

Referate.

Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

Ueber die Molekularvolumina flüssiger Substanzen von Robert Schiff (*Ann.* 220, 278—334). In der vorliegenden zweiten Hälfte seiner ausführlichen Abhandlung (vergl. Referat im vorhergehenden Heft) fasst Hr. Schiff die Resultate aus seinen eigenen Beobachtungen und denen früherer Forscher zusammen. Nach ihm sind die specifischen Volumina des Kohlenstoffs und Sauerstoffs veränderlich mit der Aenderung der Atomverkettung. Das Vorhandensein einer sogenannten doppelten Bindung vermehrt das Molekularvolumen und beträgt für jede dieser Bindungen zwischen Kohlenstoff und Kohlenstoff circa 4 Einheiten. Im Benzol sind keine doppelten Bindungen vorhanden.

Ferner werden noch folgende Molekularvolumina angeführt: Aether = 106.24, Propylformiat = 108.73, Isobutylpropionat = 173.54, Methylbutyrat = 126.35, Methylisobutyrat = 126.43, Propylbutyrat = 173.85, Propylisobutyrat = 174.20, Isobutylbutyrat = 197.66, Isobutylisobutyrat = 198.20, Methylvalerat = 148.32, Aethylvalerat = 172.99, Propylvalerat = 196.82.

Pinner.

Ueber die Krystallisation von G. Brügelmann (Separatabdruck aus *Chem. Centralblatt* 1883, 30, 31, 32). Verfasser sucht in der vorliegenden, umfangreichen, zweiten Mittheilung (vergl. *diese Berichte* XV, 1833) nachzuweisen, dass das Gesetz von Mitscherlich vom Isomorphismus nicht existire und dass zwei oder mehrere Stoffe zusammen krystallisiren, wenn sie gleichzeitig aus ihrem Lösungsgemisch sich ausscheiden, dass sie dagegen nicht zusammen krystallisiren, wenn sie nach einander sich ausscheiden. Beides hänge aber von den Krystallisationsbedingungen (Temperatur, Concentration u. s. w.) ab.

Pinner.

Bestimmung der Aequivalente der Metalle mittelst deren Sulfate von H. Baubigny (*Compt. rend.* 97, 854). Die Aequivalentmengen der Metalle durch Ueberführung der letzteren in ihre

neutralen Sulfate scheiterte bisher an dem Uebelstand, dass bei zu schwachem Erhitzen der Sulfate etwas freie Schwefelsäure zurückbleibt, bei zu starkem Erhitzen aber leicht das Sulfat selbst sich zu zersetzen beginnt. Verfasser schlägt nun vor, die Sulfate so lange im Schwefeldampf zu erhitzen, bis ihr Gewicht constant geworden ist. Bei dieser Temperatur entweicht nämlich allmählich sämmtliche freie Schwefelsäure, während das Sulfat in keinerlei Weise sich zersetzt. Durch starkes Glühen lässt sich alsdann das Sulfat in Oxyd verwandeln und so das Aequivalentgewicht des Metalls ermitteln.

Pinner.

Ueber die Funkenspektren des Didyms und des Samariums von Rob. Thalén (*Journ. phys.* (2) 2, 446—449). Verfasser giebt die Wellenlängen für die deutlichsten Linien der Spektren des Didyms und Samariums an, lässt es aber dahingestellt, ob alle diese Linien ausschliesslich diesen Elementen angehören oder vielleicht durch Beimengungen (Terbium) bedingt sind.

Gabriel.

Ueber die Zusammendrückbarkeit der Flüssigkeiten von E. Pagliani und J. Vicentini (*Journ. phys.* (2) 2, 461—462). Der Zusammendrückbarkeitscoefficient der Flüssigkeiten steigt im allgemeinen mit zunehmender Temperatur; beim Wasser dagegen nimmt er für das Intervall von 0 bis 55° ab. Oberhalb dieser Temperatur nimmt jedoch der Coefficient, wie die Verfasser finden, mit steigender Temperatur zu.

Gabriel.

Einwirkung von Arsenwasserstoff auf Silbersalzlösungen von Robert Otto (*Arch. Pharm.* 1883, 21, 583—585). Wird stark mit Wasserstoff verdünnter Arsenwasserstoff in neutrale Silbernitratlösung (nicht verdünnter als 1 Theil Salz auf 7 Theile Wasser) geleitet, so resultirt zunächst eine gelbe, saure Lösung; bei weiterem Einleiten fällt Silber aus. Die gelbe Lösung giebt beim Stehen eine Abscheidung von Silber, beim Verdünnen mit Wasser eine Fällung von Silber und dessen Oxyd oder Oxyden und enthält alsdann Silberarsenit. Die gelbe Färbung scheint demnach durch ein in Lösung befindliches Oxydulsalz bedingt zu sein.

Gabriel.

Darstellung einer Anzahl von Mineralarten, welche zu den Familien der Silicate, Titanate und Carbonate gehören, auf feuerflüssigem Wege von L. Bourgeois (*Ann. Chim. Phys.* [5] 29, 433—496). Aus dem Resumé des Verfassers sei folgendes angeführt: 1. Calciumbisilicat wird auf feuerflüssigem Wege (auch bei der Entglasung des Natronkalkglases) in Krystallen erhalten, welche sich vom Wollastonit durch positive, einaxige Doppelbrechung, geringere Dichte und schwächere Widerstandsfähigkeit gegen Säure unterscheiden. 2. Mejonit scheint zur Bildung noch andere Bedingungen als feurigen

Fluss zu erfordern. 3. Gehlenit und Melilit bilden dagegen sehr beständige Verbindungsformen, in welchen sich verschiedene Elemente substituiren lassen. 4. Der Spessartgranat wurde aus seinen Elementen dargestellt; die übrigen Granatarten scheinen nur innerhalb enger Temperaturgrenzen beständig zu sein. 5. Rhodonit krystallisirt leicht für sich oder mit Tephroit oder Hausmannit, und zwar durch einfache Schmelzung oder im Schooss von Manganchlorid. 6. Die Elemente des Sphens vereinigen sich, wie die optische Untersuchung der Schmelze zeigt; die Krystalle sind schlecht ausgebildet auch bei Gegenwart anderer Silicate; sind letztere basischer als der Sphen, so entsteht Calciumsilicat und Perowskit. 7. Bezüglich der Krystallisation der Carbonate der alkalischen Erden vergl. *diese Berichte* XV, 1754.

Gabriel.

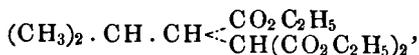
Organische Chemie.

