

Chemisches Central-Blatt.

1901 Band II.

Nr. 15.

9. Oktober.

Allgemeine und physikalische Chemie.

J. D. van der Waals, *Die Zustandsgleichung und die Theorie der cyklischen Bewegung*. Die Zustandsgleichung ist unter der Annahme abgeleitet worden, daß die Moleküle bei allen Temperaturen und Drucken ein unveränderliches Gebilde darstellen, daß also ihr Eigenvolum und die gegenseitige Anziehung, die Größen b und a in der Gleichung:

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v-b) = RT$$

konstant sind. Diese Konstanz kann aber streng nur für einatomige Moleküle gelten. Der Vf. sucht zu ermitteln, in welcher Weise bei zwei- u. mehratomigen Molekülen a und b vom Druck und der Temperatur abhängen. Als experimentelles Material für die formell aus der Theorie der cyklischen Bewegung abgeleiteten Beziehungen dienten die Abweichungen des Verhältnisses der spezifischen Wärmen von dem theoretischen Wert 1,66, die Beobachtungen von AMAGAT über die Kompressibilität der Kohlensäure, sowie die Werte der Molekularvolumen einiger Stoffe im gasförmigen u. flüssigen Zustande. Es ergab sich das überraschende Resultat, daß das Eigenvolum der Moleküle, die Größe b , zwar sehr erheblich vom Druck, aber gar nicht von der Temperatur beeinflusst wird. (Z. physik. Ch. 38. 257—88. 17/9.) BODLÄNDER.

E. Maey, *Neue Bestimmung der Dichte der Kupfer-Zinn-, Kupfer-Zink- und Zinn-Zinklegierungen*. Bei den Bestimmungen wurde sorgfältig auf Abwesenheit von Hohlräumen in den Legierungen geachtet. Die Zus. wurde aus den zur Herstellung der Legierungen benutzten Mengen der reinen Metalle, nicht durch Analyse bestimmt. Folgende Zahlen wurden erhalten:

Kupfer-Zinn.								
28	39,2	42	56	59	70,3	78,4	80	100% Sn
D. 8,903	8,980	8,791	8,357	8,210	7,972	7,726	7,735	7,284.

Kupfer-Zink.								
0	19,8	52,4	53,5	61,4	63,7	65,4	67,1%	Zn
D. 8,862	8,459	8,149	8,143	7,976	7,951	7,904	7,873	

67,8	68,4	76,4	85,0	87,9	94,1	100%	Zn
D. 7,878	7,833	7,714	7,595	7,481	7,311	7,087.	

Zinn-Zink.					
0	25	50	75	100%	Zn
D. 7,284	7,233	7,190	7,110	7,087.	

Die aus diesen Zahlen berechneten spezifischen Volume der Legierungen geben eine Kurve, der sich die von RICHE und MALLET bestimmten Werte gut einordnen. (Z. physik. Ch. 38. 289—91. 17/9.) BODLÄNDER.

E. Maey, *Das spezifische Volum als Bestimmungsmerkmal chemischer Verbindungen unter den Metalllegierungen*. Aus den in der Litteratur vorliegenden und

den eigenen Beobachtungen (vgl. vorstehendes Referat) berechnet der Vf. die spezifischen Volume und untersucht, ob diese mit den nach der Mischungsregel berechneten Werten übereinstimmen. Das ist mit großer Annäherung bei folgenden Legierungen der Fall: Bi—Sb, Bi—Sn, Cd—Sn, Pb—Sn, Pb—Ag, Ag—Cu, Au—Cu, Au—Ag, Au—Sn, Ir—Pt, Bi—Cd, Ag—Bi, Hg—Pb, Hg—Sn, Sn—Sb, Sn—Zn, Pb—Cd u. Pb—Sb. In anderen Fällen besteht die Kurve der spezifischen Volume nach der Zus. aus zwei oder mehr geraden Linien, die sich in Knickpunkten unter meist sehr stumpfen Winkeln schneiden. Es sind dann immer die spezifischen Volume kleiner als die aus der Mischungsregel berechneten. Wo das der Fall ist, kann die Existenz einer Verbindung zwischen den Bestandteilen angenommen werden, deren Zus. sich aus der Ordinate des Knickpunktes ergibt. Es wurde die Existenz der folgenden Verbindungen zwischen Metallen teils neu nachgewiesen, teils bestätigt: SnAg_2 , Au_2Bi_3 , Au_2Pb_8 , BiPb oder Bi_2Pb_3 , FeSb , SnCu_3 , CuZn . Das Fehlen eines Knickpunktes in der Kurve widerspricht noch nicht der Existenz einer Verbindung, da eine solche sich auch ohne Kontraktion bilden kann. Der Vf. bestreitet deshalb auch nicht die Existenz der von KERP u. BÖTTGER (Z. anorg. Ch. 25. 1; C. 1900. II. 710) gefundenen höheren Quecksilberverbindungen von Natrium und Kalium, wiewohl er selbst nach seiner Volummethode (Z. physik. Ch. 29. 119; C. 99. II. 6) für die höchsten Quecksilberverbindungen die Formeln NaHg_5 und KHg_{11} gefunden hatte. Nur scheint ihm die Methode von KERP u. BÖTTGER nicht sicher genug, um die Möglichkeit auszuschließen, daß der höhere Quecksilbergehalt der von ihnen untersuchten Krystalle zum Teil auf anhängende oder eingeschlossene Mutterlauge zurückzuführen ist. (Z. physik. Ch. 38. 292—306. 17/9. Remscheid.) BODLÄNDER.

W. Meyerhoffer, *Über reziproke Salzpaare III. Schmelzpunkte reziproker Salzpaare; Aufschließen und Synthese von Mineralien durch doppelte Umsetzung.* (Vgl. MEYERHOFFER u. SAUNDERS, Z. physik. Ch. 28. 453; 31. 370; C. 99. I. 1012; 1900. I. 329). Es werden die Erscheinungen untersucht, die beim Schmelzen eines Salzgemisches, z. B. von KCl und NaBr, eintreten, wenn dabei Bildung von Doppelsalzen oder isomorphen Gemischen ausgeschlossen ist. Es läßt sich dann durch das Auftreten von einem oder mehreren Schmelzpunkten unterscheiden, welches Salzpaar labil oder stabil ist, ob $\text{KCl} + \text{NaBr}$ oder $\text{NaCl} + \text{KBr}$. Eine praktische Bedeutung gewinnt das z. B. bei der Aufschließung von Bariumsulfat durch Kaliumcarbonat. Sind die beiden Salze in äquivalenten Mengen vorhanden, so müßte die Umsetzung in Bariumcarbonat u. Kaliumsulfat beim Gleichgewicht vollständig sein, da die Schmelzversuche des Vf.'s ergeben, daß dieses Paar stabil ist. Scheidet sich zuerst aus der Schmelze Bariumsulfat aus, so enthält die Flüssigkeit eine entsprechende Menge Kaliumcarbonat, die das Bariumsulfat aufzehren mußte. Weil aber schnell eine räumliche Trennung des Bariumsulfats von der Schmelze durch Ausfallen eintritt, stellen sich Ungleichgewichte her, die man nur verhindern kann, wenn man, wie es ROSE rät, von vornherein einen Überschufs von Kaliumcarbonat zusetzt. ROSE giebt an, daß ein Überschufs von Kaliumsulfat den Umtausch zwischen Kaliumcarbonat und Bariumsulfat erschwert oder hindert. Das würde im Widerspruch damit stehen, daß das Paar Kaliumsulfat und Bariumcarbonat stabil ist. Die Zahlen von ROSE sind aber dadurch entstellt, daß bei der Aufnahme der Schmelze mit Wasser eine Umsetzung eintritt, welche das Bariumcarbonat in das Sulfat zurückverwandelt. Der Vf. zeigt, daß diese Verwandlung um so weiter geht, je länger die Schmelze mit dem W. in Berührung ist. Die Zusammensetzung der Schmelzen nähert sich um so mehr dem stabilen Verhältnis, je langsamer das Erkalten erfolgt; auch das wurde experimentell an dem Paar Bariumsulfat-Kaliumcarbonat geprüft. Der Vf. zeigt, wie das Aufschließen der Mineralien und viele Fälle der pyrochemischen Mineralsynthese sich in ähnlicher Weise darstellen lassen, und wie man auf

diesem Wege dazu gelangt, mehr Licht in die Verhältnisse des feurigen Flusses zu bringen. Allerdings sind dabei immer die „Faktoren des Ungleichgewichts“ zu berücksichtigen, die bewirken, daß ein System zwar an jeder Stelle stabil, aber als Ganzes labil sein kann, weil die einzelnen Stoffe durch räumliche Trennung an der Erreichung des Gleichgewichts verhindert sind. (Z. physik. Ch. 38. 307—25. 17/9. Berlin-Wilmersdorf.)

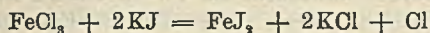
BODLÄNDER.

A. Schükarew, *Über polymolekulare chemische Umwandlungen*. Es wurde die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Einwirkung von Jodiden auf Oxydationsmittel untersucht. Die Methode bestand darin, daß das Jodid mit Thiosulfat und Stärke versetzt wurde, und daß dann diese Lsg. mit der des Oxydationsmittels, z. B. des Eisenchlorids vermischt wurde. Die Menge des Thiosulfats war bekannt und immer so klein, daß durch dasselbe nur ein geringer Teil des insgesamt entbundenen Jods entfärbt werden konnte. Es wurde genau die Zeit beobachtet, die von der Vermischung der Lsgg. bis zum Auftreten der Bläuung verging. Aus den Zeiten, die vergingen, bis bei verschiedenen Konzentrationen der übrigen Stoffe die zum Verbrauch des Thiosulfats eben ausreichende Menge Jod entbunden war, wurde die Zahl der n der beteiligten Moleküle nach der VAN'T HOFF'schen Gleichung berechnet:

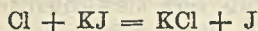
$$n = \frac{\log w_0 - \log w}{\log C_0 - \log C}$$

Es sind w_0 und w die Geschwindigkeiten des Farbenwechsels, wenn die Konzentrationen des veränderlichen Bestandteils C_0 und C sind.

