verdünnter Kalilauge lösen sich beide Stoffe unter Entwicklung von Ammoniak; wird eine solche Lösung gekocht und dann mit Essigsäure übersättigt, so entwickelt das Albumin Schwefelwasserstoff, nicht aber das Casein. Verfasser theilt folgende zwei Analysen von Frauenmilch und von Kuhmilch mit: Butter 2.76 resp. 3.52 pCt., Casein, unlösliches 0.46 resp. 2.55, lösliches 0.14 resp. 0.07, Albumin 0.94 resp. 0.38, Pepton (durch Tannin gefällt) 0.41 resp. 0.32, Zucker 3.68 resp. 3.81, Salze 0.21 resp. 0.75 pCt.

Herter.

Beiträge zur Filtrationslehre von Em. N. v. Regéczy (*Arch. f. d. ges. Physiol.* 30, 544—595). Verfasser kritisiert die Arbeiten von Runeberg (*diese Berichte* XV, 2627) und von Gottwalt (*diese Berichte* XIII, 2238) und theilt einige Versuche mit, welche nach dem p. 581 beschriebenen Verfahren angestellt wurden. Destillirtes Wasser, Natriumchlorid- und Kupfersulfatlösung, Milchserum und verdünntes Eiereiweiss wurden durch Fischblase, Schweinedünndarm oder Eiermembran filtrirt. Die Filtrationsgeschwindigkeit nimmt bei gleichbleibendem Druck mit der Zeit ab (Eckhardt). Diese Abnahme beruht, wie Verfasser gegen E. und R. ausführt, auf Verstopfung der Poren und nicht auf einer Druckwirkung; sie tritt auch bei Anwendung von Papierfiltern ein, welche der Trichterwand glatt anliegen, und vorübergehende Druckentlastung ist nach Verfasser (übereinstimmend mit G. gegen R.) nicht im Stande, dieselbe aufzuheben; durch Auswaschen der Filtrationsmembran mit Wasser (ohne Erniedrigung des Druckes) kann dagegen die ursprüngliche Filtrationsgeschwindigkeit wieder hergestellt werden. Mit steigendem Druck nimmt die Menge der filtrirenden Flüssigkeit zu (Valentin); bei Filtration durch starre capillare Räume würde nach Poiseuille (*Mém. pr. p. div. sav. à l'ac. des sc.* IX, 433; 1846) das Filtrat direkt proportional dem Drucke zunehmen, bei Anwendung der (elastischen) Membrane wächst

dagegen die Menge des Filtrats schneller als der Druck, wie Verfasser unter Anwendung besonderer Cautelen übereinstimmend mit Schmidt (*Ann. Chem. Pharm.* **99**, 339; 1856), abweichend von R., fand: Eiweiss-haltige Flüssigkeiten geben ein eiweissärmeres Filtrat (Valentin). Bei niedrigerem Filtrationsdruck ist der relative Eiweissgehalt des Filtrats grösser als bei höherem; da die Druckerhöhung aber die Filtrationsgeschwindigkeit erheblich steigert, so bewirkt dieselbe trotzdem eine Vergrösserung der absoluten Eiweissmenge im Filtrat. Es ist daher nicht statthaft, mit R. den pathologischen Uebergang von Eiweiss in den Harn durch eine Herabsetzung des Blutdrucks zu erklären.

Herter.

Beiträge zur Kenntniss der Milchsecretion von Schmidt-Mülheim (*Arch. f. d. ges. Physiol.* **30**, 602—615). Die von manchen Autoren vertretene Annahme, dass ein bedeutender Theil der Milch erst während des Melkens sich bilde, würde durch Differenzen in der Zusammensetzung der verschiedenen Portionen eines Gemelkes bewiesen werden. Verfasser analysirte mehrmals die ersten und die letzten 500 ccm, welche von den Hinterstrichen des Euters einer Kuh während einer Melkung gewonnen wurden. Er fand übereinstimmend mit früheren Analytikern die letzten Portionen viel reicher an Fett als die ersten, was durch mechanische Verhältnisse bei der Entleerung erklärt wird; die Bestimmung der festen Bestandtheile, der Asche und des Zuckers in den verschiedenen Portionen ergab dagegen dem Verfasser eben so wenig wie Franz Hofmann (*Die Neubildung der Milch während des Melkens*. Leipzig. Univ.-Progr.) erhebliche Differenzen, auch nicht die Bestimmung von Casein, Albumin und Pepton.