Ueber die Einwirkung von Kohlenoxyd auf Alkoholate in Gegenwart von Salzen, deren Säuren verschiedenen Reihen angehören von Max Schröder (*Ann.* 221, 34—55). Die von Geuther zuerst studirte Reaction von Kohlenoxyd auf alkoholfreie Alkoholate bei Gegenwart fettsaurer Salze, durch welche saure Substitutionsprodukte der angewandten Fettsäuren entstehen, hat Verfasser auf aromatische Verbindungen anzuwenden gesucht. Auf ein Gemisch von Natriumphenylat und Natriumacetat wirkt Kohlenoxyd nicht ein, es entsteht hierbei nur eine sehr geringe Menge Salicylsäure, deren Ausbeute etwas beträchtlicher ist, wenn Kohlenoxyd über ein erhitztes Gemenge von Natriumphenylat und Natriumcarbonat geleitet wird. Ebenso wenig bewirkt Kohlenoxyd bei Ueberleiten über ein erhitztes Gemisch von Natriumäthylat und Natriumbenzoat die Ersetzung von Benzolwasserstoff durch Aethyl. Dagegen entsteht aus einem Gemenge von Natriumäthylat und Natriumphenylacetat eine bei ca. 290° siedende Säure, $C_{10}H_{12}O_2$, und eine zweite bei ca. 320° siedende $C_{14}H_{16}O_2$. Bei der Einwirkung von Kohlenoxyd auf ein Gemisch von Natriumäthylat und zimmtsaurem Natrium wurde einmal eine als Dibutylzimmtsäure, $C_{17}H_{24}O_2$, angeprochene Verbindung bei der Wiederholung des Versuchs aber Diäthylzimmtsäure, $C_{13}H_{16}O_2$, erhalten. Beide Verbindungen sind Oele, die ohne weitere Reinigung analysirt werden mussten. Auf ein Gemenge von Natriumphenylat und Kaliumoxalat wirkt Kohlenoxyd nicht ein, ebenso nehmen Kaliumoxalat und Natriumsuccinat, wenn sie mit Natriumäthylat vermischt werden, bei der Einwirkung von Kohlenoxyd nicht Theil. Pinner.

Ueber den Diacetylessigäther von H. Elion; durch *Rec. trav. chim.* 2, 202—204 aus *Acad. Roy.*, Amsterdam, Sept. 1883. (Vergl. diese Berichte XVI, 1368). Wenn Acetylchlorid auf eine ätherische Lösung von Natriumacetylessigäther wirkt, so entsteht neben etwas freiem Acetylessigäther Diacetylessigäther und eine gewisse Menge der ätherunlöslichen Natriumverbindung des letzteren; der Natriumverbindung des Monacetyläthers wird nämlich durch den Diacetyläther das Natrium entzogen, deshalb bereitete man letzteren später durch Eingiessen von Natriumacetylessigätherlösung in überschüssiges Chloracetyl. Der Monacetyläther bildet eine krystallisirte Verbindung mit Natriumhydrosulfid und lässt sich dadurch von dem Diacetylprodukt, welches keine solche Verbindung eingeht, trennen. Der Diacetyläther zersetzt sich partiell durch Destillation unter Atmosphärendruck, bei 58—80 mm Druck geht er dagegen unter sehr geringer Zersetzung bei ca. 137° über und sein specifisches Gewicht liegt etwas über 1.1 bei 15°. Mit Wasser bildet Natriumdiacetyläther zunächst eine alkalische Lösung, und zersetzt sich dann nach 4—5 Tagen in Natriumacetat und Monacetylessigäther. Der Diacetylessigäther zerfällt durch Kochen mit Wasser (in welchem er unlöslich ist) in Essigsäure, Acetylessigäther und sehr wenig Kohlensäure, deren Menge durch Anwendung schwach mit Schwefelsäure versetzten Wassers vermehrt wird: Diacetylmethan scheint sich nicht zu bilden.

Gabriel.

Ueber Isopropylbernsteinsäure oder Pimelinsäure von W. Roser (*Ann.* 220, 271—278). Durch Einwirkung von α -Bromisovaleriansäureäther, $(\text{C H}_3)_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH Br} \cdot \text{C O}_2 \text{C}_2 \text{H}_5$, auf Natrium malonsäureäther hat Verfasser α -Carbonpimelinsäureäther,



als eine unangenehm bitter schmeckende, bei 276—278° siedende Flüssigkeit erhalten, welche durch concentrirte alkoholische Kalilauge sich leicht zu α -Carbonpimelinsäure, $\text{C}_8 \text{H}_{12} \text{O}_6$, verseifen liess. Letztere, in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich, krystallisirt in anscheinend monosymmetrischen Krystallen, die bei 160° unter Kohlensäureentwicklung schmelzen, und giebt mit Chlorbaryum eine kleisterartige voluminöse Fällung, mit Silber- und Bleisalzen krystallinische, mit Eisenoxydsalzen hellbraune, flockige Niederschläge. Die durch Schmelzen aus ihr entstehende Isopropylbernsteinsäure, $\text{C}_7 \text{H}_{12} \text{O}_4$, schmilzt bei 114°, spaltet in höherer Temperatur Wasser ab und lässt bei 245—250° das flüssige Anhydrid überdestilliren, giebt nach Neutralisation mit Ammoniak, mit Chlorcalcium einen krystallinischen Niederschlag, mit Silber und Bleisalzen schwere weisse Füllungen, mit Kupferacetat einen grünen, mit Eisenchlorid einen hell-

fleischfarbenen Niederschlag. Diese Isopropylbernsteinsäure, $(\text{CH}_3)_2$.
 $\text{CH} \cdot \text{CH} \begin{matrix} \text{CO}_2\text{H} \\ \text{CH}_2\text{CO}_2\text{H} \end{matrix}$, ist identisch mit der aus der Camphersäure
 gewonnenen Pimelinsäure. — Durch Erhitzen des Ammoniumsalzes
 der Isopropylbernsteinsäure im Ammoniakstrom erhält man das Imid,
 $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N O}_2$, welches aus Wasser in bei 60° schmelzenden Tafeln
 krystallisirt. — Oxydations- und Bromirungsversuche der Pimelin-
 säure waren ohne Erfolg.

Pinner.

Studien über die Eigenschaften der normalen Cyansäure
 von E. Mulder (*Rec. trav. chim.* 2, 133—154). Die ausführlich mit-
 getheilte Fortsetzung früherer Untersuchungen (vgl. *diese Berichte* XVI,
 390) führt den Verfasser zu folgenden Resultaten: Normalcyanursaures
 Aethyl so wie das Bromadditionsprodukt desselben sind leicht in
 Schwefelkohlenstoff und Chloroform löslich; der Bromkörper zersetzt
 sich beim Verdunsten des Lösungsmittels; die wässrige Lösung beider
 Substanzen, sowie des Rohprodukts und des Körpers von ClO_2 giebt
 mit Nessler's Reagens eine farblose, voluminöse Fällung; Aethyl-
 normalcyanurat ist mit Wasserdämpfen flüchtig. Der Gehalt des
 Rohprodukts und des Körpers von ClO_2 an Aethylnormalcyanurat
 kann durch Bromwasser (vgl. l. c.) merklich genau bestimmt werden.
 Letzterer scheint mindestens etwa zu einem Drittel, gewöhnlich zur
 Hälfte, aus Aethylnormalcyanurat und im Uebrigen aus $\text{NCO C}_2\text{H}_5$
 zu bestehen; er beginnt bei relativ wenig erhöhter Temperatur, ohne
 dass nennenswerthe Polymerisation eintritt Aethylnormalcyanurat abzu-
 scheiden. Durch des Verfassers Versuche scheint die Annahme zu-
 lässig, dass die behauptete Umwandlung von $\text{NCO C}_2\text{H}_5$ in $\text{N}_3\text{C}_3(\text{OC}_2\text{H}_5)$
 (vgl. Beilstein's Hdbch. org. Ch. 691) in der That langsam vor sich
 geht, jedoch bedarf die Frage, ob sich das vorhandene $\text{N}_3\text{C}_3(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
 theilweis während der Aufbewahrung gebildet hat, der Bestätigung.
 Gal's Behauptung, dass ClO_2 Körper mit alkoholischem Kali Kalium-
 cyanat liefert, welches sich bald in Kaliumcyanurat verwandelt, erklärt
 sich aus dem Vorhandensein von Aethylnormalcyanurat in der Ver-
 bindung von ClO_2 .

