

Entstehung (beim Behandeln von Glycocholsäure nach der Methode von Adamkiewicz vergl. *diese Berichte* XVII, Ref. 255) einer stickstoffhaltigen Verbindung mit den das Biliverdin charakterisirenden Eigenschaften ein Beweis dafür, dass die farblosen Eiweisstoffe und deren farblose Derivate als Material zur Darstellung von Gallenpigmenten dienen können. Es ist also hierdurch ein im Organismus vor sich gehender Process simulirt worden, — womit freilich noch nicht gesagt ist, dass derselbe im Organismus selbst nicht vielleicht in anderer Weise verläuft.

Jawein.

Analytische Chemie.

Bemerkungen zu einer Mittheilung C. Winkler's über einen Absorptionsapparat für die Elementaranalyse von W. Mathesius (*Zeitschr. anal. Chem.* 23, 345). C. Winkler hat (*diese Berichte* XV, Ref. 2925) die Anwendung von Schwefelsäure als Trockenmittel an Stelle von Chlorcalcium bei der Elementaranalyse empfohlen. Verfasser hat nun beobachtet, dass Schwefelsäure von 1.84 g specifischem Gewicht sowohl, als auch eine verdünntere von 1.71 g specifischem Gewicht erhebliche Substanzmengen an die durchstreichende Luft abgeben, so dass sehr ins Gewicht fallende Zunahmen der Kohlensäureabsorptionsapparate beim Durchgehen kohlensäurefreier Luft constatirt wurden. Bei Anwendung von Phosphorsäureanhydrid als Trockenmittel änderten bei Leergang des Apparates die Natronkalkröhren ihr Gewicht nicht.

viii.

Zur Bestimmung des Arsens von C. Holthof (*Zeitschr. anal. Chem.* 23, 378). Arsensäurehaltige Lösungen lassen sich, wie der Verfasser durch eingehende Versuche zeigt, mit Salzsäure zur Trockne abdampfen, ohne dass ein merklicher Arsenverlust etwa wegen Bildung von Arsenchlorür entsteht. Der Rückstand lässt sich leicht vollständig und ohne Verlust durch Einwirkung von schwefliger Säure zu arseniger Säure reduciren. Man kann daher das Arsen, welches vom Antimon am besten nach Bunsen (*diese Berichte* XI, 1464) getrennt wird, in der dasselbe als Arsensäure enthaltenden Lösung leicht so bestimmen, dass man sie auf dem Wasserbade zur Trockne eindampft, den Rückstand mit überschüssiger schwefliger Säure aufnimmt, längere Zeit bis fast zum Kochen erhitzt und dann nach vollständiger Verjagung der schwefligen Säure mit Jodlösung nach Mohr titirt.

viii.

Ueber den Arsennachweis nach der Kramatomethode von H. Hager (*Pharm. Centralh.* 25, 443). Diese vom Verfasser früher beschriebene Methode (*diese Berichte* XVII, Ref. 362) kann zweckmässig so abgeändert werden, dass 3—4 cc der stark salzsauren Lösung mit einem Streifen blanken Messingbleches auf 60—100° erhitzt werden. Ein stahlgrauer Ueberzug zeigt Arsen an. Die Reaktion gelingt auch in schwefelsaurer, oxalsaurer und essigsaurer Lösung. Lag Arsen nicht als arsenige Säure, sondern als Arsensäure vor, so erfolgt erst nach einer halben Stunde eine nur unbedeutende Reduktion. In diesem Falle giebt man zu der Lösung (3—4 cc) 0.3 g Oxalsäurekrystalle oder 1.5—2 cm der officinellen Ameisensäure und lässt dazu vorsichtig 2 cc concentrirter Schwefelsäure an der Innenwandung des Cylinders zufließen. Bei sanfter Agitation tritt dann sofort Reduktion der Arsensäure ein.

Will.

Analyse der Antimonlegirungen, z. B. des Letternmetalls, welches aus Blei, Antimon und Zinn besteht von Fr. Weil (*Zeitschr. anal. Chem.* 23, 348). 2—3 g der Legirung werden mit Salpetersäure, dann nach dem Abdampfen der Salpetersäure mit Salzsäure und chlorsaurem Kali behandelt und gekocht, bis Jodkaliumstärke durch die Dämpfe der Flüssigkeit nicht mehr blau gefärbt wird. Die Lösung wird mit verdünnter Salzsäure und Weinsäure auf 200 cc gebracht und in 10 cc das Antimon durch Titiren mit Zinnchlorür bestimmt. Ist viel Blei zugegen, so wird die salpetersaure Lösung desselben von den anfangs ausgeschiedenen Zinn- und Antimonsäuren abfiltrirt und der Rückstand wie vorstehend beschrieben behandelt. In einer zweiten Probe wird dieser Rückstand geglüht und gewogen und so die Summe des Antimons und Zinns in Form von Sb_2O_4 und SnO_2 gefunden. Die in der ersten Probe gefundene Menge Antimon wird auf Sb_2O_4 berechnet und von dieser Summe in Abzug gebracht. Der Rest ergibt die Menge des Zinns. Blei wird aus dem Filtrat als schwefelsaures Blei bestimmt. Der Verfasser behauptet Resultate erhalten zu haben, welche an Genauigkeit nichts zu wünschen liessen. Analysen sind nicht angeführt.