Herter.

Beiträge zur Chemie und Physiologie des Blutserums von A. E. Burckhardt (*Arch. f. exp. Pathol.* **16**, 322—343). Burckhardt verfolgte den Einfluss des Hungers (ohne Entziehung des Trinkwassers) auf den Albuminstoffgehalt des Blutserums. Die Bestimmung des Paraglobulins geschah mittelst der Dialyse, denn bei der von Hammarsten (*Arch. f. d. ges. Physiol.* **17**, 413; **18**, 41) empfohlenen Ausfällung mit Magnesiumsulfat erhält man dasselbe stark verunreinigt mit einem Albuminstoff, der durch Dialyse nicht fällbar ist und daher den Albuminen zugezählt werden muss. Die Gesamtmenge der Albuminstoffe fand Burckhardt nach 80—144stündiger Nahrungsentziehung etwas verringert (Panum, *Arch. f. path. Anat.* **29**, 293; 1864), ebenso das specifische Gewicht des Serums. Diese Verringerung beruht auf dem Sinken des Albumingehalts (von 6.14 bis 4.59 pCt. vor dem Hungern auf 5.53 bis 3.78 pCt.), welchem aber ein fast ebenso beträchtliches Steigen des Paraglobulins (von

1.62 bis 0.71 pCt. auf 2.23 bis 0.81 pCt.) gegenübersteht. Der Werth für Paraglobulin in Procenten des Gesamteiweisses stieg von 21.2 bis 10.6 auf 31.6 bis 13.6. Controlversuche über den Einfluss der Blutentziehungen siehe im Original. In den ersten Hungertagen findet bekanntlich eine reichlichere Eiweisszersetzung statt als in der späteren Inanitionszeit; Voit erklärte dieselbe durch den Zerfall des vorhandenen Vorraths an (»circulirendem«) Eiweiss im Blut und Säften. Nach Verfasser reicht aber das verschwundene Serumalbumin zur Lieferung der nach Voit (*Zeitschr. f. Biol.* 2, 363; 1866) ausgeschiedenen Harnstoffmengen nicht aus, es muss also schon während der ersten Hungertage ein Zerfall von Organeiwiss stattfinden. Herter.

Ueber die Hippursäurebildung beim Menschen in Krankheiten von Franz Kronecker (*Arch. f. exp. Pathol.* 16, 344—360). Nach Jaarsveld und Stockvis (*diese Berichte* XII, 2164) wird bei parenchymatösen Nierenleiden die eingeführte Benzoësäure, abweichend von der Norm, nicht oder nur zum Theil als Hippursäure im Harn ausgeschieden. Verfasser, welcher sich der Bunge-Schmiedeberg'schen Trennungsmethode (l. c. VI, 233) bediente, constatirte dasselbe abnorme Verhalten bei allen Nierenleiden; in dem innerhalb 12 Stunden nach Eingabe von 0.5 g benzoësauren Natriums entleerten Harn betrug die Benzoësäure 5.12 bis 91.2 pCt. von der Gesamtmenge beider Säuren. Sogar eingeführte Hippursäure wurde bei Nierenschumpfung grösstentheils als Benzoësäure ausgeschieden (vergl. Jaarsveld und Stockvis, l. c., Schmiedeberg, *diese Berichte* XV, 256). In einem Fall von typhösem Fieber fand sich nach Einführung von benzoësaurem Natrium keine Benzoësäure im Harn, während Weyl und von Anrep bei fiebernden Thieren eine Vermehrung derselben antrafen. Herter.

Zur Pharmakologie des Mangans und Eisens von Rudolf Kobert (*Arch. f. exp. Pathol.* 16, 361—392). Kobert führt unter Anderem aus, dass das Mangan von Magen und Darm aus ungiftig ist (es wird nicht oder in sehr geringer Menge resorbirt), vom Blut aus aber als eines der stärksten metallischen Gifte wirkt. Herter.