In Versuchen mit Ferrichlorid einerseits, KJ, NaJ, CaJ₂, SrJ₂, andererseits ergab sich bei unveränderter Anfangskonzentration des Jodids für das FeCl₃ die Zahl $n = 1$, während bei veränderlicher Jod- und unveränderlicher FeCl₃-Konzentration sich für alle Jodide der Wert $n = 1,7-1,8$ ergab. Daraus folgert der Vf., daß von den Jodiden nur die Jodionen reagieren, und daß die Reaktion in zwei Stufen erfolgt, von denen nur die erste:



Zeit erfordere, während die zweite:



momentan verläuft. Bei der Rk. zwischen Ferrisulfat und NaJ und CaJ₂ ist n für das Ferrisalz 0,64 für die Jodide 2. Dafür weiß der Vf. gar keine Deutung zu geben. Ebenso wenig gelingt ihm das für die Reduktion des Chromtrioxyds durch Jodide in Ggw. von Säure. Hierbei ist die Rk. für das Chromtrioxyd monomolekular, für das Jodid und die Säure (Schwefelsäure und Salpetersäure) dimolekular. Bei der Rk. zwischen salpetriger Säure und Jodiden ist die Rk. für die Jodide 1,65-molekular, für die salpetrige Säure 1,76-molekular. Nitrite neben der salpetrigen Säure sind ohne Einwirkung. Die Dissoziationsgrade bei den einzelnen Verdünnungen wurden nicht berücksichtigt, wiewohl der Vf. erkannt hat, daß die Versuche sich nur vom Boden der Dissoziationstheorie deuten lassen. (Z. physik. Ch. 38. 353—68. 17/9. Moskau.)

BODLÄNDER.

Anorganische Chemie.

H. L. Wells und J. M. Willis, *Über ein Cäsiumtelluriumfluorid*. Die systematisch durchgeführten Verss. ergaben nur das Salz CsF·TeF₆. Dasselbe bildet schöne, durchsichtige, farblose Nadeln u. entsteht wegen seiner Zersetzbarkeit in W. nur in Ggw. von freier Flußsäure. (Am. J. Science, SILLIMAN [4] 12. 190. Sheffield Scientific School.)

ETZOLD.

H. L. Wells und J. M. Willis, *Über die Doppelchloride von Cäsium und Thorium*. Die systematischen Verss. ließen zwei Salze auffinden, deren Wassergehalt wegen ihrer hygroskopischen Natur nicht ganz sicher festzustellen war. 1. $3\text{CsCl} \cdot \text{ThCl}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ fiel aus Lsgg. aus, die etwa 12 g Thorchlorid und 30–110 g Cäsiumchlorid enthielten. Beim Abkühlen konz. Lsgg. entstehen farblose, faserige Krystalle. — 2. $2\text{CsCl} \cdot \text{ThCl}_4 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ entsteht in Lsgg., die etwa 65 g Thorchlorid auf 30 bis 100 g Cäsiumchlorid enthalten. Seine farblosen Krystalle sind weniger faserig als die des ersten Salzes. Im Exsikkator über Schwefelsäure verliert es in zwei Tagen 6%, in einer Woche 11% und in einem Monat sein gesamtes W. (20%). (Am. J. Science, SILLIMAN [4] 12. 191–92. Sheffield Scientific School.) ETZOLD.

A. Werner und Ch. Herty, *Beiträge zur Konstitution anorganischer Verbindungen. IV. Abhandlung*. (Vergl. WERNER und MIOLATI, Z. physik. Ch. 21. 224; C. 97. I. 18.) Die Abhandlung richtet sich zunächst gegen die von PETERSEN (Z. physik. Ch. 22. 410; C. 97. I. 1089) erhobenen Einwände gegen die von WERNER angewandte Methode der Bestimmung des Salztypus aus der molekularen Leitfähigkeit bei einer bestimmten Verdünnung. Es wird gezeigt, daß sich aus der Größenordnung der Leitfähigkeit vollkommen sicher erkennen läßt, ob ein Salz in zwei oder drei oder mehr Ionen gespalten ist. Durch den Eintritt von Äthylendiamin an Stelle von zwei Molekülen Ammoniak wird die molekulare Leitfähigkeit erniedrigt. Dies ergeben Messungen an *Diäthylendiamindiamminkobaltnitrat* und *-chlorid*, an *Triäthylendiaminkobaltnitrat* und *-chlorid*, an *Chlorodiäthylendiaminamminkobaltnitrat* und *-chlorid* und den entsprechenden Ammoniakverbindungen. Bei einzelnen Äthylendiamin- und Ammoniakverbindungen versagte die übliche Leitfähigkeitsbestimmung, weil die Verbb. unter dem Einfluß des Platinmohrs sich zersetzten. Hier konnten nur mit blanken Elektroden Messungen von angenäherter Genauigkeit vorgenommen werden. Von denjenigen Salzen, die in wässriger Lsg. eine mit der Zeit fortbreitende Hydratisierung erleiden, und dadurch aus zweiionigen allmählich in dreionige übergehen, wurden untersucht das 1,6- u. das 1,2-Dichlordiäthylendiaminkobalchlorid und die beiden Nitrate dieser Basen. Es ergab sich schnelle Zunahme der Leitfähigkeit bei 25°, ziemliche Beständigkeit bei 0°. Bei dieser Temperatur sind die Salze in Lsg., wie auch die Gefrierpunktserniedrigung ergab, zweiionig, haben also Formeln des Typus $(\text{Co}^{\text{Cl}_2}(\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2\text{H}_2)_2)\text{Cl}$. Besonders rasch erfolgt die Hydratation bei dem schon früher untersuchten *Dichloroäquotriamminkobalchlorid*, $[\text{Co} \cdot \text{Cl}_2 \cdot \text{OH}_2 \cdot (\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$. Hier konnte die Zeit vom Eintragen des festen Salzes in Wasser bis zur Leitfähigkeitsmessung auf 15 Sekunden reduziert werden, und es wurden dabei Leitfähigkeiten erhalten, die halb so groß sind, wie die von PETERSEN gemessenen, Leitfähigkeiten, aus denen sich sicher ergibt, daß das Salz zweiionig ist u. erst im W. unter Ersatz des Chlors im Kern durch Wasser in ein dreioniges Salz übergeht. Ebenso gelang es, im Gegensatz zu PETERSEN an den folgenden Salzen durch möglichst schnelle Messung der Leitfähigkeit den Nachweis zu führen, daß die Salze ursprünglich nicht dissociierbar sind und erst in Wasser durch Aufnahme von Wassermolekülen sich allmählich so verändern, daß sie leiten. Es wurden mit diesem Ergebnis untersucht: *Cis- und Transdichlorodiamminplatin*, *Cisdichloropropylendiamminplatin*, *Cisdichloroäthylendiamminplatin* und *Tetrachlorocis- und -transdiamminplatin*. Unzuverlässig erscheinen auch die von PETERSEN ausgeführten Bestimmungen der Gefrierpunktserniedrigungen. Die Messungen der Vff. ergaben den Wert $i = 4$ für *Hexamminkobalchlorid*, $i = 3$ für *Nitritopentamminkobalchlorid* und *Nitritoäquottetramminkobalchlorid*, $i = 2$ für *Dinitritotetramminkobalchlorid*. (Z. physik. Ch. 38. 331–52. 17/9. Zürich.) BODLÄNDER.

H. Pélabon, *Einwirkung des Wasserstoffs auf Quecksilbersulfid*. Wasserstoff

reagiert schon bei 280° langsam mit krystallisiertem Quecksilbersulfid. Da es wegen der Langsamkeit der Rk. nicht sicher war, ob das Gleichgewicht dabei erreicht wurde, wurden Verss. bei höheren Temperaturen in Ggw. u. Abwesenheit von überschüssigem, flüssigem Quecksilber angestellt. Dabei befand sich das Gemisch von Hg, HgS, H₂ und H₂S in einem geschlossenen Gefäß. Bei 360° wurde das Gleichgewicht nach 90 Stdn. erreicht; dasselbe Gleichgewicht wurde auch umgekehrt vom Quecksilber und Schwefelwasserstoff aus erreicht. Das nach schneller Abkühlung erhaltene Gemisch von Wasserstoff und Schwefelwasserstoff enthält beim Gleichgewicht bei:

360°	440°	540°
78,67	85,29	92,10 Vol.-% H ₂ S.

Das Gleichgewicht wird bei höherer Temperatur schneller erreicht, als bei niederer. Das Verhältnis von Wasserstoff und Schwefelwasserstoff beim Gleichgewicht ist vom Anfangsdruck unabhängig. Wenn kein Überschuss von Quecksilber dem Quecksilbersulfid beigemischt war, war der Gleichgewichtszustand ein anderer. Hier hängt das Verhältnis von Wasserstoff zu Schwefelwasserstoff vom Anfangsdruck ab; die Änderung bei wechselndem Druck entspricht auch quantitativ der Theorie. Wenn man ohne Anwendung von überschüssigem Quecksilbersulfid Schwefelwasserstoff auf Quecksilber einwirken läßt, ist das Verhältnis Schwefelwasserstoff : Gasgemisch beim Gleichgewicht kleiner als bei Ggw. von überschüssigem Quecksilber. Auch dieses Verhalten entspricht dem von der Theorie vorausgesehenen. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 25. 777—85. 5/9. Lille.)

BODLÄNDER.

A. Mailhe, *Einwirkung des Quecksilberoxyds auf die wässerigen Lösungen der Metallsalze*. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 25. 786—93. 5/9. — C. 1901. II. 90. 266.)

HESSE.

Organische Chemie.

L. Bouveault und **A. Wahl**, *Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf den Dimethylakrylsäureäthylester*. (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences 131. 687; s. C. 1900. II. 1099.) Nachzutragen ist folgendes: α -Nitrodimehylakrylsäureäthylester, C₇H₁₁O₂N, D²⁰. 1,1174. — Das K-Salz des β -Esters ist sl. in W., wl. in k. A. Die wss. Lsg. des Salzes giebt mit Cu-Sulfat einen grünen, mit FeCl₃ einen braunen, mit HgCl₂ und PbCl₂ weisse Ndd. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 25. 800—4. 5/9. Nancy. Chem. Inst.)

HESSE.

L. Bouveault und **A. Wahl**, *Konstitution der α - und β -Nitrodimehylakrylsäureester*. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 25. 808—17. 5/9. — C. 1900. II. 1263.)

HESSE.

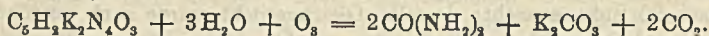
A. Wahl, *Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf die substituierten Akrylsäuren*. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 25. 804—8. 5/9. — C. 1901. I. 881.)

HESSE.

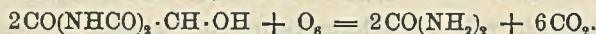
J. Matuschek, *Über die Bildung von Berliner Blau neben Eisenhydroxyd aus wässerigen Lösungen von rotem Blutlaugensalz durch das Sonnenlicht* (vgl. S. 392). Setzt man wss. Lsg. von rotem Blutlaugensalz der Sonnenbelichtung aus, so nimmt die Gesamtmenge des gebildeten Berliner Blauen in einer arithmetischen Reihe ab, wenn die Konzentration der Blutlaugensalzlsg. ebenfalls in einer arithmetischen Reihe abnimmt, während die Menge des ausgeschiedenen Eisenhydroxyds in einer arithmetischen Reihe zunimmt. Die Quantität beider Zersetzungsprodukte [Fe₃(OH)₃ + (Fe[CN]₅)₂·Fe₄] hängt von der Intensität der Belichtung und von der dadurch entstandenen Temperaturerhöhung der Versuchsfl. ab. (Chem.-Ztg. 25. 742—43. 4/9. Trautenau.)