Will.

Bestimmung der Salpetersäure als Cinchonaminnitrat. Anwendung dieser Methode zur Bestimmung der in den natürlichen Wässern und in den Pflanzen enthaltenen Nitrate von Arnaud (*Compt. rend.* 99, 190). Verfasser giebt jetzt genauer die Methode an, um Nitrate mit Hilfe des von ihm bereits früher (vergl. *diese Berichte* XVII, Ref. 363) empfohlenen Cinchouamins zu bestimmen. Die zu untersuchende Flüssigkeit wird genau neutralisirt, alsdann die Chloride mit Silberacetat entfernt, das überschüssige Silber mit Natriumphosphat beseitigt, das Filtrat sehr stark eingedampft und kochend heiss

mit einer heissen Cinchonaminsulfatlösung versetzt. Nach 12 Stunden sammelt man den Niederschlag und wäscht ihn mit einer gesättigten Lösung von Cinchonaminnitrat. — Natürliche Wässer werden zur Trockne verdampft, der Rückstand in 40 procentigen Weingeist aufgenommen, aus der Lösung der Alkohol verjagt und das Extract, wie eben erwähnt, behandelt. — Pflanzen werden ausgepresst, der Saft zum Extract verdampft, dann in 40 procentigen Weingeist aufgenommen und aus dieser Lösung nach Verjagung des Alkohols die Chloride nicht durch Silberacetat, sondern durch Bleiacetat entfernt und ein etwaiger Bleiüberschuss durch Natriumsulfat beseitigt.

Pinner.

Ihre Untersuchungen über das Vorkommen der Nitate in den Pflanzen haben Berthelot und André in drei weiteren Abhandlungen in den *Compt. rend.* 99, 355, 403 und 428 fortgesetzt (vergl. diese Berichte XVII, Ref. S. 363). In der ersten Abhandlung wird hauptsächlich die Methode der Analyse auseinandergesetzt. Die vollständig ausgerissene Pflanze wurde gewogen und sofort in ihre verschiedenen Theile: Wurzeln, Stengel, Blätter, und wenn möglich Wurzelfasern, Blüten, Blattstiele, Blattrippen, zerlegt. Diese Theile besonders gewogen wurden bei 110° getrocknet, um für jeden die Menge des Wassers zu bestimmen, der Trockenrückstand zum Theil eingeeäschert, die Asche gewogen und von letzterer der in Wasser lösliche Theil (als Kaliumcarbonat betrachtet) und der unlösliche Theil bestimmt. Eine andere Menge des Trockenrückstandes wurde zur Bestimmung des Stickstoffs (als Ammoniak, durch Glühen mit Kalk) benutzt, jedoch nur, wenn die betreffenden Pflanzen sehr arm an Nitraten waren. Anderenfalls wurde der an der Luft getrocknete Pflanzentheil mit 60 pCt. Alkohol ausgezogen, der Auszug zur Trockene verdampft und nicht nur sein Gewicht bestimmt (Extract), sondern auch nach der Methode von Schlösing die Menge der in ihm enthaltenen Salpetersäure bestimmt und als Salpeter berechnet. Der in dem wässrigen Alkohol unlösliche Theil wurde zur Bestimmung des Stickstoffs benutzt und die gefundene Menge Stickstoff mit 6 multiplicirt als Albuminoide berechnet. Der nach Abzug der Albuminoide, des alkoholischen Extrakts und der unlöslichen Aschenbestandtheile bleibende Rest wurde als Holzsubstanz, Kohlehydrate u. s. w in Rechnung gesetzt.

Der genauen Untersuchung unterworfen wurden 6 Amarantusarten: *A. melancolicus ruber*, *A. caudatus*, *A. bicolor*, *A. giganteus*, *A. pyramidalis*, *A. namus*, ferner *Borrage officinalis* und das bunte Tausendschön. Von jeder Species wurde der Samen, das Keimpflänzchen, die Pflanze vor der Blüthe, dann während des Blühens, dann während der Fruchtbildung und endlich, wenn sie am Fuss einzutrocknen begann, untersucht.