Ueber die physiologische Wirkung der Platinbasen von Franz Hofmeister (*Arch. f. exp. Pathol.* 16, 393—439). Eine Vermehrung der Zahl der Ammoniakgruppen innerhalb des Moleküls hat ein immer stärkeres Hervortreten einer curareartigen Wirkung zur Folge; die Art der Bindung innerhalb des Moleküls sowie der Umstand, ob das Platin in demselben als zwei- oder vierwerthig fungirt, ist für die toxische Wirkung ohne Belang. Herter.

Ueber die Phosphorsäureverbindungen in der Milch von A. Baginsky (*Zeitschr. physiol. Chem.* VII, 354—361). Verfasser.

fand das Verhältniss der Phosphorsäure des Caseïnniederschlags (Caseïn, Nucleïn, Lecithin) zu derjenigen des Filtrats

in roher Milch	= 1 : 3.05 bis 3.35
in condensirter Milch der Fabrik Romanshorn	= 1 : 3.10
in Scherff'scher, auf 120° erhitzter Milch	= 1 : 3.53 bis 3.94
in Frauenmilch (Lactation im 5. Mon.)	= 1 : 2.3.

Schotten.

Zum Quecksilbernachweis von V. Lehmann (*Zeitschr. physiol. Chem.* VII, 362—365). Verfasser erkennt die von Paschkis (*diese Berichte* XV, 2626) angegebenen Verbesserungen der Ludwig'schen Methode an, bleibt aber bei seinem früher (*diese Berichte* XIV, 2847) ausgesprochenen Urtheil, dass die Methode complicirt und zeitraubend ist. Auch dürfte sie an Genauigkeit der Mayer'schen nicht gleich kommen, nach welcher es dem Verfasser neuerdings gelang, 0.1 mg Quecksilberchlorid in 500 ccm Harn mit voller Deutlichkeit nachzuweisen.

Schotten.

Ueber den Einfluss des Eisenoxydhydrats und der Eisenoxydulsalze auf künstliche Magenverdauung und Fäulniss mit Pankreas von N. A. Bubnow (*Zeitschr. physiol. Chem.* VII, 315—353). Die Verdauung von Fibrin durch künstlichen Magensaft wird durch geringe Mengen Eisen nicht beeinträchtigt; nach Zusatz von 1—5 pCt. Eisenoxyd oder Eisenoxydulsalz wird das Fibrin langsamer und nur unvollständig gelöst. Unter den gelösten Produkten findet sich Propepton und Pepton. — Auf die Fäulniss von Fibrin durch Pankreas übt Eisenoxydhydrat so gut wie keinen Einfluss. Ein Gehalt von 5 pCt. Eisenchlorür oder Eisenvitriol verhindert das Auftreten von Fäulnissprodukten, wie Mikroorganismen, Schwefelwasserstoff, Indol, Phenol, Oxysäuren; dagegen ist in den mit Eisensalz versetzten Lösungen bedeutend mehr Leucin, Tyrosin und Pepton vorhanden.

Im Anschluss an diese Versuche theilt der Verfasser noch einige mit, welche die im Darmkanal verlaufenden Reduktionsprocesse illustriren sollen. Er gab Hunden mit der Speise Eisenoxydhydrat und bestimmte, nachdem sich Eisen in den Fäces gezeigt hatte, den Gehalt an Eisenoxydul in Magen, Dünndarm und Dickdarm. Es zeigte sich, dass die Reduktion bereits im Magen beginnt und ununterbrochen bis zum Ende des Dickdarms anwächst.

Schotten.

Ueber die flüchtigen Säuren des Pferdeharns und das Verhalten der flüchtigen Fettsäuren im Organismus von C. Schotten (*Zeitschr. physiol. Chem.* VII, 375—383). In dem aus frischem, mit Schwefelsäure angesäuertem Pferdeharn gewonnenen Destillat fanden sich ausser der durch Zersetzung von Hippursäure gebildeten Benzoë-