WOX.

Torquato Gigli, *Über die spontane Umwandlung der Harnsäure in Harnstoff*. Vf. hat beobachtet, daß in wss. Harnsäurelsgg., welche über ein Jahr gestanden hatten, Harnsäure durch keine Rk. mehr erkennbar war, sich diese vielmehr völlig in Harnstoff verwandelt hatte. Die Umwandlung hat sich anscheinend nach der Gleichung vollzogen:



Es scheint, daß die von MAGNIER DE LA SOURCE (Bull. Soc. Chim. Paris [2] 23. 519) erwähnte Zers. der Harnsäure durch W. im Harnstoff und Dialursäure eine erste Phase der oben erkannten Spaltung der Harnsäure darstellt, indem sich die Dialursäure zu Harnstoff und CO_2 oxydiert:

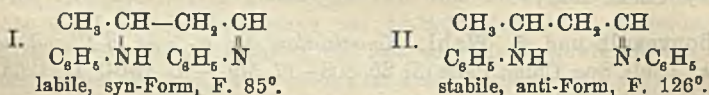


Die freiwillige Umwandlung der Harnsäure in Harnstoff, welche im Organismus noch günstigere Umstände finden würde, spricht zu Gunsten der Ansicht, daß auch im Organismus Harnstoff aus Harnsäure entsteht und nicht umgekehrt. (Chem.-Ztg. 25. 741. 4/9.) Woy.

Richard Meyer, *Die Theorie der Ringschließung*. Ein zusammenfassender Bericht über die Ringschließungstheorien vom stereochemischen Standpunkte, welche sich im vorliegenden ersten Teil hauptsächlich mit der Spannungstheorie AD. BAEYER'S befafst. (Schluß folgt.) (Nat. Rdsch. 16. 477—79. 19/9.) FROMM.

Edgar Wedekind, *Über Stickstoffmodelle zur Demonstration der Stereoisomerie der Oxime*. Vf. empfiehlt ein Modell, das auf Grund der (quadratischen) Pyramidenformel BISCHOFF'S (Ber. Dtsch. chem. Ges. 23. 1970; C. 90. II. 371) nach dem Vorbilde der KEKULÉ'SCHEN Kohlenstoffmodelle konstruiert ist. (LIEBIG'S ANN. 318. 117—20. 29/8. [Mai.] Tübingen. Chem. Univ.-Lab.) HELLE.

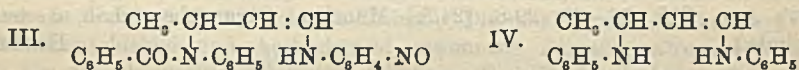
Alexander Eibner, *Zur Frage der Existenz der stereomeren Anilinderbindungen von W. v. Miller und J. Plöchl*. Das sogenannte Äthylidenanilin existiert in zwei verschiedenen Formen, der von ECKSTEIN (Ber. Dtsch. chem. Ges. 25. 2029; C. 92. II. 407) beschriebenen vom F. 126° und der von EIBNER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 1299; C. 94. I. 98) aufgefundenen vom F. 85° , die beide nicht fähig sind, HCN anzulagern. Diese zeigt gegen jene ein Verhalten, das nach v. MILLER u. PLÖCHL nur durch die Annahme von Stereoisomerie erklärlich wird. Beide Isomeren erhielten demnach die Formeln I. und II.:



Zwei Beobachtungen erweckten dem Vf. in der Folge Zweifel an der Richtigkeit dieser Formeln; er fand nämlich, daß die Base von ECKSTEIN, sowie diejenige vom F. 85° (und auch die Isomeren aus Acetaldehyd und o-Toluidin) mit verd. HCl und HNO_3 gut krystallisierende Salze geben, nach deren Analysen die betreffenden Basen zweisäurig sind. Weiterhin stellte sich heraus, daß diese Basen bei der Reduktion selbst mit Na und Amylalkohol unverändert blieben, und merkwürdigerweise wurde dabei die niedriger schmelzende nicht einmal in die höher schmelzende verwandelt. Die weiterhin vom Vf. gemachte Beobachtung, daß die Äthylidenaniline zwei beständige, gut krystallisierende, isomere gelbe Dinitrosoverb. geben, und die Eigenschaften der isomeren Anhydrobasen aus Acetaldehyd und o-Toluidin veranlaßten ihn dann, zunächst die Frage nach der Konstitution der ECKSTEIN'SCHEN Base wieder aufzunehmen.

Wie früher bereits mitgeteilt (Ber. Dtsch. chem. Ges. 29, 2977; C. 97. I. 289) giebt die ECKSTEIN'sche Base ein Dinitrosoderivat, das seiner hellgelben Farbe wegen nur ein Dinitrosamin sein kann; die Base selbst wäre dann eine Dianilinoverb. Es zeigte sich nun, daß durch Umlagerung des Nitrosamins nach FISCHER und HEPP und nachherige Reduktion mit Sn und HCl annähernd die theoretisch berechnete Menge von p-Phenylendiamin entstand, und damit war indirekt der Beweis erbracht, daß das Nitrosoderivat der Base von ECKSTEIN ein Dinitrosamin ist. Das bei der Umlagerung zu erwartende grüne p-Nitrosnitrosamin wurde, weil wahrscheinlich leicht spaltbar, nicht isoliert; dagegen gelang es bei der bernsteingelben Nitrosoverb. des Monobenzoylderivates der ECKSTEIN'schen Base, F. 147,5°, das isomere, grasgrüne p-Nitrosoderivat, F. 217°, zu fassen; seine Farbe, sowie die Spaltung in Tetrahydrochinaldin, Benzoesäure und p-Phenylendiamin bei der Reduktion beweisen die angenommene Konstitutionsformel III. Es giebt ferner ein goldgelbes Nitrosamin, derbe, prismatische Krystalle, F. 166° (Zers.).

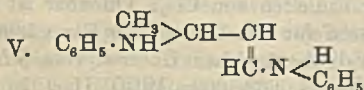
Da es somit sehr wahrscheinlich war, daß die ECKSTEIN'sche Base eine Dianilinoverb. ist, so müßte sie auch eine Diacetylverb. liefern; das ist in der That der Fall, und zwar ist diese identisch mit der von ECKSTEIN früher schon beschriebenen, aber fälschlich als Monoacetylderivat bezeichneten Verb. vom F. 188°. Sie ist durch Na und A. in die ECKSTEIN'sche Base zurückzuverwandeln und daher nicht etwa ein Chinolinderivat. Der Base von ECKSTEIN kommt somit Formel IV. zu, sie ist



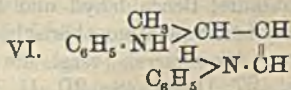
also als 1,3-Dianilinobuten-1 zu bezeichnen. Die Kohlenstoffdoppelbindung wurde durch Anlagerung von Brom an das Monobenzoylderivat des Dianilinobutans, das in Chlf. gel. Brom wie eine Äthenverb. addiert und eine in atlasglänzenden Blättchen (aus A. und Chlf.) krystallisierende Verb. $\text{C}_{23}\text{H}_{23}\text{ON}_2\text{Br}_2$ vom F. 227° liefert, nachgewiesen. Das Diacetylderivat liefert kein einfaches Bromadditionsprod., sondern ein bei 179,5° schmelzendes Derivat $(\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{N}_2\text{Br})_2$, das wahrscheinlich aus 2 Mol. unter Aufnahme von Brom und Abspaltung von 2HBr entstanden ist.

Der Einwand, daß die Base ursprünglich sekundär-tertiär sei und sich bei Behandlung mit sauren Agenzien isomerisire, wird dadurch widerlegt, daß bei Einw. von Thioessigsäure bei gewöhnlicher Temperatur Acetanilid, mit Phenylsenfölsulfo-carbanilid entsteht; die B. dieser beiden Verbb. ist nur dann erklärlich, wenn man annimmt, daß die Base von ECKSTEIN eine Diiminbase ist, deren eine, dem Methyl nicht benachbarte Anilinogruppe leicht als Anilin abspaltbar ist. Durch Einw. von Benzaldehyd auf die Base entsteht zwar kein Tetrahydropyrimidinderivat, sondern Benzylidenchinaldin neben etwas Benzylanilin; auch daraus ergiebt sich also, daß die scheinbar symmetrisch gebaute ECKSTEIN'sche Base zwei Anilinogruppen enthält.

Auch die der ECKSTEIN'schen isomere Base vom F. 85° liefert ein Dinitrosamin, ihr Benzoylderivat ein gelbes Nitrosamin, und endlich giebt sie bei der Kondensation mit Benzaldehyd noch leichter als das hochschm. Isomere Benzylidenchinaldin und Benzylanilin; auch sie enthält also zwei Anilinogruppen, und die Isomerie beider Basen ist, zumal das labile Isomere in das stabile auch durch geringe Mengen Jod überführbar ist, Stereoisomerie von der Art wie diejenige der Fumar- und Maleinsäure oder besser noch der isomeren Zimmtsäuren.



stabile, ECKSTEIN'sche Base,
fumaröide (trans-)Form.



labile, EIBNER'sche Base,
maleinoide (cis-)Form.

Beide Stereoisomere, die somit nicht stereomere Anilverb. im Sinne W. von MILLER's u. PLÖCHL's sind, können also durch Formel V. u. VI. dargestellt werden.

Die Entstehung der ECKSTEIN'schen Base und ihrer Isomeren kann nicht, wie v. MILLER u. PLÖCHL es thaten, direkt in Parallele mit der Aldolkondensation gestellt werden; sie erinnert vielmehr an den Übergang des Hydrobenzamid in Amarin.

Die beiden Äthylidenaniline haben im Bau eine gewisse Ähnlichkeit mit v. HOFMANN's Äthylenanilin, jedoch besitzen ihre beiden Anilinogruppen verschiedene Beständigkeit; die der Doppelbindung zunächst liegende ist unter bestimmten Bedingungen aus ersteren abspaltbar. Es ist sehr wahrscheinlich, daß bei dieser Abspaltung Rückwärtsisomerisierung zum wahren Aldolderivate eintritt, wobei eine Aldehydbase, $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH : O$, gebildet wird. Bemerkenswert ist, daß durch Einw. von Anilin auf Aldol und auf das feste Paraldol, ebenso wie beim Erhitzen von Aldolanilin in durchaus nicht schlechter Ausbeute die ECKSTEIN'sche Base entsteht.