In der zweiten und dritten Abhandlung wird der allgemeine Gang der Vegetation in Bezug auf das Wachstum der verschiedenen Theile der Pflanze und die Mengenverhältnisse ihrer Bestandtheile bei den Jahrespflanzen besprochen. Als Beispiel wird *Borrago* angeführt. So ist das Verhältniss der Stengel zu den Blättern im Beginn des Wachstums 1 : 3, ändert sich jedoch im Laufe der Vegetation so um, dass es am Schluss der Blüthezeit 4 : 1 ist. Die Menge der Holzsubstanzen und der unlöslichen Kohlenhydrate nimmt mit dem Wachsen der Pflanze verhältnissmässig mehr zu als die anderen Bestandtheile und am stärksten bei denjenigen Individuen, die gar nicht blühen. Die Zunahme der Kohlenhydrate findet in allen Theilen der Pflanze statt, am meisten im Stengel, dann in den Blättern, am wenigsten in der Wurzel. Die löslichen Kohlenhydrate, welche durch den verdünnten Alkohol ausgezogen wurden, betragen etwa $\frac{1}{3}$ der Holzsubstanzen etc., dieses Verhältniss ändert sich nicht zu sehr im Laufe des Wachstums der Pflanze, nur bei Beginn des Blühens ist es grösser, bei nicht blühenden Individuen dagegen kleiner. Für die einzelnen Theile der Pflanze zeigt sich die relative Menge der löslichen Kohlenhydrate am grössten in den Stengeln und dort wiederum während der Blüthezeit. — Die Eiweissstoffe nehmen während des Wachsens zunächst zu (von ca. 14—21 pCt.), sinken dann aber, so dass sie während der Fruchtzeit nur 5 pCt. betragen, bei nicht blühenden Individuen sogar nur 3 pCt. Sie finden sich anfangs am meisten angehäuft in den Blättern, später in den Blüten und in den Früchten, während in den Blättern ihre Menge stark sinkt (von 25 auf 6 pCt.). — Die relative Menge der Kalisalze schwankt im Laufe des Wachstums der Pflanze wenig (zwischen 10 bis 6 pCt.), sie nimmt zu bis zur Blüthezeit und sinkt von da ab; sie ist zur Blüthezeit am grössten im Stengel und in der Wurzel, später vertheilt sie sich ziemlich gleichmässig unter die verschiedenen Theile der Pflanze. — Die unlöslichen Aschenbestandtheile (Kieselsäure, Calciumphosphat und -carbonat etc.) betragen in jeder Epoche des Wachstums circa 10 pCt., sie sind namentlich angehäuft in den Blättern und den Blüten, die relativ geringsten Mengen enthalten die Stengel.

Pinner

Ueber das Auffinden und die Bestimmung kleiner Mengen Schwefelkohlenstoff in der Luft, in Gasen, Sulfocarbonaten etc. von Gastine (*Compt. rend.* 98, 1588). Um geringe Mengen Schwefelkohlenstoff aufzufinden, schlägt Verfasser vor, das betreffende, Schwefelkohlenstoff enthaltende Gas nach dem Trocknen in concentrirte absolut alkoholische Kalilauge zu leiten, wobei sich xanthogensaures Salz bildet, welches durch Kupfersulfat nachgewiesen werden kann. Die Bestimmung des Schwefelkohlenstoffs geschieht durch Titriren des xanthogensauren Salzes mit Jod, wobei die Reaktion nach der

Gleichung $2C_3H_6OS_2 + 2J = C_6H_{10}O_2S_4 + 2HJ$ erfolgt. Hauptbedingung ist die Abwesenheit von Wasser in den Gasen und in der alkoholischen Kalilauge.

Pinner.

Ueber die, die Bestimmung der Phosphorsäure in den Superphosphaten begleitenden Vorgänge von E. Aubin (*Compt. rend.* 98, 1591). Verfasser macht ebenfalls auf die von verschiedenen Seiten bereits hervorgehobenen Missstände bei der Bestimmung der löslichen Phosphorsäuren in den Superphosphaten aufmerksam und hebt hervor, dass es zur Erlangung gleichbleibender Resultate nothwendig ist, mit constanten Flüssigkeitsmengen von annähernd gleichem Gehalt an Ammoniaksalz zu operiren.

Pinner.