säure: Ameisensäure, Essigsäure und Fettsäuren mit höherem Kohlenstoffgehalt. Nach Analyse der Silbersalze müssen diese Säuren bis zu solchen mit mindestens acht Kohlenstoffatomen hinaufgehen. Die Trennung der kohlenstoffreichen Fettsäuren und der Benzoëssäure von Ameisensäure und Essigsäure geschah durch Ausschütteln der wässrigen Destillate mit kleinen Quantitäten Aethers. Städeler (*Ann. Chem.* 77, 17) isolirte aus dem Destillat von Pferde- und Kuhbarn zwei Säuren, von ihm Damol- und Damalursäure genannt, denen er nach der Analyse der Barytsalze und eines Silbersalzes die Formeln $C_{12}H_{22}O_2$ resp. $C_7H_{12}O_2$ zuertheilte. Die Annahme ungesättigter Fettsäuren ist nach der vorliegenden Untersuchung des Verfassers ungerechtfertigt und wird zur Genüge dadurch erklärt, dass Städeler die Benzoëssäure aus seinem Destillat nicht entfernte. Ein Gehalt der gesättigten Fettsäuren von 10—20 pCt. Benzoëssäure genügt aber, um den Wasserstoffgehalt so weit herabzudrücken, wie ihn Städeler fand.

Der Harn des Menschen und der Fleischfresser enthält nach den Untersuchungen von Thudichum, Buliginsky, Salkowsky u. A. ebenfalls Ameisensäure, Essigsäure und kohlenstoffreichere Fettsäuren. Verfasser gab Hunden mit der gewöhnlichen Nahrung 10—20 g Fettsäuren von der Ameisensäure bis hinauf zur Capronsäure in Form der Natronsalze und fand, dass die Capronsäure, Valeriansäure und die beiden Buttersäuren fast vollständig zu Kohlensäure oxydirt werden. Von der Essigsäure dagegen ging ein erheblicher Theil unverändert in den Harn über und von der Ameisensäure sogar 26 pCt. der eingegebenen Menge.

Schotten.

Ueber den Sauerstoffgehalt des Methämoglobins von G. Hüfner und Richard Külz (*Zeitschr. physiol. Chem.* VII, 366—375). Das Methämoglobin, welches sich unter der Einwirkung oxydierender Substanzen aus Oxyhämoglobin bildet, steht nach den Versuchen von Hoppe-Seyler (*Zeitschr. physiol. Chem.* V, 149) in Bezug auf seinen Sauerstoffgehalt zwischen dem Hämoglobin und Oxyhämoglobin, während es Andere (vergl. Jäderholm, *diese Berichte* XIV, 2288) als ein Hyperoxyd des Oxyhämoglobins auffassen. Der Sauerstoff ist im Methämoglobin fester gebunden als im Oxyhämoglobin und wird weder im Vacuum noch durch Kohlenoxyd ausgetrieben. Es ist den Verfassern nun gelungen durch Stickoxyd den Sauerstoff auszutreiben. Bei Gegenwart von Harnstoff, der die sich bildende salpetrige Säure zersetzt, entsteht aus Methämoglobin Stickoxydhämoglobin. Vergleichende Versuche mit Oxyhämoglobin ergaben nun, dass beide gleiche Mengen locker gebundenen, durch Stickoxyd austreibbaren Sauerstoff enthalten. Es wurden durch photometrische Bestimmung auf gleichen Farbstoffgehalt gebrachte Lösungen mit 1 pCt.

Harnstoff versetzt, mit Luft gesättigt und darauf mit abgemessenen Mengen Stickoxyd geschüttelt. Die Volumina des aus beiden Lösungen entwickelten Stickstoffs waren gleich.

Schotten.

Bestimmung des Molekulargewichtes vom Schweinehämo- globin durch Verdrängung des Kohlenoxyds seiner Kohlenoxyd- verbindung mittelst Stickoxyd von Richard Külz (*Zeitschr. physiol. Chem.* VII, 384—398). Nach der von Hüfner angegebenen und zuletzt von Marshall (*diese Berichte* XVI, 574) benutzten Methode fand der Verfasser das Molekulargewicht des Kohlenoxydhämoglobins = 13541, mithin des Hämoglobins = 13513. Marshall fand für das Hämoglobin des Hundes 14119.

Schotten.