Gabriel.

Ueber Gluconsäuren verschiedenen Ursprungs von A. Herz-
 field (*Ann.* 220, 335—365). Verfasser hat die von mehreren For-
 schern aus verschiedenen Kohlenhydraten (Glucose, Dextrin, Roh-
 zucker, Maltose, Glycogen, theils mittelst Brom und Silberoxyd, theils
 mittelst Chlor und Silberoxyd u. s. w. dargestellten Säuren, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_7$,
 (Gluconsäure, Dextronsäure u. s. w.) nochmals dargestellt und gefunden,
 dass sie sämmtlich unter einander identisch sind. Neben Gluconsäure
 entsteht stets etwas Zuckersäure und eine Verunreinigung mit dieser
 oder mit Glucose hat die früheren Autoren veranlasst, die Glucon-
 säuren verschiedener Herkunft als von einander verschieden anzu-

nehmen. Die reine Gluconsäure reducirt nicht Fehling'sche Lösung, sie ist eine einbasische Säure und kann nicht, wie Wachtel angiebt, zu Mannit reducirt werden. Acetylverbindungen aus ihr darzustellen gelang nicht.

Pinner.

Ueber einen neuen Abkömmling des Mannits von A. Geuther (*Ann.* 221, 59). In einer von Kahlbaum bezogenen Buttersäure hat Verfasser die Abscheidung eines weissen flockigen Körpers beobachtet, der nach dem Trocknen in einen in Wasser schwerer und in einen leichter löslichen Antheil sich trennen liess. Beide Theile besaßen dieselbe Zusammensetzung, $C_{12}H_{18}O_7$. Verfasser betrachtet beide Verbindungen als aus dem bei der Buttersäuregährung sich bildenden Mannit entstanden: $2C_6H_{14}O_6 - 5H_2O = C_{12}H_{18}O_7$.

Pinner.

Ueber die Gährungsprodukte des Rohrzuckers, welche durch Humuserde erzeugt werden von Dehérain und Maquenne (*Compt. rend.* 97, 803). Die Verfasser haben früher nachgewiesen, dass die durch Humuserde bewirkte Reduktion der Nitrate durch eine Anaërobie veranlasst werde. Sie haben jetzt Rohrzucker durch Gartenerde bei Luftabschluss in Gährung zu setzen vermocht und als Gährungsprodukte ausser Kohlensäure und Wasserstoff etwas Aethylalkohol neben höheren Alkoholen, hauptsächlich aber Essigsäure erhalten, und eine bei ca. 140° siedende Säure, welche sie als Propionsäure ansprechen.

Pinner.

Ueber Zuckerkalk von Edmund O. v. Lippmann (*Chem. Ztg.* 1883, 1377—79). (Vgl. *diese Berichte* XVI, 1376.) Verfasser bespricht die dem sogenannten Substitutions- und dem Ausscheidungsverfahren (Melasseentzuckerung mittelst Kalk und Wasser nach C. Steffen zu Grunde liegenden chemischen Vorgänge. Trägt man reinen, staubfeinen, hydratfreien Aetzkalk (1 Molekül) unter Umrühren in Zuckerslösung (1 Molekül) mittlerer Concentration (6—12 pCt.) und Temperatur, so geht er (je tiefer die Temperatur um so schneller) unmittelbar in Lösung und bildet einbasisches Saccharat, welches durch Alkohol ausgefällt nach der Formel: $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot CaO + 2H_2O$, zusammengesetzt ist, und bei 100° entwässert eine weisse, amorphe, in kaltem Wasser leichtlösliche Masse darstellt. Die wässrige Lösung gerinnt beim Erwärmen, klärt sich wieder beim Erkalten und zerfällt beim Erhitzen in dreibasches Saccharat und Zucker. Bei Anwendung von 2 Molekülen Kalk auf 1 Molekül Zucker entsteht unter den obigen Bedingungen zweibasches Saccharat, $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot 2CaO$, welches durch Kühlen der Lösung mit Eis in schönen, weissen, wasserfreien Krystallen anschießt (in 32.6 Theilen Wasser löslich), während die bei höherer Temperatur ausgeschiedenen Krystalle 2—3 Moleküle Wasser enthalten. Wendet man mit einem Mal mehr als 2 Moleküle Kalk

auf 1 Molekül Zucker an, so bilden sich statt des dreibasischen Saccharates unter theilweiser Hydratisirung des Kalkes zähe, amorphe Massen und Lösungen aus denen kein Produkt regelmässiger Zusammensetzung isolirbar ist: trotzdem ist aber die sofortige Abscheidung des Zuckers als dreibasisches Kalksaccharat möglich, wenn man in die zweibasische Zuckerkalklösung (6—12 pCt. Zucker enthaltend) ein drittes Molekül obigen Kalkpulvers einträgt, ohne dass die Temperatur über 35° steigt; das Trisaccharat löst sich in 200 Theilen Wasser und scheidet sich theilweis beim Verdunsten der Lösung im Vacuum unter 35° aus, besitzt körnige Struktur (Vortheil für die Reinigung) und zeigt im Vacuum getrocknet die Formel $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot 3CaO + 3H_2O$; seine Lösung zerfällt oberhalb 30—35° je concentrirter um so schneller in einbasisches Saccharat und Kalkhydrat. Mann kann also die Bildung und Ausfällung des dreibasischen Zuckerkalkes in einer einzigen Operation fortschreitend in ein und demselben Gefäss durchführen. Der gefällte dreibasische Zuckerkalk verändert sich je trockner um so langsamer beim Aufbewahren: nach 5 Jahren enthielt eine Probe keinen Zucker mehr, sondern Kohlen-, Essig-, Ameisen- und Oxalsäure. Der aus Zuckerkalk im Grossen dargestellte Zucker tritt in feinen Nadeln und Säulen auf, nimmt aber nach dem Umkrystallisiren aus Wasser wieder die gewöhnliche Krystallform an.

Gabriel.

Ueber Metabenzyltoluol, Metatolylphenylketon, Metabenzoylbenzoësäure und deren Reduktionsprodukte von Paul Senff (*Ann.* 220, 225—253). Aus Xylylchlorid und Benzol hat Verfasser mittelst Aluminiumchlorid das *m*-Benzyltoluol dargestellt. Es ist nothwendig, einen grossen Ueberschuss von Benzol anzuwenden, ferner das Reaktionsprodukt vor der Rektification mit Wasser zu waschen, um entstandene Aluminiumchloridverbindungen zu zersetzen. Die bei 260 bis 280° übergelenden Antheile werden zur Zerstörung von sauerstoffhaltigen Körpern längere Zeit mit Natrium gekocht und liefern bei der Fraktionirung das Benzyltoluol als eine bei 268—270° siedende Flüssigkeit von der Dichte 0.997 bei 17.5°. Beim Erwärmen derselben mit Salpetersäure ($d = 1.4$) auf 90° entsteht ein Dinitroderivat, $C_{14}H_{12}(NO_2)_2$, welches bei 141° schmilzt, leicht in Benzol, heissem Alkohol und Eisessig löslich ist und daraus in langen Nadeln krystallisirt. Bei der Oxydation mit Chromsäure geht dasselbe in Dinitrotolylphenylketon, $C_{14}H_{10}O(NO_2)_2$, über, welches in bei 145° schmelzenden Prismen krystallisirt. Durch Oxydation des Benzyltoluols mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure wurde *m*-Benzoylbenzoësäure, $C_6H_5CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$, gewonnen, welche von einer Beimengung von Parasäure nur durch Reduktion zu Benzhydrylbenzoësäure und Wiederoxydation der letzteren befreit werden konnte. Sie