Betreffs der Konstitution anderer bimolekularer SCHIFF'scher Basen kommt Vf. zu dem Schlusse, daß die von MOZDZYNSKI aus Acetaldehyd und *as. m.*-Xylidin dargestellte Verb. $[CH_3 \cdot CH : N \cdot C_6H_3(CH_3)_2]_2$ (Ber. Dtsch. chem. Ges. 29. 1466; C. 96. II. 159) die einzige bisher gefundene sekundär-tertiäre SCHIFF'sche Base ist, und er hält es für bewiesen, daß derartige komplizierte bimolekulare Anilverb. im Sinne v. MILLER's und PLÖCHL's in stereomeren Isomeren bisher nicht gefunden sind. (LIEBIG's Ann. 318. 58—89. 29/8. [24/5.] München. Organ.-chem. Lab. d. techn. Hochschule.)

HELLE.

P. Brenans, *Über einige Ätherderivate der Jodphenole.* (Kurzes Referat nach C. r. d. l'Acad. des sciences 133. 160; s. S. 471.) Nachzutragen: *p*-Jodanisol, $(CH_3O)_2C_6H_4J^4$, Blättchen, F. 51°. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 25. 819—22. 5/9. Lab. von Prof. JUNGFLEISCH.)

HESE.

F. Bodroux, *Einwirkung von Brom in Gegenwart von Aluminiumbromid auf Carvakrol.* Während bei der Einw. von Br und Al_3Br_9 auf Thymol das Tetrabrom-*o*-kresol entsteht, erhält man beim Behandeln von 5 g Carvakrol mit 100 g Br, welches 1% Al gel. enthält, ca. 15 g, d. h. fast die theoretische Menge, Tetrabrom-*o*-kresol, $(OH)_2C_6Br_4(CH_3)_2$, weiße Nadeln, F. 208°, l. in w. verd. A., ll. in Chlf. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 25. 818. 5/9. Poitiers. Fakultät d. Wiss.)

HESE.

Paul Thibault, *Über ein neues, krystallisiertes Wismutsalicylat.* Über diese Arbeit ist bereits früher (S. 413) berichtet. Als Formel des neuen Salicylats wird in der vorliegenden Arbeit $(C_7H_5O_2)_3 \cdot Bi_2O_3$ angegeben, also nicht, wie l. c. steht, $(C_7H_5O_2)_3Bi_2O_3$. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 25. 794—96. 5/9. Paris. Ecole supér. de Pharm.)

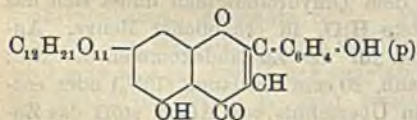
HESE.

Marussia Bakunin, *Über die Synthese der nicht gesättigten Säuren und über ihre Entwässerungsprodukte.* Bei der Darst. ungesättigter SS. aus Aldehyden oder SS. des Typus $CH_2(R)COOH$ mittels Acetanhydrid oder Eg. empfiehlt Vf., in einer CO_2 -Atmosphäre zu arbeiten, da so die B. von Nebenprodd., harzartigen Substanzen u. a., anscheinend vermindert wird. So erhielt Vf. eine höhere Ausbeute an Benzalmalonsäure, als CLAISEN u. CRISMER (LIEBIG's Ann. 218. 129), beim Erhitzen von Malonsäure, Benzaldehyd und Eg. unter Einleiten von CO_2 . Offenbar ist schon die Abwesenheit von atmosphärischem Sauerstoff für den Verlauf der Rk. günstig. — Die B. von *Alloisomeren* (vergl. die früheren diesbezüglichen Unterss. vom Vf. Gaz. chim. ital. 27. II. 34. 48; 30. II. 340; C. 97. II. 662. 663; 1900. II. 1276) geht anscheinend hauptsächlich erst bei höheren Temperaturen vor sich. Durch Schmelzen von Benzalmalonsäure im Ölbade auf 195° erhielt Vf. geringe Mengen der Allozimmt-

säure. Eine dem Vf. von LIEBERMANN überlassene Probe Allozimmtsäure wurde beim Erhitzen in Chlf.-Lsg. mittels P_2O_5 anscheinend zunächst in *Truxon*, F. 289°, und dann erst bei längerem Kochen zum Teil in *Indon*, F. 170—180°, verwandelt. Die gewöhnliche Zimmtsäure geht mittels P_2O_5 in Bzl. oder Toluollsg. leicht in ihr Anhydrid über, *Truxon* liefs sich auch nach längerem Kochen nicht nachweisen, nur Spuren eines zwischen 170—180° schm. roten Körpers. — Phenylzimmtsäuren. Die S., F. 172°, bildet sich im CO_2 -Strome in fast theoretischer Ausbeute aus Benzaldehyd und Natriumphenylacetat neben etwas Stilben. In den Mutterlaugen findet sich das *Alloisomere*, das über das *Anilinsalz*, $C_{15}H_{11}O_2 \cdot NH_2C_6H_5$, aus Bzl. lange, glänzende Nadeln, F. 128°, gereinigt wurde. Diese *Allophenylzimmtsäure*, F. 137°, liefert beim Kochen mit P_2O_5 in Chlf.-Lsg. anscheinend das entsprechende *Anhydrid*, $(C_{15}H_{11}O)_2O$. Beim weiteren Erhitzen bildet sie eine rote Substanz, das *Phenylindon*, das sich allmählich in ein *Phenyltruxon* zu verwandeln scheint, wobei die Zeit der Einw., die Wärme und die Lösungsmittel von Einfluss sind. Wahrscheinlich sind auch die sonst beobachteten Begleiter oder Umwandlungsprodd. der Indone nichts anderes als *Truxone*. — Phenylnitrozimmtsäuren. Ggw. von CO_2 begünstigt den Verlauf der Rk., ohne jedoch bei der B. der *Phenyl-o-nitrozimmtsäure* das Entstehen von Nebenprodd. (harzartigen Prodd., bezw. Indon) völlig zu verhindern, doch sind die Verss. hierüber noch nicht abgeschlossen. Das entsprechende *Alloisomere* entsteht anscheinend nicht, die α -*Toluylsäure* bildet sich zurück, die Vf. durch ihr *Anilinsalz*, glänzende Nadeln, F. 62°, charakterisiert. Die analog aus Natriumphenylacetat, m-Nitrobenzaldehyd und Acetanhydrid gewonnene *Phenyl-m-nitrozimmtsäure* liefs sich von der gleichzeitig gebildeten *Allosäure*, F. 195°, durch fraktionierte Fällung, sowie mittels ihrer Anilinsalze trennen, bezw. reinigen. Mit P_2O_5 liefert die gewöhnliche Phenyl-m-nitrozimmtsäure in Chlf.-Lsg. zunächst das *Anhydrid*, $(C_{15}H_{10}O_3N)_2O$, weifse Nadeln, F. 129°, dann das entsprechende *Indon*, $C_{15}H_9O_3N$, dunkelrote M., F. 218°. Die *Phenyl-p-nitrozimmtsäure* entsteht bei Ggw. von CO_2 aus phenylessigsaurem Natrium und Phenyl-p-nitrobenzaldehyd in fast theoretischer Ausbeute ohne B. harziger Prodd. Bei niederer Temperatur (160°) bilden sich gleichzeitig gröfsere Mengen der *Allosäure*, die bei 200° sich zu zersetzen scheint. Die beschriebenen Verb. wurden, soweit wie möglich, durch kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen identifiziert. (Gaz. chim. ital. 31. II. 73—84. 23/8. [Febr.] Neapel. Chem. Univ.-Inst.)

ROTH.

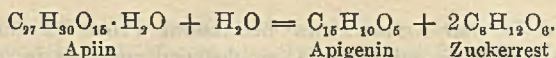
E. Vongerichten, *Über Apiin und Apiose*. Vor einiger Zeit (Ber. Dtsch. chem. Ges. 33. 2904; C. 1900. II. 1111) hat Vf. für *Apiin* nebenstehende Formel vorgeschlagen; für die darin angenommene Stellung der Zuckergruppe bringt er in



folgender Arbeit weitere Beweise u. gleichzeitig auch Aufklärung über die Natur der Zuckergruppe.

Apiin giebt in alkal. Lsg. mit CH_3J einen Monomethyläther, der in p-Methoxyacetophenon, CO_2 , Phloroglucin u. Zucker spaltbar ist; der Zuckerrest kann daher nur an das Phloroglucin gebunden sein. Dafür spricht auch besonders die Thatsache, daß Apiin durch Kochen mit konz. $NaOH$ glatt in p-Oxyacetophenon, CO_2 und ein neues Glucosid des Phloroglucins gespalten wird, in dem der Zuckerrest des Apiins unversehrt erhalten ist. Aus weiteren Beobachtungen ergibt sich dann, daß nicht die in Orthostellung zum Carbonyl stehende Hydroxylgruppe im Apiin durch den Zuckerrest verestert ist.

Aus der Molekulargröße und dem Zerfall des Apiins durch SS. ergibt sich ferner, daß der Zuckerrest im Apiin nur als Disaccharid enthalten sein kann, denn Apiin wird nach folgender Gleichung gespalten:



Durch längeres Kochen des Apiins mit konzentrierteren SS., z. B. 14%iger HCl, wird leicht die ganze Zuckergruppe abgespalten; wendet man aber sehr verdünnte S. (1/2—1%ige H₂SO₄) an, so findet nur Spaltung des Disaccharids statt. Der Rest scheidet sich als neues Glucosid, als *d-Glucoseapigenin* — weißgelbe, krystallinische M. (aus verd. A.), F. gegen 215—220°, unl. in Ä., Chlf. und Äthylacetat; reduziert FEHLING'sche Lsg. erst bei längerem Kochen — ab. Das Spaltungsprod. des Disaccharids ist eine Pentose, die mit HCl nicht die bekannten Rkk. der Arabinose und Xylose, sowie bei der Dest. mit HCl kein Furfurol giebt, und die Vf. deshalb *Apiose* nennt. Sie wird als lichtgelber Sirup erhalten, der auch nach längerem Stehen über H₂SO₄ nicht krystallisiert; *Apioseosaxon*, feine, gelbe Nadeln (aus h. W.), F. gegen 155°; *Apiosebromosaxon*, gelbe Nadeln (aus A.), F. 211—212°.

Da Apiin also kein Diglucoseapigenin ist, sondern *3-Apiose-d-glucoseapigenin*, so ist die dafür gebräuchliche Formel C₃₇H₃₀O₁₅ in C₃₈H₃₈O₁₄ abzuändern; sie bleibt auch dann die Formel eines Kohlehydrats C_x + yH₂O.

3-Apioseglucosephloroglucin. B. neben p-Oxyacetophenon u. CO₂ beim Kochen von Apiin mit 25%iger NaOH; rotbrauner, nicht krystallisierender Sirup; *Disaxobenzolverbindung*, zinnoberrote Flocken. Spaltet beim Kochen mit 1/2%iger H₂SO₄ Apiose ab.