Eine empfindliche Reaktion auf Kynurensäure von M. Jaffé (*Zeitschr. physiol. Chem.* VII, 399—402). Wenn man Kynurensäure in einem Porzellanschälchen mit Salzsäure und chloresurem Kali versetzt und auf dem Wasserbade oder vorsichtig über freiem Feuer zur Trockne abdampft, so erhält man einen röthlichen Rückstand, der beim Anfeuchten mit Ammoniak sich zunächst braungrün, nach kurzer Zeit aber smaragdgrün färbt. Die Intensität der Färbung nimmt beim Stehen an der Luft zu. Beim Erwärmen geht die grüne oder blaugrüne Farbe in schmutzviolett über. Aus den Einwirkungsprodukten von Salzsäure und chloresurem Kali auf Kynurensäure liess sich Tetrachloroxykynurin, $C_9H_3Cl_4O_2N$, isoliren. Dasselbe ist löslich in Alkohol und Aether und krystallisirt aus heissem Eisessig in gelben Blättchen oder Prismen, die bei 179° schmelzen. Aus Lösungen in ätzenden und kohlen-sauren Alkalien wird es durch Säuren wieder gefällt. Es liefert die oben angegebene Reaktion in weit geringerem Grade als das Rohprodukt, dessen übrige Bestandtheile von dem Verfasser gegenwärtig noch untersucht werden.

Schotten.

Ueber die Anwendung von Phosphorsäure anstatt Schwefel- säure bei der Pettenkofer'schen Reaktion auf Gallensäuren von E. Drechsel (*Journ. pr. Chem.*, N. F., 27, 424). Die Reaktion gelingt sicher, wenn man die zu prüfende feste Substanz nebst einer Spur Rohrzucker in 1 bis 3 Tropfen einer Mischung löst, die aus 5 Volumen käuflicher, syrupdicker Phosphorsäure und 1 Volum Wasser besteht. Das Probirrohr wird durch Eintauchen in kochendes Wasser erwärmt.

Schotten.

Die Ptomaine; chemische, physiologische und gerichtlich- medicinische Untersuchungen von J. Guareschi und A. Mosso (*Archives italiennes de Biologie* II, 367; *Referat von Drechsel; Journ. pr. Chem.*, N. F., 27, 425—432). Ochsenblutfibrin wurde während fünf Sommermonate unter einer durch Wasser abgeschlossenen Glocke von Zinklech sich selbst überlassen. Nach dieser Zeit wurde die dicke Flüssigkeit mit Schwefelsäure versetzt eingedampft, dann mit

Barytwasser übersättigt und wiederholt mit Chloroform extrahirt. In die verschiedenen Extrakte ging immer dasselbe Ptomain über. Es liefert mit allen gebräuchlichen Alkaloïdreagentien Reaktionen. Gold- und Platinsalz sind krystallisirt. Letzteres ist unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether und hat die Zusammensetzung $(C_{10}H_{15}N.HCl)_2PtCl_4$. Die physiologische Wirkung dieses Ptomains, ebenso wie diejenige eines aus gefaultem Menschenhirn neben viel Ammoniak und Trimethylamin durch Aetherextraktion gewonnenen Ptomains ist ähnlich der des Curare, indem die Erregbarkeit der Nerven und Muskeln herabgesetzt wird: aber die Wirkung ist viel schwächer, da beispielsweise eine 76 g schwere Ratte nach Injektion von 0.02 g Ptomain, ein 2 kg schwerer junger Hund nach 0.09 g salzsaurem Ptomain keine bemerkenswerthen Erscheinungen zeigt.

Schotten.

Analytische Chemie.

Die Bestimmung der Alkalien bei Gegenwart von Phosphor- und Borsäure von Max Kunde und Georg Tenthorn (*Chem. Centralblatt* 1883, 266—270). Die Trennung der Alkalien von Phosphorsäure und Borsäure geschieht nach einer von W. Knop angegebenen Methode. Die zu untersuchende Substanz wird mit sehr wenig Wasser und einigen Tropfen Salzsäure gelöst, dazu eine Lösung von Kieselsäure in rauchender Flusssäure — etwa die doppelte zur Verwandlung in Kieselfluoralkalien nöthige Menge — zugegeben und auf dem Wasserbade bis auf wenige Kubikcentimeter eingedampft. Den Rückstand spült man mit Alkohol (20—25 cc) in ein Becherglas und versetzt mit der dreifachen Menge Aether, wodurch das Kieselfluoralkali als schwerer krystallischer Niederschlag, gemengt mit überschüssiger Kieselsäure abgeschieden wird. Nach 4—6 Stunden wird filtrirt, Filter und Niederschlag in einer Platinschale verbrannt und geglüht, das Fluorsilicium mit sehr reichlichem Ueberschuss reiner concentrirter Schwefelsäure ausgetrieben und diese sehr vorsichtig abgeraucht. Zur Trennung der Alkalien vom Reste der Kieselsäure wird der Rückstand mehrere Male mit einem Gemische von Ammoniak und kohlensaurem Ammoniak übergossen und auf dem Wasserbade zur Trockniss gedampft, dann durch ein kleines Filter gegeben. Nach Eindampfen der Lösung werden die Alkalien in bekannter Weise als Sulfate bestimmt.