ist schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether löslich, krystallisirt in Nadeln oder Blättchen, schmilzt bei 161° und sublimirt in Blättchen. Ihr Baryumsalz enthält 3 oder $4\text{H}_2\text{O}$, ihr Calciumsalz $2\text{H}_2\text{O}$, ihr Silbersalz ist ein wasserfreies, amorphes Pulver. Der aus dem Silbersalz mittelst Jodmethyl dargestellte Methyläther, $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_3 \cdot \text{CH}_3$, bildet glasglänzende, bei 62° schmelzende Prismen. — *m*-Benzhydrylbenzoësäure, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H}$, aus der Benzoylbenzoësäure mittelst Natriumamalgam dargestellt, ist etwas leichter in Wasser löslich, krystallisirt in seidglänzenden Nadelchen und schmilzt bei 121° . Ihr Natriumsalz enthält $4\text{H}_2\text{O}$, die es bei $160-180^{\circ}$ abgibt, ihr Calciumsalz enthält $5\text{H}_2\text{O}$ und ist sehr leicht löslich, ihr Silbersalz ist ein weisses, in heissem Wasser etwas lösliches Krystallpulver und enthält $1\text{H}_2\text{O}$. — Durch weitere Reduktion der Benzhydrylbenzoësäure mit Jodwasserstoffsäure bei 170° wurde die Benzylbenzoësäure, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H}$, gewonnen, welche schwer löslich in kaltem Wasser ist, aus heissem Wasser in feinen Nadeln krystallisirt und bei $107-108^{\circ}$ schmilzt. Ihr leicht lösliches Calciumsalz enthält $1\text{H}_2\text{O}$, ihr Baryumsalz $4\text{H}_2\text{O}$, ihr Silbersalz ist wasserfrei.

Erwähnt zu werden verdient, dass bei direkter Oxydation des Benzyltoluols zu Benzoylbenzoësäure die Ausbeute recht unbefriedigend ist, dass sie aber bis 92 pCt. der berechneten Menge steigt, wenn man den Kohlenwasserstoff durch Behandeln mit Brom in der Hitze zunächst in Bromid überführt und dieses der Oxydation unterwirft.

Ferner entsteht *m*-Benzylbenzoësäure auch bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf ein Gemisch von Benzol und Brom-*m*-toluylsäure. Andere, vom Verfasser studirte Darstellungsweisen dieser Säuren lieferten ungenügende Resultate.

Pinner.

Ueber das verschiedene chemische Verhalten aromatischer Diamine von Eugen Lellmann (*Ann.* 221, 1—34). Dem vom Verfasser in *diesen Berichten* bereits Mitgetheilten ist hinzuzufügen »die Einwirkung von Senfölen auf Diamine«. Die durch Vereinigung der Senföle mit den Diaminen sich bildenden, gemischten Thioharnstoffe verhalten sich verschieden beim Erhitzen. Die aus Metadaminen entstehenden Harnstoffe schmelzen unzersetzt, die aus Ortho- und Paradiaminen zersetzen sich dabei in zwei verschiedene Thioharnstoffe. So entsteht aus Phenylsenföl und Toluylendiamin ein »Diphenylmetaparatoluylendithioharnstoff«, $(\text{CS})_2(\text{NHC}_6\text{H}_5)_2 \cdot (\text{NH})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_3$, als eine in Warzen krystallisirende Substanz, die beim schnellen Erwärmen bei 150° schmilzt, aber ein Sublimat entstehen lässt, während der Rückstand wieder fest wird und nun erst bei circa 260° schmilzt. Wie ein Versuch mit grösseren Mengen Substanz lehrte, ist das Sublimat nichts anderes als Diphenylthioharnstoff, welcher entgegen den

früheren Angaben erst bei 150,5° schmilzt, während der Rückstand nach dem Umkrystallisiren bei 275° schmilzt und Toluylenthioharnstoff, $\text{CS}(\text{NH})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_3$, ist.

Der aus Toluylendiamin und Aethylsenföl entstehende »Diäthylmetaparatoluylendithioharnstoff«, $(\text{CS})_2(\text{NHC}_2\text{H}_5)_2(\text{NH})\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_3$, welcher in kleinen Warzen anschießt, schmilzt bei 149°, erstarrt bei 153, um bei circa 270° wieder zu schmelzen. Dabei zersetzt er sich in bei 77—78° schmelzenden Diäthylthioharnstoff und in Toluylenthioharnstoff. Auch der aus Toluylendiamin und Allylsenföl sich bildende »Diallylmetaparatoluylendithioharnstoff« schmilzt bei 150° und erstarrt wieder bei 153°, indem er sich in flüssigen Diallylthioharnstoff und Toluylenthioharnstoff zersetzt.

Der aus Metaphenyldiamin und Allylsenföl entstehende »Diallylmetaphenyldithioharnstoff«, $(\text{CS})_2(\text{NHC}_3\text{H}_5)_2(\text{NH})_2\text{C}_6\text{H}_4$, der in kleinen Würzchen krystallisirt, schmilzt bei 105° und zersetzt sich in keiner Weise selbst bei 150°. Dagegen zeigt der aus Paraphenyldiamin und Phenylsenföl entstehende »Diphenylparaphenyldithioharnstoff«, $(\text{CS})_2(\text{NHC}_6\text{H}_5)_2(\text{NH})_2\text{C}_6\text{H}_4$, dieselben Zersetzungserscheinungen wie die obigen Verbindungen. Er krystallisirt in kleinen Blättchen, schmilzt im Haarröhrchen bei 230°, nicht aber im Kölbchen, und zersetzt sich dabei in Diphenylthioharnstoff und Paraphenyldithioharnstoff, $\text{CS}(\text{NH})_2\text{C}_6\text{H}_4$, eine in allen Lösungsmitteln unlösliche, bei 270° schmelzende Substanz, die unter grosser Zersetzung sublimirt und dann bei 279° schmilzt. Ebenso zersetzt sich der aus Allylsenföl und Paraphenyldiamin sich bildende »Diallylparaphenyldithioharnstoff«, indem er bei 200° unter Gasentwicklung schmilzt.

Pinner.

Einwirkung von Phosphortrisulfid auf Phenol und Kresol von A. Geuther (*Ann.* 221, 55—59). Verfasser hat gefunden, dass bei der Einwirkung von Phosphortrisulfid auf Phenol neben wenig Phenylmercaptan und Phenylsulfid hauptsächlich Triphenylphosphat und Benzol entsteht nach der Gleichung: $8\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + \text{P}_2\text{S}_3 = 2(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PO}_4 + 3\text{H}_2\text{S} + 2\text{C}_6\text{H}_6$. Die analogen Produkte entstehen beim Erwärmen von Kresol mit Phosphortrisulfid.

Pinner.

Einige Bemerkungen über Benzochinon von O. Hesse (*Ann.* 220, 365—367). Verfasser wendet sich gegen die Annahme von Scheid (s. *diese Berichte* XVI, 1684), dass im Chinon ein Hydroxyl befindlich sei, weil Chloracetyl mit Chinon Salzsäure entwickle. Zugleich erwähnt er, dass durch eine wässrige Natriumacetatlösung Chinon allmählich in der Kälte, rasch beim Erwärmen unter tiefer Färbung und Abscheidung brauner Flocken in Hydrochinon übergeführt werde.

