

Ebenso leicht gelingt es denselben Rest zum zweiten Male in den Malonsäureester einzuführen.

Ganz wie mit Natriummalonsäureester verläuft die Reaktion auch mit Natracetessigester und mit der Natriumverbindung des Methyl- und Aethylacetessigesters.

Ich bin damit beschäftigt einerseits die verschiedenen Imidchloride andererseits die verschiedenen Substitutionsprodukte des Malonsäureesters und Acetessigesters der Reaktion zu unterwerfen. Auch soll am Benzoylessigester, am Acetylentetracarbonsäureester und am Diacetsuccinsäureester die allgemeine Anwendbarkeit der Methode geprüft werden.

Durch diese kurze Mittheilung möchte ich mir das bezeichnete Arbeitsgebiet für einige Zeit reserviren.

Chemisches Laboratorium der Universität Würzburg.

52. W. Zuelzer: Zur Bestimmung des Chlors im menschlichen Harn.

(Eingegangen am 5. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Nach der Mohr'schen Methode lässt sich bekanntlich das Chlor aus dem Harn direkt nicht titriren, weil auch Harnsäure, Farbstoffe und andere Harnbestandtheile ausser dem Chlor in den Silberniederschlag eingehen. Die Titirungen aus dem unvorbereiteten Harn fallen deshalb zu hoch aus. Die Methoden, welche von Volhard und Falck, Habel und Fernholz, Latschenberger, Neubauer, Salkowski und anderen zur Beseitigung dieses Uebelstandes angegeben sind, sind mehr oder weniger umständlich.

Ich habe deshalb das folgende einfach ausführbare Verfahren zur Bestimmung des Chlors der Chloride im Harn eingeschlagen.

Ein bestimmtes Harnvolumen, 10—15 ccm, wird mit Salpetersäure angesäuert und das Chlor mit Silbernitrat ausgefällt. Das Chlorsilber wird abfiltrirt, in Ammoniak gelöst und die Lösung in eine Maassflasche von 300 ccm gebracht. Durch Zusatz von Schwefelammonium (nur eine farblose, möglichst frisch bereitete Lösung ist zu benutzen!) oder besser durch Schwefelkalium¹⁾ wird das Silber gefällt, alsdann

¹⁾ Ich benutze eine folgendermaassen vorbereitete Lösung: Ein bestimmtes Volumen einer nicht zu concentrirten Lösung von Aetzkali wird mit Schwefelwasserstoff gesättigt und alsdann das gleiche Volumen der Aetzkalilauge hinzugefügt.

der überschüssig zugesetzte Schwefel durch Cadmiumnitrat niedergeschlagen und bis zur Marke mit Wasser gefüllt. Aus der gut umgeschüttelten Flüssigkeit ist ein aliquoter Theil abzufiltriren, das Filtrat mit Salpetersäure anzusäuern und mit Calciumcarbonat zu neutralisiren.

In dieser Lösung kann das Chlor nach Mohr direkt titrirt werden. Die ganze Procedur ist in einer halben Stunde beendigt.

53. H. Salkowski: Ueber den Schmelzpunkt und die Trennung von Gemischen von Phenylessigsäure und Hydrozimmtsäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der K. Akademie zu Münster i./W.]

(Eingegangen am 9. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die aromatischen Säuren der Benzoësäurereihe, welche mein Bruder und ich unter den Producten der Fäulniss von Eiweisskörpern auffanden, wurden hierbei meistens zunächst in Gestalt eines Oeles erhalten, welches auch nach der Reinigung durch Destillation in vielen Fällen nicht seiner ganzen Masse nach erstarrte. Wir haben uns früher, als es noch den Anschein hatte, dass jede der angewendeten Eiweisssubstanzen entweder nur Phenylessigsäure oder Phenylpropionsäure liefere, gewöhnlich damit begnügt, die auskrystallisirte und abgepresste Säure zu untersuchen, den flüssigen Antheil dagegen, dessen Krystallisirbarkeit durch schwer zu beseitigende Verunreinigungen beeinträchtigt schien, zunächst nicht weiter berücksichtigt.

Nachdem sich in späteren Versuchen die oben angedeutete Voraussetzung als nicht zutreffend erwiesen hatte, war es von Interesse, das Verhalten von Gemischen der beiden genannten Säuren in Bezug auf ihren Schmelzpunkt, der den Analogieen zufolge niedriger liegen musste, als ihn die Berechnung aus den Schmelzpunkten der Phenylessigsäure und Hydrozimmtsäure nach Maassgabe des Mischungsverhältnisses ergeben würde, näher zu untersuchen, sowie eine Methode zur Trennung beider Säuren aufzusuchen.

Was den ersten Punkt betrifft, so fand sich die gehegte Erwartung vollkommen bestätigt, in der Weise, dass es Gemische beider Säuren giebt, welche bei Zimmertemperatur grösstentheils flüssig bleiben.

Vor Mittheilung der Versuchsergebnisse ist noch Folgendes zu bemerken. Da Mischungen von Phenylessigsäure und Hydrozimmtsäure