Schertel.

Bestimmung von Chlor, Schwefelsäure und Chrom in Gegenwart organischer Substanz von Charles T. Pomroy (*Americ. Chem. Journ.* 5, 41).

Schertel.

Bestimmung des Schwefelkohlenstoffs in Sulfocarbonaten von A. Müntz (*Compt. rend.* 96, 1430). Um für technische Zwecke die Menge Schwefelkohlenstoffs in Sulfocarbonaten schnell und mit ziemlicher Genauigkeit zu ermitteln, schlägt Verfasser vor, 42 g des Salzes (das sind 30 ccm) mit 100 ccm Wasser und 100 ccm einer gesättigten Zinksulfatlösung in einem 500 g Kolben zum Kochen zu erhitzen und die Dämpfe durch ein langes Rohr, dessen obere Hälfte mit einem kleinen Kühler umgeben ist, in ein ca. 60 ccm fassendes in $\frac{1}{10}$ ccm getheiltes Messgefäß, in welches man ca. 30 ccm gewöhnliches Petroleum gegeben hat, zu leiten. Da Schwefelkohlenstoff mit Petroleum ohne Contraction sich mischt, so hat man nach Beendigung des Versuchs, den man unterbricht, sobald ca. 10—12 ccm Wasser überdestillirt sind, nur die auf dem Wasser schwimmende Schicht zu messen und von der gefundenen Zahl die Menge des angewendeten Petroleums abzuziehen, um die Quantität Schwefelkohlenstoff zu finden. Für die am Kühlrohr hängen bleibenden Tröpfchen zählte man noch 0.2 ccm zu der gefundenen Menge hinzu. Pinner.

Ueber die Zusammensetzung mineralischer Brennstoffe von Boussingault (*Compt. rend.* 96, 1452). Verfasser theilt eine Reihe von Analysen von verschiedenen Bitumenarten mit. Pinner.

Ueber die Verwendung von Rosolsäure als Indicator, und weitere Bemerkungen über die Verwendung von Phenolphtalein und Methylorange von Robert J. Thomsen (*Chem. News* 47, 184—186, vergl. diese Berichte XVI, 976). Die Rosolsäure giebt als Indicator scharfe Resultate bei der Titration von fixem Alkali, von Alkalimono- oder Bicarbonat (die Kohlensäure ist durch Kochen zu vertreiben), von Natriumsulfit, von Natriumsilicat, von freier Schwefel-, Salpeter-, Salz- und Oxalsäure; weniger zuverlässig sind die Resultate bei Weinsäure, unbrauchbar bei Essig- und Citronensäure, erträglich bei Ammoniak, weil Ammoniaksalze die Endreaktion etwas verzögern; Anwesenheit von Borax macht die Endreaktion unscharf, Thonerde bewirkt zu hohe Resultate, Natriumsulfit und -hyposulfit sind gegen Rosolsäure neutral, gleichfalls primäres Alkaliphosphat, RH_2PO_4 , welches sich ebenso gegen Methylorange verhält; dagegen ist dem Phenolphtalein gegenüber das Dialkaliphosphat, R_2HPO_4 ($\text{R} = \text{K}$ oder Na , nicht aber $= \text{NH}_4$) neutral; man kann also eine Bestimmung von Alkaliphosphat (resp. Phosphorsäure) in der Weise vornehmen, dass man die Lösung zunächst so lange mit Säure (resp. Alkali) versetzt, bis schwache Reaction mit Methylorange eintritt und dann mit Normalalkali unter Zusatz von Phenolphtalein titrirt, wobei 1 Atom Natrium einem Molekül Phosphorsäure entspricht. Unter Anwendung von Phenolphtalein kann man Citronen- und Essigsäure in der Kälte titriren. Gabriel.