Durch Emulsin, Hefe und Hefeauszug wird weder Apiin, noch Apioseglucosephloroglucin gespalten; leicht wird dagegen d-Glucoseapigenin in d-Glucose und Apigenin zerlegt.

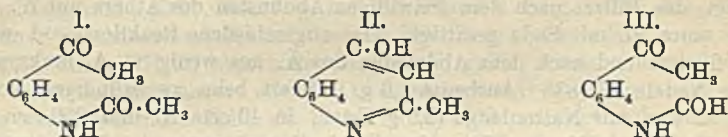
Apiin ist nicht, wie angegeben wird, rechts-, sondern (in alkal. Lsg.) linksdrehend; eine 6%ige (alkal.) Lsg. zeigte für Auerlicht eine spez. Drehung von etwa —130°. Es löst sich in Sodalg. oder Ammoniak mit tief gelber Farbe, die auf Zusatz von NaOH in Hellgelb übergeht.

Das neben Apiin im Petersilienkraut vorkommende zweite Glucosid (Ber. Dtsch. chem. Ges. 33. 2334; C. 1900. II. 870), das Disaccharid eines Luteolinmethyläthers, ist nach diesen Beobachtungen wahrscheinlich C₃₇H₃₀O₁₅ zu formulieren. (LIEBIG'S Ann. 318. 121—36. 29/8. [1/8.] Straßburg i/E. Privatlab.) HELLE.

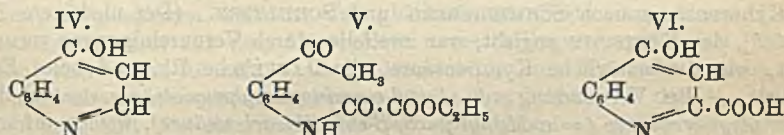
Wilhelm Vanbel, *Über eine neue Hydroverbindung des Indigos und deren Verwendung zur quantitativen Bestimmung*. Die vom Vf. (vergl. S. 779) gefundene Zwischenstufe zwischen Indigoblau und Indigoweiß, das Dihydroindigblau, dem ein Dihydroindigrot entspricht, scheint in alkal. wss. Lsg. nur in ganz geringem Maße l. zu sein, weshalb die Erscheinung hauptsächlich nur in alkoh. Lsg. zu beobachten ist. Bei der Rückbildung des Indigblaues aus dem Dihydroindigblau findet sich das von MANCHOT und HERZOG (S. 350) beobachtete H₂O₂ in erheblicher Menge. Anscheinend sind folgende Verhältnisse am besten für das Zustandekommen der Rk.: Auf 1 g Indigo nimmt man 0,8—1,2 g Zinkstaub, 20 ccm Kalilauge (15%) oder entsprechend Natronlauge, 50 ccm A. (98%). Ein Überschuf von Alkali stört das Zustandekommen der Rk. erheblich, während eine geringere Menge Alkali (6—12 ccm N.-Kalilauge) keine oder nur äußerst schwache Rk. hervorbringt. Möglicherweise ist die B. einer gefärbten Hydroverb. zur kolorimetrischen Bestimmung des Indigos geeignet. (Z. f. angew. Ch. 14. 892—93. 3/9. Darmstadt. Techn. Hochsch.) WOX.

Rudolf Camps, *Über Liebig's Kynurensäure und das Kynurin, Konstitution und Synthese beider*. Bekanntlich hat KRETSCHY festgestellt, daß das Kynurin ein Oxychinolin und die Kynurensäure eine Oxychinolincarbonsäure ist, und daß sowohl die Hydroxyl-, als auch die Carboxylgruppe im Pyridinkern des Chinolins steht. Die Stellung der Hydroxylgruppe hat später WENZEL aufgeklärt, indem er Cincho-

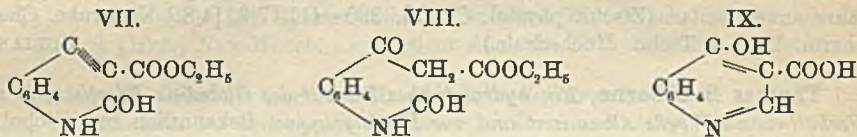
ninsäureamid (= γ -Chinolincarbonsäureamid) nach der HOFMANN'schen Reaktion in γ -Aminochinolin und dieses in Kynurin überführte, welch' letzteres somit als γ -Oxychinolin zu betrachten ist. Für die Carboxylgruppe der Kynurensäure bleibt demnach die α - oder β -Stellung übrig. Zur Entscheidung dieser letzten hinsichtlich der Konstitution der Kynurensäure noch bestehenden Frage hat Vf. den Weg der Synthese betreten. — Vf. hat vor einiger Zeit (Ber. Dtsch. chem. Ges. 32. 3228; C. 1900. I. 137 u. Arch. der Pharm. 237. 659; C. 1900. I. 426) gezeigt, daß gewisse o-Acetyldiaminoverbb. beim Erhitzen mit wss.-alkoh. NaOH-Lsg. unter Wasserabspaltung in α - u. γ -Oxychinoline übergehen, daß z. B. Acetyl-o-aminoacetophenon (I.) (neben α -Oxy- γ -methylchinolin) γ -Oxy- α -methylchinolin (II.) liefert. In ähnlicher Weise entsteht aus Formyl-o-aminoacetophenon (III.) γ -Oxychinolin = Kynurin (IV.) und



ferner aus der Oxalesterverbindung des o-Aminoacetophenons (V.) γ -Oxy- α -chinolincarbonsäure (VI.). Dagegen liefert Formyl-o-aminophenylpropionsäureester (VII.)



(wohl durch die hypothetische Zwischenstufe des Formylaminobenzoylessigsäureesters (VIII.) hindurch) γ -Oxy- β -chinolincarbonsäure (IX.), welch' letztere mit der Kynurensäure identisch ist. Hierdurch ist die Stellung der Carboxylgruppe in der Kynurensäure festgestellt und damit die Konstitution der letzteren endgültig aufgeklärt.



säure identisch ist. Hierdurch ist die Stellung der Carboxylgruppe in der Kynurensäure festgestellt und damit die Konstitution der letzteren endgültig aufgeklärt.

Synthese des Kynurins. Formyl-o-aminoacetophenon (III.): o-Aminoacetophenon und wasserfreie Ameisensäure werden 5—10 Minuten lang gekocht und das Reaktionsprodukt durch Eingießen der erkalteten M. in W. gewonnen u. aus h. A. umkrystallisiert. Ausbeute 83%. Feine, farblose Nadeln; F. 79°. Liefert beim Kochen der wss.-alkoh. Lsg. mit NaOH Kynurin (IV.). Zur Darst. des letzteren wird eine h. Lsg. von 14 g Formylaminoacetophenon in 90 ccm A. und 1 l W. mit 6 g NaOH (in 20 ccm W. gel.) versetzt und 3 Stdn. lang gekocht. Die Fl. wird dann auf 50 ccm eingengt, filtriert und das alkal. Filtrat vorsichtig mit HCl versetzt, wobei das Chlorhydrat des Kynurins in feinen Nadeln ausfällt. Aus diesem Salze wird das Kynurin durch Digestion mit konz. Sodalg. abgeschieden und aus A. (unter Zusatz von Tierkohle) umkrystallisiert. Verhalten und F. (201°) wie bei dem aus natürlicher Kynurensäure gewonnenen Kynurin. Beim Umkrystallisieren aus W. erhält man bei 60—70° schm., Krystallwasser enthaltende strahlige Büschel, wie sie von KRETSCHY für das aus Kynurensäure dargestellte Kynurin gleichfalls beschrieben sind. FeCl₃ giebt blutrote Färbung.

Synthese der γ -Oxy- α -chinolincarbonsäure. Oxalesterverbindung des o-Aminoacetophenons (V.). Gleiche Teile von Oxalsäurediäthylester und o-Amino-

acetophenon werden $\frac{1}{2}$ Stunde lang auf 150—160° erhitzt, und die M. aus h. A. umkrystallisiert. Seideglänzende Nadeln; F. 128°. Liefert bei zweistündigem Erhitzen der wss.-alkoh. Lsg. mit Natronlauge γ -Oxy- α -chinolincarbonsäure (VI.), die nach dem Erkalten der Fl. durch HCl ausgefällt und aus h. verd. Essigsäure umkrystallisiert wird. Seideglänzende verfilzte Nadeln; F. 209°. Leicht l. in NaOH, NH₃ und Na₂CO₃, wl. in A. Giebt beim Erhitzen *Kynurin*.

Synthese der γ -Oxy- β -chinolincarbonsäure (*Kynurensäure*). *Formyl-o-aminophenylpropionsäureester* (VII.). 2 g nach v. BAeyer's Verf. frisch bereiteter o-Aminophenylpropionsäureäthylester, in 100 ccm wasserfreiem Ä. gel. u. durch Kältemischung gekühlt, werden mit 10 g Ameisensäure, die in 10 ccm Ä. gel. ist, versetzt. Nach Ablauf mehrerer Stunden wird von einer kleinen krystallinischen Abscheidung abgesaugt, das Filtrat nach dem freiwilligen Abdunsten des Äthers mit W. verdünnt und die saure Fl. mit Soda gesättigt. Das abgeschiedene Reaktionsprod. wird in Ä. gelöst, filtriert und nach dem Abdunsten des Ä. aus wenig w. A. umkrystallisiert. Farblose Nadeln; F. 83°. Ausbeute 1,6 g. Liefert beim zweistündigen Kochen der wss.-alkoh. Lsg. mit Natronlauge (2,5 g Ester, in 40 ccm A. und 250 ccm W. gel., und 5 g NaOH in 200 ccm W.) γ -Oxy- β -chinolincarbonsäure (= *Kynurensäure*, IX.), die durch HCl ausgefällt, in NH₃ oder Soda gelöst, mit Tierkohle gekocht u. abermals mit HCl ausgefällt wird. F. 266—267°, wie bei der aus Hundeharn gewonnenen *Kynurensäure* nach SCHMIEDEBERG und SCHULTZEN. (Der niedrigere F. [257 bis 258°], den KRETSCHY angiebt, war zweifellos durch Verunreinigungen verursacht.) Giebt, wie die natürliche *Kynurensäure*, die JAFFÉ'sche Rk. und beim Erhitzen *Kynurin*. — Bei Verwendung von *Acetyl-o-aminophenylpropionsäureester* erhält man α -Methylkynurensäure (= α -Methyl- γ -oxy- β -chinolincarbonsäure), welche auf anderem Wege bereits von NIEMENTOWSKI (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 1396; C. 94. II. 95) dargestellt worden ist. — Zum Schlusse bespricht Vf. die genetischen Beziehungen zwischen dem Eiweiß einerseits und dem Cinchonin, dem Indigo und der *Kynurensäure* andererseits. (Ztschr. physiol. Ch. 33. 390—411. 7/9. [4/8.] Karlsruhe. Chem.-pharm. Lab. d. Techn. Hochschule.)
BURIAN.