Pinner.

Zur Kenntniss der Azyline von E. Lippmann und F. Fleissner (*Monatsh. für Chem.* 4, 788—799). Die von den Verfassern durch Einwirkung von Stickoxyd auf tertiäre Aminbasen erhaltenen und als Azyline bezeichneten Stickstoffverbindungen (vergl. *diese Berichte* XVI, 1415) sind weiter untersucht worden. Durch Erhitzen des Diäthylanilinazylins (s. daselbst 1417) mit Jodmethyl auf 100° wird das Azylin in das Dijodmethylat des Dimethyldiäthylparaphenylendiamins, $C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \cdot N(C_2H_5)_2 \cdot 2 CH_3J$, zerlegt. Letzteres bildet vierseitige, bei 218° schmelzende Prismen, die mit Cadmiumjodid, Sublimat und Jodkalium gut charakterisirte Doppelsalze liefern (untersucht wurde das Salz $C_{14}H_{26}N_2J_2 \cdot CdJ_2$), sehr leicht in Wasser, schwer in Alkohol, nicht in Aether löslich sind und durch Silberoxyd in das Hydrat übergeführt werden. Das Platindoppelsalz, $C_{14}H_{26}N_2Cl_2 \cdot Pt + Cl_4$, bildet orangerothe Kryställchen, das Golddoppelsalz, $C_{14}H_{26}N_2Cl_2 \cdot 2 AuCl_3$, schwer lösliche, gelbe Blättchen, das Pikrat, $C_{14}H_{26}N_2 \cdot 2 C_6H_2(NO_2)_3OH$, hellgelbe, bei 235° unter Zersetzung schmelzende Nadelchen. Dasselbe Dijodmethylat wurde aus Diäthylphenylendiamin dargestellt. Das Dimethyldiäthylphenylendiamin selbst ist ein bei $263—265^{\circ}$ siedendes Oel, das an der Luft sich bräunt und mit Oxydationsmitteln (Kupfersulfat, Kaliumchromat, Jod, Chlorkalk) eine tiefblaue Färbung giebt. — Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat liefert das Diäthylanilinazylin Essigsäure und Oxalsäure, bei der Behandlung mit Salpetersäure Dinitrodiäthylanilin, $C_6H_3(NO_2)_2 \cdot N(C_2H_5)_2$, orangerothe, bei 80° schmelzende Nadeln und ist identisch mit dem von Romburgh (*diese Berichte* XVI, 1496) beschriebenen Dinitrodiäthylanilin.

Durch Einleiten von Stickoxyd in eine alkoholische Lösung von Methylphenylamin wurde das Methylphenylaminazylin, $C_{26}H_{24}N_4$, in gelben, bei 150° schmelzenden Krystallen erhalten. In analoger Weise wurde das Aethylphenylaminazylin, $C_{28}H_{28}N_4$, in rothen, bei 178° schmelzenden monosymmetrischen Tafeln dargestellt. Pinner.

Ueber die Rhizopogonsäure von A. C. Oudemans jun. (*Rec. trav. chim.* 2, 155—159). Mit obigem Namen bezeichnet Verfasser eine Substanz, welche ihm aus F. A. Hartsen's Nachlass unter der Aufschrift »Rhizopogon (unrein) aus dem Schwamm Rhizopogon provençal« übergeben ist (vgl. Hartsen, *Neue chem. Unters.*, Nordhausen, 1875). Das von Hartsen untersuchte Rhizopogonin stammte aus Rhizopogon rubescens, und ist mit der übergebenen Substanz anscheinend identisch. Verfasser hat letztere mit Alkohol gereinigt und schöne alizarinähnliche, nach dem Trocknen etwas mehr orangefarbene Krystalle erhalten; sie sind sehr löslich in Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Ligroin und siedendem Alkohol; lösen sich zu $\frac{1}{49.2}$ Theilen in Alkohol von

90.3 pCt. bei 16^o, werden von fixen oder siedenden kohlelsauren Alkalien mit violetter Farbe gelöst, schmelzen bei 127^o und enthalten 75.7—76.4 pCt. und 8.5 pCt. H (C₁₄H₁₈O₂?, C₂₀H₂₆O₃?). Ein dunkelviolettes, krystallinisches Kalisalz enthielt 7.6 pCt. K (C₂₈H₃₅KO₄ verlangt 8.4 pCt); daneben wurden noch andere, zum Theil wasserhaltige Salze mit verschiedenem Kaligehalt beobachtet.

Gabriel.

Ueber die Oxydation des Strychnins durch Kaliumpermanaganat von S. Hoogewerff und W. A. van Dorp (*Rec. trav. chim.* 2, 179—180). Strychnin wird in verdünnter Salpetersäure gelöst, mit Kali bis zur beginnenden Trübung versetzt, im Wasserbad erwärmt und mit einer Lösung von 8 Theilen Permanganat vermischt. Aus der filtrirten, eingeengten Flüssigkeit scheiden die Verfasser durch Salpetersäure ein Harz ab, neutralisiren das Filtrat mit Kali und erhalten auf Zusatz von Höllenstein ein Silbersalz. Dies giebt mit Schwefelwasserstoff zersetzt eine Säure, welche in Soda gelöst, nach Filtration mit Säure abgeschieden und aus warmem Wasser umkrystallisirt krystallwasserhaltige Nadeln liefert; sie schmelzen unter Gasentwicklung bei 194—195^o, lösen sich leicht in Alkohol, auch in Aether, weniger in Benzol und ergaben bei 100—110^o getrocknet 52.3 pCt. C, 3.7 pCt. H und 6.8 pCt. N. Daneben tritt Ammoniak, Kohlen- und Oxalsäure auf. Die unvollständige Mittheilung ist durch Hanriot's Publikation (*diese Berichte* XVI, 1881) veranlasst. (Vergl. auch Plugge, *diese Berichte* XVI, Heft 15).

Gabriel.

Ueber die wirksamen Stoffe der Andromeda Japonica Thunb. von J. F. Eykman (durch *Rec. trav. chim.* II, 99—102, 200—202 aus *N. Tijdschr. v. pharm. Nederl.* van Haaxman en Legebeke 1883, 70 und 236). Aus der mit Chloroform erschöpften Lösung (vgl. *diese Berichte* XVI, 429) hat Verfasser ein Glycosid, Asebotin, C₂₄H₂₈O₁₂, isolirt, indem er sie mit Bleiacetat fällte und das entbleite Filtrat eindampfte. Die Substanz bildet gereinigt farblose Nadeln, die sich wenig in absolutem Aether, Petroläther, Chloroform, Benzol und kaltem, leicht in heissem Wasser, Eisessig und Alkohol lösen; die wässrige Lösung ist neutral und schmeckt bitter; es schmilzt bei 147.5^o, hat die Dichte 1.356 bei 16^o, ist nicht ausgesprochen giftig, wird in feuchtem Zustand durch Ammoniakgas braunroth, löst sich in dünnen Laugen und wird daraus durch Säuren wieder abgeschieden; mit Säuren erhitzt zerfällt es in Asebogenin, C₁₈H₁₈O₇, und Glycose gemäss der Gleichung C₂₄H₂₈O₁₂ + H₂O = C₁₈H₁₈O₇ + C₆H₁₂O₆.