Ueber die Bestimmung des Harnstoffs von J. F. Eykman (*Rec. trav. chim.* 3, 125—136). Verfasser bringt die etwa $\frac{1}{2}$ procentige Harnstofflösung (10 ccm) mit 50 ccm Natriumhypobromit (5 ccm Brom und 150 g Natron im Liter enthaltend) und 10—15 ccm Natronlauge zusammen, fängt den entwickelten Stickstoff in einer graduirten Röhre über Quecksilber und Natronlauge, welche etwas Pyrogallussäure enthält, auf und kocht, bis ausserdem 5 ccm Wasser abdestillirt sind; der durch Zeichnung erläuterte Apparat ist dem zur Bestimmung der Salpetersäure mittelst Eisenoxyduls gebräuchlichen (vergl. Kubel-Tiemann's Anleitung zur Untersuchung von Wasser) nachgebildet. Wegen des Luftgehaltes einer Mischung von 50 ccm alkoholischer Bromlösung, 10 ccm Natronlauge und 20 ccm Wasser zieht Verfasser vom beobachteten Stickstoffvolumen 0.5 ccm. ab; aus der Differenz berechnet sich der vorhandene Harnstoff um 4—5 pCt. zu niedrig, der gefundene Werth wird daher zur Correctur mit $\frac{100}{(100-4.44)}$ multiplicirt.

Mit demselben Apparat wurde aus Ammoniak 99—99.2, aus Harnsäure ca. 63, aus Kreatin ca. 68, aus Phenylhydrazin etwa 56 pCt. des Stickstoffs entwickelt. Bei Harnanalysen verdünnt man den Harn soweit, dass 10 ccm etwa 15—30 ccm Stickstoff geben.

Gabriel.

Methode der Indigoprüfung von Charles Tennant Lee (*Journ. Amer. chem. soc.* 6, 185—186). Die getrocknete, feingepulverte Substanz (etwa 0.25 g) wird in einer 7 cm langen, 2 cm breiten, 3—4 cm tiefen Mulde, welche auf einer Eisenplatte steht und später mit einem flachen, etwas höheren und längeren Bogen aus Eisenblech überdeckt wird, vorsichtig erhitzt, bis der Indigo verflüchtigt ist; der Gewichtsverlust giebt den Indigo an.

Die Resultate stimmen innerhalb 0.25 pCt. unter einander überein.

Gabriel.

Eine neue Reaktion auf Eiweissstoffe und deren Stickstoff und Schwefel enthaltenden Derivate von W. Michailow (*Journ. d. russ. phys.-chem. Ges.* 1884, (1) 588—589). Die zu prüfende Substanz wird zu einer Lösung von Eisenvitriol zugesetzt, mit concentrirter Schwefelsäure behandelt und dann vorsichtig mit einer ganz geringen Menge von Salpetersäure versetzt. Enthält nun die Substanz Stickstoff und Schwefel, so erscheinen neben den bekannten braunen Ringen auch noch Ringe von bluthrother Farbe, die sich, augenscheinlich, auf Kosten des entstehenden Eisenoxydes und des gleichzeitig aus den Eiweissstoffen durch die Einwirkung der Schwefelsäure entstehenden Rhodanwasserstoffs bilden. Die Entstehung einer schwachen rosa Färbung muss unbeachtet bleiben, da sie auch beim Zusammenbringen der Reagentien allein zum Vorschein kommt.

Jawein.

Bericht über Patente

von **Rud. Biedermann.**

Vorster & Grüneberg in Kalk bei Köln. Verarbeitung der Mutterlaugen von der Darstellung des Schönits aus Kainit. (D. P. 28772 vom 16. Februar 1884, Zusatz zum D. P. 18947.) Das während des Eindampfens der Kainit- beziehungsweise Schönitmutterlaugen oder ähnlich zusammengesetzter Laugen bis zur Carnallitbildung (34—38° B.) ausgeschiedene, aus Chlornatrium, Chlorcalcium, Kaliummagnesiumsulfat und Magnesiumsulfat bestehende Salzgemisch wird in einem mit Rührwerk versehenen Gefäss mit heisser Kainitmutterlauge oder ähnlich zusammengesetzten Laugen behandelt. Beim Erkalten der erhaltenen Lösung krystallisirt Kaliummagnesiumsulfat aus.

Emerson Foote in New York. Darstellung von Aluminium. (Engl. P. 4930 vom 16. October 1883.) In zwei verschiedenen Gefässen wird einerseits Natriumdampf und andererseits eine flüchtige Aluminiumverbindung erzeugt. Die Dämpfe beider Stoffe werden in einem dritten Gefässe gemischt, wo sie unter Bildung von Aluminium auf einander reagiren. Bauxit oder dergl. wird calcinirt, gepulvert und mit $\frac{1}{2}$ seines Gewichts an Chlornatrium und $\frac{1}{2}$ kohlenhaltigem Material gemischt. Die Masse wird mit Wasser zu Stücken geformt,