Thomas B. Osborne, *Ein hydrolytisches Derivat des Globulins Edestin und sein Verhältnis zu Weyl's Albuminat und zur Histongruppe*. Bekanntlich sind Globuline, nachdem sie durch Dialyse oder Verdünnung gefällt worden sind, in Salzlsgg. nicht mehr, wie vorher, vollständig l., und erst vor kurzem hat STARKE (Z. Biolog. 40. 419; C. 1901. I. 402) mitgeteilt, daß Globuline durch wiederholtes Waschen mit W. ihre Löslichkeit in W. fast ganz einbüßen. Durch verd. SS. wird der Übergang der Globuline in die unl. Modifikation erheblich befördert. Diese unl. Modifikation hat WEXL als „Albuminat“ bezeichnet. Nach dem Vf. handelt es sich hier höchstwahrscheinlich um Prodd. einer ganz schwachen, durch H-Ionen bewirkten Hydrolyse der Globuline, um einen ersten Schritt auf dem Wege zur B. von Acidalbumin. Zur näheren Unters. dieser Produkte, für welche Vf. als Gruppenbezeichnung den Namen „*Proteane*“ vorschlägt, hat Vf. das Globulin des Hanfsamenendosperms, das *Edestin*, benutzt, dessen „*Protean*“ er als *Edestan* bezeichnet. Die Menge des durch Einw. von W. bei verschiedenen Temperaturen gebildeten *Edestans* ermittelte Vf. nach folgendem Verf. Grammportionen von neutralem *Edestin* (vgl. nachsteh. Ref.) wurden in 20 ccm W. suspendiert und 6 Stunden lang der betreffenden Temperatur ausgesetzt; dann wurde behufs Auflösung des unveränderten *Edestins* das gleiche Volum 20%ig. NaCl-Lsg. zugefügt. Die Menge des ungel. zurückbleibenden *Edestans* wurde durch N-Bestimmung ermittelt. Es ergab sich, daß die *Edestin*präparate schon von vornherein etwas *Edestan* enthalten; durch W. wird schon bei 20° C. *Edestan* gebildet, bei 30° ist die Menge desselben fast doppelt, bei 50° fast achtmal so groß, wie bei 20°. Durch ein wenig S. wird die *Edestan*b. beträchtlich verstärkt:

so wurden z. B. durch 24stündige Digestion von 1 g Edestin mit 20 ccm $\frac{1}{100}$ n. HNO_3 bei 20° C. volle 79% desselben in Edestan umgewandelt; selbst CO_2 befördert die Edestanb. deutlich. Die Wirksamkeit der verschiedenen SS. rücksichtlich der Edestanb. geht parallel mit dem Grade ihrer Ionisierung; dies spricht dafür, daß die Edestanb. eine durch die H-Ionen bewirkte Rk. ist. Ganz so, wie das neutrale Edestin, verhalten sich auch das Edestinmono- und -dichlorid (vgl. nachsteh. Ref.). — Das Edestan hat die gleiche Zus. wie das Edestin. Es ist unl. in W., wl. in Kalilauge, wl. in NH_3 , außer bei sehr hoher Konzentration des letzteren; in HCl ist das trockene Edestan kaum l., doch läßt sich eine übersättigte unbeständige Lsg. von Edestanchlorid herstellen, wenn man 1 g Edestin in 30 ccm $\frac{1}{100}$ n. HCl löst, 24 Stunden stehen läßt und dann den dritten Teil der S. mit verd. Kalilauge ab-sättigt; gehörig verd., giebt diese Lsg. mehrere Stunden lang keinen Nd. Sie wird gefällt durch Neutralisation; der entstandene Nd. ist in starkem NH_3 l. und giebt eine Lsg., die durch NH_4Cl , aber nicht durch NaCl gefällt werden kann. — Die wss. Lsg. des Edestanchlorids liefert mit HNO_3 einen in der Wärme verschwindenden, in der Kälte wiederkehrenden Nd.; sie giebt ferner Ndd. mit den Alkaloidreagenzien und mit Eieralbuminlg., HgCl_2 fällt nur in sehr konz. Lsg. bei Anwendung eines großen Überschusses. Diese Rkk. des Edestans sind jenen der Histone sehr ähnlich; trotzdem ist Vf. der Ansicht, daß das Edestan mit den Histonen nichts zu thun hat, ausgenommen vielleicht das gleichfalls als Histon angesehene Globin. Dies letztere entsteht aus dem Hämoglobin unter Bedingungen, die eine Proteanb. sehr wohl verursachen könnten. — Das Edestan bildet mit HCl Salze, welche gegen Phenolphtaleïn sauer reagieren, und zwar bindet 1 g Edestan 20 ccm $\frac{1}{100}$ n. HCl. Dieser Säuregehalt des Edestanchlorids ist ca. $1\frac{1}{2}$ mal so groß, wie jener des Edestindichlorids, und ca. dreimal so groß, wie der des Edestinmonochlorids (siehe nachsteh. Ref.). Geht also das Edestan aus dem Edestin ohne merkbare Änderung des Molekulargewichts (14500, s. nachsteh. Ref.) hervor, so muß das Edestanchlorid ein Trichlorid sein. Das Edestantrichlorid ist wl. in W. (Ztschr. physiol. Ch. **33**. 225—39. 7/9. [10/5.] New-Haven. Connecticut Agricult. Exp. Station.) BURIAN.

Thomas B. Osborne, *Der basische Charakter des Proteïn-moleküls und das Verhalten des Edestins zu bestimmten Mengen von Säure und Alkali.* Die wss. Lsgg. der natürlichen Proteïnstoffe, so des krystallisierten Ovalbumins, des Excelsins, Amandins, Vignins, Konglutins, Glycinins, Phaseolins und Legumins und die alkoh. Lsgg. des Zeins, Gliadins und Hordeïns reagieren deutlich sauer. Macht man diese Lsgg. mit $\frac{1}{10}$ n. Alkali gegen Lackmus neutral, so reagieren sie doch gegen Phenolphtaleïn noch sauer und erst nach weiterem Alkalizusatz auch gegen dies letztere neutral. Da das in W. unl., in Alkali aber ll. Edestin, so lange die Fl. auf Lackmus neutral, auf Phenolphtaleïn aber noch sauer reagiert, noch nicht in Lsg. geht, sondern sich erst dann zu lösen beginnt, wenn die durch das Phenolphtaleïn angezeigte Neutralisationsgrenze überschritten wird, so muß angenommen werden, daß die vollständige Absättigung der mit dem Edestin verbundenen Säure durch das Phenolphtaleïn und nicht durch das Lackmus angegeben wird. Die gegen Phenolphtaleïn neutralisierten Lsgg. der Eiweißstoffe reagieren auf Lackmus alkalisch. Vf. betrachtet die Proteïnkörper deshalb als echte Basen, nicht, wie COHNHEIM und KRIEGER (Z. Biolog. **40**. 95; C. 1900. II. 584), als Pseudobasen; die natürlichen Eiweißpräparate sieht er als Salze dieser Basen mit SS. an. Thatsächlich lassen sich bei unl. Proteïnstoffen die mit denselben verbundenen SS. dadurch abspalten, daß man die ersteren mit Alkali gegen Phenolphtaleïn neutralisiert; die von dem unl. Eiweißkörper abfiltrierte Lsg. enthält dann das Alkalisalz der betreffenden Säure.

Zum näheren Studium der basischen Natur der Eiweißstoffe benutzte Vf. das

Edestin, da dasselbe, wenn neutral gegen Phenolphthalein, in W. unl. ist. Durch Untersuchung der im Filtrate von neutralisierten Edestinpräparaten vorhandenen Alkalisalze fand Vf., daß die aus NaCl-Lsgg. krystallisierten Edestinpräparate hauptsächlich Edestinchlorid, dagegen die aus $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lsgg. krystallisierten Produkte vorwiegend Edestinsulfat enthalten. Doch findet sich in allen aus Hanfsamen dargestellten Edestinpräparaten auch organische S., deren Natur noch nicht festgestellt werden konnte. — Das gewöhnliche aus NaCl-Lsg. krystallisierte Edestinchlorid löst sich zum Teil in reinem W. auf. Ermittelt man den S.-Gehalt des gel. und des ungel. Teils durch Bestimmung der zur Neutralisation gegen Phenolphthalein nötigen Alkalimenge, so ergibt sich, daß der gel. Teil doppelt so viel S. (ca. 14 ccm $\frac{1}{100}$ n. HCl pro 1 g) enthält, wie der ungel. Teil (ca. 7 ccm $\frac{1}{100}$ n. HCl auf 1 g). Nimmt man an, daß dieser ungel. Anteil 1 Mol. HCl auf 1 Mol. Edestin enthält, so berechnet sich das Molekulargewicht des letzteren zu 14500. Das Edestin bildet nach dem Vorstehenden mit HCl wahrscheinlich ein in W. unl. *Mono-* und ein in W. l. *Dichlorid*. Dies Ergebnis wird dadurch bestätigt, daß neutralisiertes Edestin zu seiner vollständigen Lsg. ungefähr so viel HCl bedarf, als der B. des l. Dichlorids entspricht; ein kleiner Überschuss ist deshalb erforderlich, weil stets etwas Edestan entsteht, welches eine höhere S.-Kapazität besitzt, als das Edestin (vgl. vorsteh. Ref.). Edestinsulfat ist viel weniger ll. als Edestinchlorid. Zur vollständigen Lsg. des neutralen Edestins ist ca. zehnmal soviel H_2SO_4 nötig als HCl. Dagegen entsprechen die zur Lsg. des Edestins erforderlichen Mengen von Essigsäure und Phosphorsäure — die letztere verhält sich gegen das Edestin wie eine einbasische Säure — durchaus dem bei der B. des Edestindichlorids in Rk. tretenden HCl-Quantum. Auch HNO_3 giebt mit dem Edestin ein dem Dichlorid analoges Dinitrat, welches in w. W. viel leichter l. ist, als in k. W.; daneben scheint indessen auch ein *Trinitrat* zu existieren.

Auch KOH, resp. NaOH wird bei Zusatz zu streng neutralem Edestin gebunden, und zwar in Mengen, welche der zur B. des Edestinmonochlorids erforderlichen HCl-Menge äquivalent sind; in den Alkaliverbb. des Edestins kommt also auf 1 Mol. Edestin 1 Atom K, resp. Na. Zu dem gleichen Ergebnisse gelangt man, wenn man die zur vollständigen Auflösung einer bestimmten Edestinmenge nötigen KOH-, resp. NaOH-Quantitäten feststellt. Dagegen sind zur Lsg. von 1 g Edestin ca. dreizehnmal soviel NH_3 und dreimal soviel Na_2CO_3 erforderlich, wie KOH oder NaOH. (Ztschr. physiol. Ch. 33. 240—92. 7/9. [10/5.] New-Haven. Connecticut Agricult. Station.)