Der alkoholische Auszug der trockenen Andromedablätter scheidet mit dem doppelten Volumen Aether versetzt, einen braunen Syrup (A) ab; wird die alkoholisch-ätherische Lösung eingedunstet, so fällt eine gelbe Substanz aus, aus welcher durch Umkrystallisiren aus dünnem Alkohol Aseboquercetin, C₂₄H₁₆O₁₁, und ein dem Querci-

trin ähnlicher Körper sich isoliren lassen; letzterer (gefunden $C = 54.7$ pCt., $H = 4.3$ pCt.; berechnet für $C_{36}H_{38}O_{20}$ $C = 53.7$, $H = 4.8$ pCt.) scheint noch Quercetin zu enthalten, löst sich etwas leichter in Wasser, reducirt Fehling'sche Lösung etwas schwächer als es Quercetin thut; seine alkalische Lösung wird durch Schwefelsäure nicht getrübt und bildet schon in der Kälte sehr deutlich Paracarthamin. Der Syrup A verwandelt sich, wenn man ihn in wenig Wasser löst und dann viel Wasser zusetzt, in eine hellrothbraune Masse, Asebofouscin, $C_{18}H_{18}O_8$, deren alkoholische Lösung mit Salzsäure erhitzt, sich tiefrothbraun färbt und auf Wasserzusatz einen violetten Körper, Asebo purpurin ($C = 63.95$, $H = 4.73$ pCt.) abscheidet. — Asebotin und Asebotoxin geben weder in saurer noch alkalischer Lösung Paracarthamin.

Gabriel.

Beitrag zur Kenntniss der Chinovinsäure, des Chinovins und des Chinovits von A. C. Oudemans jr. (*Rec. trav. chim.* 2, 160 bis 178). Die vom Verfasser erhaltenen Resultate stimmen bis auf einige wichtige Punkte mit denjenigen von Liebermann und Giesel (*diese Berichte* XVI, 926) überein.

Die untersuchte Substanz bestand lediglich aus α -Chinovin, denn die concentrirte alkoholische Lösung schied niemals Krystalle ab, und das specifische Drehungsvermögen betrug $(\alpha)_D = +58.9^0$ respektive $+59.2^0$ (nach Liebermann und Giesel $+56.6^0$). Zur Spaltung des Chinovins (nach dem Verfasser $C_{39}H_{64}O_{11}$) in Chinovinsäure und einen Zucker, den Verfasser Chinovit nennt, wird eine alkoholische Chinovinlösung mit verhältnissmässig wenig Salzsäure im geschlossenen Gefäss auf 100^0 erhitzt. Die Analysen der Chinovasäure gaben einen etwas höheren Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff ($C = 72.7$, $H = 9.5$ pCt.; Liebermann und Giesel fanden 72.5 resp. 9.4 pCt.), darnach scheint die Formel $C_{33}H_{50}O_6$ annehmbarer als $C_{38}H_{48}O_6$; das specifische Rotationsvermögen der Säure $(\alpha)_D$ wurde zu $+86.8^0$ resp. $+87.8^0$ gefunden. Zur Isolirung des Chinovits, $C_6H_{12}O_4$, sättigt man die Lösung, aus welcher sich die Chinovasäure abgesetzt hat, mit Natrium- oder Baryhydrat, dampft ein, extrahirt den Rückstand mit Aetheralkohol, verdunstet den Extrakt, versetzt den Rückstand mit Wasser, filtrirt und entfärbt die Lösung, dampft sie zu einem Syrup ein, entzieht demselben durch kalten Aether eine kleine Menge Chinovits, verdunstet und gewinnt einen zuweilen ganz farblosen, aschenfreien Syrup; der Chinovit hat das specifische Drehungsvermögen $(\alpha)_D = 60.5^0$ (Liebermann und Giesel fanden $+78.1^0$). Beim Uebergiessen von Chinovasäure mit concentrirter Schwefelsäure entwickelten sich 2.7 resp. 2.9 pCt. (ameisensäurehaltigen?) Kohlenoxyds, d. h. annähernd 1 Molekül Gas auf 2 Moleküle Säure; behandelt man die Lösung mit starkem Alkohol und versetzt so lange mit Wasser

als keine bleibende Fällung eintritt, so scheidet sich beim Stehen der Mischung Chinochromin aus (welches auch bei der Oxydation der Chinovasäure mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure zu entstehen scheint); einmal wurde auch eine, in Alkohol schwer lösliche, krystallinische Substanz, Chinoven, ($C = 89.5$, $H = 9.8$ pCt.; $C_{32}H_{42}$?) beobachtet. Fällt man die Lösung, aus welcher sich Chinochromin abgeschieden hat, mit Wasser und behandelt die Fällung mit Soda, so geht ein Natronsalz in Lösung, welches in reinem Zustande Nadeln von der Zusammensetzung $C_{16}H_{25}NaO_4 + 3H_2O$ darstellt und auf Säurezusatz einen schleimigen Niederschlag giebt, der bei 110° getrocknet die Formel $C_{16}H_{26}O_4$ (oder verdoppelt) besitzt und Aponovasäure genannt wird. Endlich bildet sich bei der Einwirkung der Schwefelsäure ein in Soda unlösliches, möglicher Weise zum Theil aus Novasäure bestehendes Harz.

Gabriel.

Weitere Bemerkungen über den Bitterstoff aus Hymenodictyon excelsum von W. A. H. Naylor (*Pharm. Journ.* 1883, 14, 311—312). Man erhält das Alkaloïd, Hymenodictyonin, aus der genannten Pflanze, wenn man deren fein gepulverte Rinde mit $\frac{1}{4}$ Theil Kalk vermischt, mit Wasser zu einem Brei anrührt, denselben bei gelinder Wärme trocknet, mit Chloroform extrahirt, den Extrakt mit verdünnter Schwefelsäure schüttelt und die Säurelösung mit Natron fällt; die Substanz ist rahmfarben, wird an der Luft deutlich gelb, schliesslich hellbraun, schmeckt bitter, ist leicht in Aether, Chloroform, Alkohol, Benzol, wenig in Petroleumäther löslich, beginnt bei 66° zu schmelzen, löst sich in Säuren, bildet aber keine krystallisirbaren Salze, ihre Lösung in Eisessig giebt mit Rhodankalium rothgelbe Tropfen, in schwach sauren Lösungen erzeugt Bromwasser eine hellgelbe Fällung. Die Analysen der Base und ihres Platinsalzes (körnig, gelb bis rothgelb) führen zur Formel $C_{24}H_{40}N_3$. Genuss der Base erregte Röthe im Gesicht, Schwindel und Kopfweh. Neben dem Alkaloïd findet sich eine ebenfalls bitter schmeckende, in mikroskopischen, glimmerartigen Blättchen auftretende, farblose, merklich in heissem Alkohol, aber nicht in Aether, Chloroform, leicht in verdünnten Säuren lösliche Substanz von der Zusammensetzung $C_{25}H_{49}O_7$.

Gabriel.

Anwendung von Boraxlösung zum Ausziehen von Farbstoffen von R. Palm (*Zeitschr. anal. Chem.* 22, 323). Alizarin und Purpurin können aus Garancin gewonnen werden, wenn dasselbe mit kalt gesättigter Boraxlösung erwärmt wird. Die filtrirte Lösung wird mit Schwefelsäure, Salzsäure oder concentrirter Essigsäure gefällt und der Niederschlag anhaltend mit concentrirter Alaunlösung gekocht. Während des Erkaltens der nochmals filtrirten Lösung scheidet sich Alizarin und aus dem Filtrat auf Zusatz von concentrirter Schwefelsäure Purpurin aus.