BURIAN.

F. Blum, *Zur Richtigstellung*. OSWALD hat in seiner letzten Arbeit über das *Thyreoglobulin* (Ztschr. physiol. Chem. 32. 121; C. 1901. I. 901) die von dem Vf. (PFLÜGER'S Arch. 77. 70; C. 99. II. 671) angewendeten Methoden als fehlerhaft bezeichnet. Vf. verwarft sich hiergegen und weist nach, daß er die von OSWALD geübten Methoden zum Teil bereits selbst empfohlen hat. (Ztschr. physiol. Ch. 33. 345—46. 7/9. [11/7.] Frankfurt a. M.)

BURIAN.

Edwin Hart, *Über die quantitative Bestimmung der Spaltungsprodukte von Eiweißkörpern*. HASLAM hat kürzlich (Ztschr. physiol. Ch. 32. 54; C. 1901. I. 901) bei der Zers. von KÜHNÉ'Scher Heteroalbumose mit sd. verd. H_2SO_4 andere Prozentzahlen für deren Gehalt an Hexonbasen erhalten, als vordem PICK (Ztschr. physiol. Ch. 28. 219; C. 99. II. 117) bei der Spaltung seiner Heteroalbumose mit sd. konz. HCl. Zur Aufklärung dieser Differenz, welche Vf. ursprünglich darauf zurückführte, daß es sich in den beiden Verss. um verschiedenes Ausgangsmaterial gehandelt habe, hat Vf. sowohl nach einem Koagulationsverf., wie auch nach einer der PICK'Schen nachgebildeten A.-Fällungsmethode Heteroalbumose aus Syntonin be-

reitet und beide Präparate der Zers. durch verd. H_2SO_4 unterworfen. Das Syntonin wurde durch Neutralisation des HCl-Extraktes von Rindfleisch mit Soda und Umfällen des Nd. aus HCl mit Soda erhalten; es enthielt 15,89% N. Die bei der peptischen Verdauung dieses Syntonins entstandene Heteroalbumose wurde das eine Mal durch Erhitzen des neutralisierten und dialysierten Verdauungsgemisches auf 57 bis 62°, das andere Mal durch Fällung der Verdauungsflüssigkeit mit dem doppelten Vol. A., Lösen des Nd. in 5%iger NaCl-Lsg., Dialysieren und Erhitzen der Fl. auf 60° isoliert. Beide Substanzen gaben die Rkk. von MOLISCH, ADAMKIEWICZ und MILLON und enthielten ca. 16,1% N (auf aschefreie Substanz bezogen); dagegen besaß das durch A.-Fällung dargestellte Präparat viel mehr (im wesentlichen aus NaCl bestehende) Asche, als das durch Koagulation gewonnene Prod. Um ein Vergleichsobjekt zu haben, wurde noch nach FOLIN's (Ztschr. physiol. Ch. 25. 152; C. 98. II. 117) Methode aus dem Filtrate der Heteroalbumose Protalbumose dargestellt. Alle diese Stoffe wurden dann mit mäßig konz. H_2SO_4 zersetzt und in der Zersetzungsflüssigkeit der Gehalt an NH_3 durch Destillation (unter gewöhnlichem Druck mit $BaCO_3$, welches nach dem Vf. alles NH_3 liefert, ohne in demselben Grade, wie MgO , zersetzend zu wirken, ferner der Gehalt an Hexonbasen und Huminsubstanzen nach KOSSEL und KUTSCHER (Ztschr. physiol. Ch. 31. 165; C. 1901. I. 123) bestimmt. Es ergaben sich die folgenden Zahlen:

	Prozente des Gesamtstickstoffs					
	Histidin	Arginin	Lysin	Ammoniak	Huminstoffe	Summe
Syntonin	4,53	10,29	3,98	4,32	8,34	31,46
Heteroalbumose (durch Koagulation)	1,92	17,46	3,76	2,92	11,65	37,71
Heteroalbumose (durch A.-Fällung)	0,64	17,36	8,11	4,95	6,80	37,86
Protalbumose	5,76	9,30	3,76	4,01	9,17	32,00

Die Tabelle zeigt, daß sich die Zersetzungsprod. der Protalbumose und des Syntonins nur wenig unterscheiden; dagegen weichen die für die Heteroalbumose erhaltenen Werte von den übrigen ab. Die beiden Heteroalbumosepräparate selbst, untereinander verglichen, weisen zwar die gleiche Gesamtmenge an Ammoniak-N + Hexonbasen-N + Humin-N („Summe“) auf, dagegen besitzt die durch A.-Fällung dargestellte Heteroalbumose weniger Humin-N (u. dementsprechend mehr Lysin-N und Ammoniak-N) als die durch Koagulation gewonnene. Da nun das erstere Präparat, wie oben bemerkt, ziemlich viel NaCl enthielt, untersuchte Vf., ob bei der H_2SO_4 -Spaltung der Eiweißstoffe ein Zusatz von NaCl die B. von Huminsubstanzen herabzusetzen (und die B. von Lysin und Ammoniak zu erhöhen) vermag.

Thatsächlich zeigte sich in mehrfachen Verss. bei der Zers. von Casein, Leim u. Zein mit H_2SO_4 , daß der Humin-N bei Ggw. von NaCl (auch bei Ggw. von Na_2SO_4 und [in geringerem Mafse] von verd. HCl) sehr stark, sogar bis auf 0, herabgesetzt sein kann, so daß unter Umständen aus Eiweiß, ähnlich wie aus Kohlehydraten, N-freie Huminsubstanz hervorgehen kann. Auf der anderen Seite fand sich bei Ggw. von NaCl der Ammoniak-N und der Lysin-N deutlich erhöht. Es muß also angenommen werden, daß bei Abwesenheit von NaCl die Ammoniak und Lysin liefernden Komplexe der Eiweißstoffe zur Bildung der N-haltigen Huminsubstanz herangezogen werden. Trotzdem gelang es weder bei achtstündigem Kochen von Lysin und Rohrzucker mit Schwefelsäure (1 Tl. H_2SO_4 + 2 Tle. W.) N-haltige Huminsubstanz zu erhalten, wie sie bekanntlich unter analogen Bedingungen aus Harnstoff und Zucker entsteht, noch auch aus der bei der Zers. von Casein mit

H_2SO_4 ohne NaCl gebildeten N-haltigen Huminsubstanz durch nachträgliches Kochen mit H_2SO_4 und NaCl wieder Lysin abzuspalten. Es gingen hierbei zwar 17,3% des Gesamt-N der Huminsubstanz in Lsg. (und zwar 2,64% in Form von NH_3), Lysin aber fand sich in der Fl. nicht. (Ztschr. physiol. Ch. 33. 347—62. 7/9. [15/7.] Heidelberg. Physiolog. Inst.) BURIAN.

Fr. N. Schulz, *Über die Darstellung von Harnstoff durch Oxydation von Eiweiß nach Jolles*. Vf. fand bei einer Nachprüfung der Angaben von JOLLES (s. S. 134) über die B. von Harnstoff bei der Oxydation von Eiweiß mit $KMnO_4$, daß sich JOLLES' Verfahren gar nicht ganz nach dessen Vorschrift ausführen läßt. Überdies äußert Vf. Zweifel daran, daß man ohne Einhaltung besonderer Vorsichtsmaßregeln zur Vermeidung einer Zers. des Harnstoffs eine so überraschende Übereinstimmung zwischen den Werten für Harnstoff und den übrigen Zahlen finden könne, wie sie JOLLES in den meisten Fällen angiebt (vergl. die Tabelle auf S. 135). In einigen anderen Fällen weist Vf. eine auffallende Inkongruenz der in der Tabelle aufgeführten Harnstoffprozentzahlen und der im Texte angegebenen Harnstoffwerte nach. — Die B. von Harnstoff bei der Oxydation von Eiweißstoffen mit Permanganat konnte Vf. bisher nicht einmal qualitativ mit voller Sicherheit feststellen. Es muß also als strittig bezeichnet werden, ob bei der Oxydation des Eiweißes mit $KMnO_4$ überhaupt Harnstoff entsteht. (Ztschr. physiol. Ch. 33. 363—69. 7/9. [24/7.] Jena. Chem. Abteil. des physiol. Inst.) BURIAN.

Emil Fischer, *Über die Entstehung von α -Pyrrolidincarbonsäure und Phenylalanin bei der Hydrolyse des Eieralbumins*. Die bei der Hydrolyse des Eieralbumins mittels HCl entstehenden Aminosäuren hat Vf. in derselben Weise, wie jene des Caseins (vgl. S. 691), durch Dest. des Gemenges ihrer Äthylester in verschiedene Fraktionen zerlegt. Er erhielt aus 250 g Albumin bei 25 mm Druck folgende fünf Esterfraktionen: I. 50—75°: 8,8 g; II. 75—90°: 10,3 g; III. 90—110°: 19,5 g; IV. 110 bis 145°: 21,0 g; V. 145—165°: 9,5 g. Nur die Fraktionen III. u. V. wurden näher untersucht, und zwar beide nach dem beim Casein angewendeten Verf. Aus Fraktion III. wurde *aktive α -Pyrrolidincarbonsäure*, die durch den F. (205°) und durch die Phenylisocyanatverb. charakterisiert wurde, und ferner *razemische α -Pyrrolidincarbonsäure* als Cu-Salz gewonnen. Aus Fraktion V. wurde *Phenylalanin* erhalten, welches mittels $Ba(OH)_2$ razemisiert und hierauf durch die Phenylisocyanatverb., sowie durch den Geruch des Phenylacetaldehyds bei der Oxydation mit H_2SO_4 + Kaliumdichromat identifiziert wurde. (Ztschr. physiol. Ch. 33. 412—16. 7/9. [8/8.] Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ.) BURIAN.

Physiologische Chemie.

L. van Itallie, *Untersuchungen über Styrax*. (Forts. zu S. 553.) Der Harzalkohol des Styrax, „Storesinol“, schm. bei 156—161°, l. in den niederen AA., Ä., Chlf., Aceton, CS_2 , Bzl., Eg. und in 1%iger Kali- und Natronlauge, hieraus durch Überschufs an Lauge fällbar, unl. in PAe. Die Zus. entspricht der Formel $C_{16}H_{26}O_2$. Die Lsg. in konz. H_2SO_4 ist rot und fluoresziert grün. Es ist rechtsdrehend, $[\alpha]_D = +13^\circ$. Durch schmelzendes Kali wird es nur schwer angegriffen; es entstehen dabei Essigsäure und Salicylsäure. Bei der Dest. mit Zinkstaub entstehen Bzl., Toluol und Phenol, bei Einw. von Salpetersäure Oxal- und Pikrinsäure. Ein Oxim oder Phenylhydrazon konnte nicht erhalten werden. Durch Behandeln mit Schwefelsäure giebt das Storesinol das von MYLIUS bereits dargestellte Styrogenin. Farb- und geruchlose, schwach polarisierende Blättchen, unl. in W. und Alkalien, l. in Chlf., Bzl., Phenol, unl. in Ä., A., ll. in h. A. F. über 360°, Zus. $C_{26}H_{40}O_3$.