Ebenso kann aus gepulvertem, mit Wasser ausgekochtem Sandelholz das Santalin durch warme Boraxlösung vollständig ausgezogen und aus der Lösung durch Schwefelsäure gefällt werden. Der Niederschlag wird aus heissem Weingeist umkrystallisirt oder durch Lösen in Natriumcarbonat und Ausfällen aus dieser Lösung gereinigt. Auch aus gepulverter Cochenille nimmt Boraxlösung einen durch Essigsäure fällbaren dunkelvioletten Farbstoff auf, der sich in concentrirter Schwefelsäure mit blauer Farbe löst, also nicht mit gewöhnlichem Carmin identisch ist. Nach Abscheidung dieses Farbstoffes liefert die essigsaurer Boraxlösung mit Bleisalzen Niederschläge, aus welchen bei weiterer Verarbeitung Carmin gewonnen wird.

WILL.

Physiologische Chemie.

Versuche über die Respiration des Hühnerembryo in einer Sauerstoffatmosphäre von Robert Pott (*Arch. f. d. ges. Physiol.* 31, 268—279). Abweichend von unbefruchteten schieben befruchtete Eier in einer Sauerstoffatmosphäre bei 37—39° mehr Kohlensäure aus als in der Luft (vergl. Pott und Preyer, *diese Berichte* XV, 2385). Die Entwicklung der in Sauerstoff athmenden Embryonen zeigte sich unbeeinflusst; die Haut und die Amniosflüssigkeit derselben war rothgefärbt (Baudrimont und Martin-Saint-Ange, *Ann. chim. phys.* [3] 21, 235; 1847).

Herter.

Ueber eine neue Methode, die physiologische Oxydation zu messen, und über den Einfluss der Gifte und Krankheiten auf dieselbe von M. Nencki und N. Sieber, unter Mitwirkung von Breziński (*Arch. f. d. ges. Physiol.* 31, 319—349). Wird Benzol in den Organismus eingeführt, so wird bekanntlich ein Theil desselben zu Phenol oxydirt, ein anderer nach Nencki und Giacosa (*diese Berichte* XIII, 2001) zu Brenzkatechin und Hydrochinon, ein dritter verdampft wahrscheinlich unverändert. Das nach Einführung bestimmter Mengen Benzol in den Harn der nächsten Tage übergehende Phenol wurde von den Verfassern gewichtsanalytisch bestimmt; die angegebenen Titrirmethoden eignen sich namentlich nicht für Kaninchenharn, wegen der darin vorkommenden Nitrate. Das ausgeschiedene Phenol entspricht bei Kaninchen bis zu $\frac{1}{4}$ oder $\frac{1}{3}$ des aufgenommenen Benzols, bei Hunden meist weniger als $\frac{1}{7}$; es unterliegt individuellen Schwankungen, bleibt aber für dasselbe Individuum auch bei sehr wechselndem Ernährungszustand ziemlich constant. Tödliche Phosphorvergiftung hebt das Oxydations-

vermögen für Benzol auf, Vergiftung mit Kupfer- und Platinsalzen setzt dasselbe herab (Hess in Luchsinger's Laboratorium, für Kupfersalze von Breziński bestätigt), ebenso wirkt Anaesthesirung durch Aether, Chloroform, Chloralhydrat; Arsensäure und arsenige Säure schwächen dasselbe nicht. Nach Schmiedeberg (*diese Berichte* XV, 255) erfolgt obige Oxydation stets gleichzeitig mit Synthesen (Paarung mit Schwefelsäure oder Glycuronsäure); dieser Anschauung scheint die Beobachtung der Verfasser zu widersprechen, dass weder Phosphorvergiftung noch Aethernarkose die Bildung gepaarter Schwefelsäure nach Einführung von Phenol bei Kaninchen herabsetzt. In einigen an normalen Menschen angestellten Versuchen wurde aus 2 g Benzol 0.616 bis 0.915 g Phenol gebildet; bei verschiedenen Krankheiten wurden ähnliche Werthe erhalten, bei Pseudohypertrophie der Muskeln dagegen nur 0.4335, bei Leukämie nur 0.125 g. Für Verminderung der Oxydation bei Leukämie spricht auch das reichliche Auftreten der Xanthinkörper im Harn. Nach Fütterung eines Hundes mit salzsaurem Xanthin (1 g) ging dasselbe nicht in den Harn über, auch war die Harnstoffausscheidung nicht vermehrt.

Herter.

Ueber die Verschiedenheiten des Eiereiweisses bei befledert geborenen (Nestflüchter) und bei nacktgeborenen (Nesthocker) Vögeln. Ueber die Verhältnisse zwischen dem Dotter und dem Eiereiweiss von J. Tarchanoff (*Arch. f. d. ges. Physiol.* 31, 368—376). Das Eiweiss der meisten Nesthocker bleibt beim Kochen durchsichtig und gallertig; dieses Verhalten scheint auf einer stärkeren Alkalescenz zu beruhen. Auf Zusatz von Neutralsalzen oder von Säuren nimmt dasselbe die Eigenschaften des Eiweiss der Nestflüchter (Hühner) an, auch in Folge der Bebrütung, durch eine Einwirkung des Dotters, welche in Entwicklung von Säure, vielleicht von Glycerinphosphorsäure zu bestehen scheint. — Der Eileiter bildet Eiweisschüllen auch um Fremdkörper, welche in denselben eingeführt werden.

Herter.

Analytische Chemie.

Ein Indicator, welcher den neutralen Endpunkt der Titration bei der Alkalimetrie und Acidimetrie direkt anzeigt von A. Gawalowski (*Zeitschr. anal. Chem.* 22, p. 397). Alkoholische Lösungen von Phenolphthaleïn und Methylorange (Dimethylanilinorange) gemengt bilden einen Indicator, der durch einen Tropfen Normalsäure rosaroth, durch einen Tropfen Alkali tiefroth gefärbt wird. Ist aber genau der Neutralisationspunkt getroffen, so erscheint die Lösung hell

citronengelb. Dieser Indicator ist demnach zur Controlle von Normallösungen sehr brauchbar. Die gemischten Farbstofflösungen bleiben etwa 5 Tage empfindlich. viii.

Zur Gehaltsbestimmung von käuflichem Jodkalium von W. Lenz (*Zeitschr. anal. Chem.* 22, p. 391). Die Methode der Gehaltsbestimmung von Jodkalium in wässriger Lösung mit Quecksilberchlorid giebt unrichtige Resultate, insofern der Titer des Jodkaliums gegen Sublimatlösung mit der Verdünnung steigt. Nach Carles (*Pharm. Centralhalle* 23, 618) beruht dies auf einer Dissociation des Jodquecksilberjodkaliums und soll durch Anwendung von 17 proc. Alkohol als Lösungsmittel vermieden werden können. Versuche des Verfassers zeigen, dass auch in diesem Falle mit der Verdünnung wechselnde Zahlen erhalten werden, besonders aber, dass die Temperatur auf das Eintreten der Endreaktion einen grossen Einfluss ausübt, so dass auch in dieser Form die Methode nicht brauchbar ist. viii.

Neue Methode zur Bestimmung des Stickstoffs in organischen Körpern von S. Kjeldahl (*Zeitschr. anal. Chem.* 22, p. 366 bis 382). Das Princip der neuen Methode besteht darin, die betreffende Substanz einige Zeit mit einer grossen Menge concentrirter Schwefelsäure bis auf eine dem Siedepunkte der Säure nahe liegende Temperatur zu erhitzen und die so erhaltene Lösung mit überschüssigem, trockenem, pulverigem Permanganat zu oxydiren. Der Stickstoff der organischen Verbindungen wird vollständig in schwefelsaures Ammoniak übergeführt und das Ammoniak nach Uebersättigung der Lösung mit Natron überdestillirt. Die Details der Methode müssen im Original nachgesehen werden. Die Uebereinstimmung der nach dieser und nach Will-Varrentrapp's Methode gefundenen Zahlen ist eine befriedigende. Sie ist für alle organischen Substanzen anwendbar mit Ausnahme einiger Alkaloide, wie z. B. des Chinins und derjenigen Verbindungen, welche den Stickstoff in Form flüchtiger Säuren enthalten. viii.

Ueber Ammoniakbestimmung in Pflanzensäften und Pflanzenextrakten von E. Bosshard (*Zeitschr. anal. Chem.* 22, p. 239—347). Zur Bestimmung des Ammoniaks nach Schlösing's Methode oder durch Destillation mit Magnesia lassen sich Asparagin- oder Glutaminhaltige Pflanzenextrakte direkt nicht verwenden, weil in diesem Falle zu hohe Zahlen erhalten würden.

Annähernd richtige (etwas zu niedrige), Zahlen findet man, wenn die Extrakte mit salpetersaurem Quecksilberoxyd gefällt werden, der Niederschlag anfangs mit kaltem, dann mit mit heissem Wasser ausgewaschen wird und das Filtrat nach Ausfällung des Quecksilbers durch Schwefelwasserstoff mit Magnesia unter Zusatz von etwas Blei-

glätte destillirt wird. Am besten fällt man die angesäuerten Extrakte mit überschüssiger Phosphorwolframsäure, filtrirt nach 1—2 Stunden und destillirt den in Wasser vertheilten Niederschlag mit Magnesia.

Zur Darstellung der Extrakte aus getrockneten Pflanzen verwendet man am besten kaltes Wasser und vermeidet längeres Eindampfen, wodurch Zersetzung des Asparagins und Glutamins bewirkt werden könnte.

Bei Gegenwart von flüchtigen Alkaloiden, Methylamin, Trimethylamin u. s. w. ist die Ammoniakbestimmung nach diesen Methoden natürlich unmöglich.

Will.

Ueber das Mitfallen von Glucose beim Fällen mit Blei hat P. Lagrange (*Compt. rend.* 97, 857) Versuche angestellt. Um nämlich im Rohrzucker den Gehalt an krystallisirbarem Zucker u. s. w. zu finden, wird die Lösung desselben mit Bleisubacetat versetzt und das Filtrat auf sein Polarisationsvermögen und seine reducirende Kraft gegenüber alkalischer Kupferlösung geprüft. Verfasser hat gefunden, dass dadurch starke Irrthümer begangen werden können, da der Bleiniederschlag einen Theil der Glucose mit niederreißt, dass man daher die Menge der Glucose in der nicht mit Bleiessig versetzten Lösung bestimmen müsse.

Pinner.

Zur Untersuchung von Zucker (*Dingl. Journ.* 250, 133—166). Nach A. Vivien (*Sucrierie indigène* 1883, 21, 3) wird die Glycose im Zucker calorimetrisch wie folgt bestimmt: wenn 10 g des fraglichen Zuckers, in 200 g Wasser gelöst, mit 10 ccm einer Kupferlösung, welche 10 mg Glycose entsprechen, versetzt und aufgekocht, beim Stehen Entfärbung und rothen Niederschlag zeigen, so enthält der Zucker mindestens 0.1 pCt. Glycose, welche wie üblich bestimmbar ist; tritt keine Entfärbung ein, so vergleicht man die beim Aufkochen des Gemisches eingetretene Veränderung mit 10 gleich behandelten Glycoselösungen, welche 1—9 mg desselben enthalten. — Nach K. Zulkowsky (*Ber. österr. chem. Ges.* 1883, 39) eignet sich die optische Prüfung eines Gemisches von Rohr- und Invertzucker nur bei bedeutenderem Gehalt an letzterem, weil die specifische Drehkraft dieses Zuckers gering ist; Verfasser hat nach den a. a. O. entwickelten Formeln die Invertzucker Menge berechnet, welche 1° der Saccharimeter (Soleil, Ventzke, Wild) für die Temperaturen von 15—22° anzeigt. Zur Bestimmung des Invertzuckers neben Rohr-Zucker wird zuerst der Saccharosegehalt durch Polarisation ermittelt, dann der an Invertzucker. Verfasser giebt eine Tabelle, welche aus der Menge des abgeschiedenen Kupfers (nach Reduktion des Oxyduls) den Betrag an Invertzucker ersehen lässt, wenn durch eine Vorprobe das Verhältniss zwischen Rohr- und Invertzucker annähernd ermittelt ist.

Gabriel.

Ueber den Nachweis von Asparagin und Glutamin in Pflanzensäften und Pflanzenextrakten von E. Schulze (*Zeitschr. anal. Chem.* 22, p. 325—328). Ein zweckmässiges Verfahren zum Nachweis des Glutamins und Asparagins lässt sich auf die Fällbarkeit dieser Amide durch salpetersaures Quecksilberoxyd gründen. Man versetzt die zu prüfenden Extrakte mit Bleiessig, filtrirt und fügt dem Filtrat eine nicht zu saure Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd zu. Den ausgewaschenen Niederschlag zersetzt man durch Schwefelwasserstoff.

Das Filtrat wird, wenn eins dieser Amide oder ein Gemenge beider vorhanden ist, beim Erhitzen mit Kalilauge oder Barytwasser Ammoniak entwickeln und wird direkt und nach Neutralisation Kupferoxydhydrat mit tiefblauer Farbe lösen.

Ausbleiben dieser Reaktion ist ein Beweis der Abwesenheit beider Amide. Da aber andere in den Extrakten enthaltene, noch nicht untersuchte Stoffe ähnliche Reaktionen zeigen können, ist zum sicheren Beweis des Vorhandenseins dieser Substanzen die Reindarstellung derselben oder wenigstens der Asparaginsäure und Glutaminsäure erforderlich.
will.

Ueber den chemischen Charakter des violetten Farbstoffes im Mutterkorn sowie dessen Nachweis im Mehle von R. Palm (*Zeitschr. anal. Chem.* 22, p. 319). Nach kurzer Angabe der Reaktionen, welche die wässrige oder schwach alkoholische Lösung des Farbstoffes mit den gewöhnlichen Reagentien zeigt, wird folgende Methode als die beste zum Nachweis des Mutterkorns im Mehle angegeben. Man versetzt mit dem 10—15fachen Gewicht Spiritus (35—40 proc.) und einigen Tropfen Ammoniak, bei 30—40°, filtrirt und fällt mit Bleiessig. Der abgepresste Niederschlag wird mit gesättigter Boraxlösung digerirt unter Vermeidung einer längeren Einwirkung bei höherer Temperatur. Die Boraxlösung nimmt den Farbstoff mit violetter Farbe auf und lässt ihn auf Zusatz von concentrirter Schwefelsäure als dunkelblaue Flocken wieder ausfallen. Nach dieser Methode lassen sich noch 0.05 pCt. Mutterkorn im Mehle nachweisen.
will.