Bei Einw. von HJ entsteht ein Körper von der Zus. $C_{16}H_{26}O_8$, farblose Blättchen, F. gegen 280° .

Im Styrax kommt Styrol als solches vor und bildet sich nicht nur erst durch Dest. mit Wasserdampf. Eine gute Styraxsorte ist ungefähr folgendermaßen zusammengesetzt:

In Ä. unl.	2,4%	Säurezahl	81
Freie Zimmtsäure	23,1 „	Verseifungszahl	179
Wasser	$\pm 14,0$ „	Esterzahl	98
Aromatische Ester	$\pm 22,5$ „	Verseifungszahl des Gemenges von	
Styrol und Vanillin	$\pm 2,0$ „	Estern und Styrol	209
Harz	$\pm 36,0$ „		

Daraus berechnet sich Gesamtzimmtsäure zu $47,3\%$, gebunden zu $24,2\%$, letztere zum Teil im Harz, zum Teil in den aromatischen Estern. (Nederl. Tijdschr. Pharm. 13. 225—35. August.) MUHLERT.

L. van Itallie, *Untersuchungen über amerikanischen Styrax* (vgl. S. 553 u. vorst. Ref.). Amerikanischer Styrax, von Liquidambar styraciflua L., bildet eine klebrige, graue M., die mit weißlichen, krystallisierten Teilchen und mit Holz- und Rindenstückchen durchsetzt ist. Vf. hat darin freie Zimmtsäure, Vanillin, Styracin, Zimmtsäurephenylpropylester, Styrol und einen Alkohol von der Zus. $C_{15}H_{26}O_2$, *Styresinol*, aufgefunden. Letzterer, welcher teils frei, teils als Zimmtsäureester im Styrax vorkommt, gleicht in allen Eigenschaften und Rkk. dem Storesinol des gewöhnlichen, asiatischen Styrax, nur ist $\alpha_D = +52^\circ$, während Storesinol $\alpha_D = +13^\circ 30'$ zeigt. Ob beide Körper identisch oder nur isomer sind, muß noch dahingestellt bleiben. — Wesentliche Unterschiede in der Zus. des asiatischen und amerikanischen Styrax sind demnach nicht vorhanden. (Nederl. Tijdschr. Pharm. 13. 257—66. September.)

HENLE.

C. A. Schunck, *Die gelben, Chlorophyll begleitenden Farbstoffe und ihre spektroskopischen Beziehungen. II. Teil.* Bei den Bemühungen zur Isolierung der Bestandteile des Xanthophylls (Proc. Royal Soc. London 65. 177; C. 99. II. 393) stellte der Vf. das für die Unters. benötigte Rohmaterial aufser nach der früheren Methode durch Kochen der Chlorophyllauszüge während 3—4 Stdn. mit Alkalilauge (10 g auf 1 l) und Ausschütteln mit Ä. nach dem Absetzen her. Dadurch wird Xanthophyll unverändert gel., während die Alkaliverb. des Alkachlorophylls von Ä. nicht aufgenommen wird. Das Rohxanthophyll zeigt gewöhnlich vier Absorptionsbanden im Violett und Ultraviolett. Die vierte und am meisten brechbare Bande ist besonders schwach oder fehlt ganz. Wenn, wie in der ersten Abhandlung betont wurde, der violette und ultraviolette Teil infolge der Ggw. eines gelben Bestandteils dunkel erscheint, kann durch Schütteln mit Ä. und Zusatz von W. dieser beseitigt werden, da derselbe in der wss.-alkoh. Lsg. bleibt. — Die meisten Verss. wurden mit alkoh. Extrakten von Ficus Carica und Ficus Repens gemacht, wobei besonders darauf geachtet wurde, daß durch einen größeren oder kleineren Gehalt des Saftes an S., welche den vierten Absorptionsstreifen des Chlorophylls sehr deutlich erscheinen läßt, besondere Komplikationen eintreten. Die Lsg. des rohen Xanthophylls wurde mit mehreren Portionen CS_2 geschüttelt. Die alkoh. Lsg. zeigte danach eine hellere Farbe und vier Absorptionsbanden, von denen die beiden ersteren etwas nach dem violetten Ende des Spektrums im Vergleich zu den Absorptionsstreifen des Rohxanthophylls verschoben sind, während die beiden anderen mehr oder weniger verdunkelt sind. Dieses Spektrum ist ziemlich veränderlich, da nach mehrtägigem Stehen der am wenigsten brechbare Streifen abnimmt, resp. verschwindet, der dritte und vierte deutlicher hervortreten, der andere ultraviolette Teil dagegen verschwindet.

Bisweilen ist noch eine besondere Linie im Ultraviolett erkennbar. Diese Veränderung der extrahierten Lsg. tritt auch nach Zusatz von etwas HCl ein, wobei die Lsg. gelb, blau und schliesslich farblos wird. Danach scheint es, daß der färbende Bestandteil im Blatte nicht vorgebildet ist, sondern erst freiwillig oder durch die Einw. der S. des Saftes während oder nach der Extraktion entsteht.

Der in A. aufgenommene Rückstand der Lsg. in CS_2 zeigte drei gut definierte Banden, welche gegen die ersten drei Streifen der rohen Lsg. etwas nach dem roten Teil verschoben sind, während die vierte Bande fehlt. Diese Erscheinungen treten in den ersten Fraktionen deutlicher hervor und schwächen sich in den späteren ab. Der Vf. nimmt an, daß die rohe Lsg. ein Gemisch von Chrysophyll und den Farbstoffen, welche in der alkoh. Lsg. bleiben, sowie des Stoffes, welcher durch Einw. von S. entsteht, ist. Chrysophyll wird nicht, wie manche Autoren angeben, aus einem Farbstoff gebildet, sondern ist als ein Hauptbestandteil der Xanthophyllgruppe ein Begleiter des Chlorophylls. Es ist mit dem orangenen Xanthophyll von SORBY identisch. Diese Auffassung steht auch mit den Beobachtungen über die Veränderung des Spektrums durch Zusatz von HCl zur ersten CS_2 -Fraktion, zur alkoh. Lsg. und zur rohen Lsg. in Einklang. Durch diese Unters. wird somit das frühere Ergebnis, wonach das Spektrum der rohen Lsg. einem Stoffe eigentümlich wäre, welchen der Vf. Xanthophyll nannte, hinfällig. (Proc. Royal Soc. London 68. 479 bis 480. [20/6.*]) BÖTTGER.

Estella Kleerekoper, *Das Phönicein, der Farbstoff aus dem Purpurholz (Copaifera bracteata)*. Die *Copaifera bracteata* gehört zu den Caesalpiniaceen, ist also nahe verwandt mit *Haematoxylon Campechianum* und den Brasilin liefernden Arten, wie *Caesalpinia crista*, *brasiliensis* etc. In dem Zellsaft der Hauptparenchymzellen der *Cop. bract.* ist das Glucosid der Leukoverb. des Phöniceins, das *Phönin*, gelöst. Es findet sich hauptsächlich im Kernholz. Beim Kochen mit Salzsäure tritt die schöne rote Farbe auf; es ist daher das Phönin wahrscheinlich als ein Glucosid aufzufassen, welches beim Kochen mit Mineralsäuren gespalten wird unter gleichzeitiger Oxydation der Leukoverb. zum Farbstoff. Zur Gewinnung des Phönins kocht man das gepulverte Holz mit A. aus, nimmt den Verdampfungsrest mit w. W. auf und schüttelt mit Essigäther aus. Durch Umlösen in h. W. unter Zusatz von Tierkohle erhält man es in Form farbloser mkr. Spielse oder Stäbe, welche sich an der Luft schwach violett färben. Als wahrscheinlichste Formel ergibt sich $C_{14}H_{16}O_7$. Bei 100° entweichen 6% W., aber scheinbar unter chemischer Veränderung, denn es tritt gleichzeitig B. von viel Farbstoff ein. In Alkalien löst sich Phönin mit hellbrauner Farbe. Dabei tritt aber bald unter Dunkelfärbung Zers. ein, und die Lsg. giebt nun beim Kochen mit SS. keinen Farbstoff mehr.

Phönicein stellt man aus dem rohen Phönin am besten in der Weise dar, daß man letzteres in Methylalkohol löst, etwas Salzsäure zufügt und einige Stunden kocht. Durch Fällen der Lsg. mit $2\frac{1}{2}$ –3 Vol. W. wird der Farbstoff als roter Nd. gefällt. Derselbe ist etwas l. in HCl-haltigem W., durch Ammoniak wird er violett-blau. Der Farbstoff hält sehr hartnäckig Salzsäure fest. Die Ausbeute aus dem Purpurholz beträgt ungefähr 2%. (Nederl. Tijdschr. Pharm. 13. 245—55. August.) MUHLERT.

Moser, *Hämoglobinkristalle zur Unterscheidung von Menschenblut und Tierblut*. Vf. will durch vorliegende Arbeit zeigen, unter welchen Umständen, und in welchen Grenzen ihm die Darst. der Hämoglobinkristalle leicht gelungen ist, und daß man auf Grund der erlangten Resultate dieselben zur sicheren Unterscheidung von Menschen- und Tierblut heranziehen kann. Vf. bringt das Blut flüssig oder als Gerinnsel auf einen Objektträger, überläßt es dem Trocknen, bis es noch feucht glänzend erscheint, verreibt es dann mit wenig W. und preßt aus der M. durch

ein Leinwandläppchen einen oder einige Tropfen auf ein Objektträger. Den Rand des einzelnen Tropfens läßt er eintrocknen und bedeckt das Ganze mit einem Deckglas. Sobald das Blut am Rand des Gläschens fest geworden war, wurde das Präparat mit Schellack oder Wachs behufs langsamer Verdunstung umschlossen.

Frisch in dieser Weise untersucht, krystallisierten nicht Hammel- und Kälberblut. — Die schönsten Krystalle wurden erhalten aus dem in offenem Glase aufbewahrten Blute, und zwar durchweg bei allen Blutarten, während der nächsten 10—14 Tage. Rinder- und Kaninchenblut krystallisieren nur in den ersten 2 Tagen. Auch die Unterss. mit blutgetränkter Leinwand fielen erfolgreich aus. — Schlechte Erfolge wurden mit dem im geschlossenen Gefäß aufbewahrten Blut erhalten. Es krystallisierte Schweineblut während der ersten 8 Tage, ebenso Pferdeblut, Rinderblut nur am 2. Tage. Menschenblut bildete einige verstreut liegende, nadelförmige Krystalle; gar keine Krystalle wurden erhalten von Hammelblut, Kaninchenblut u. ebenso von Kälberblut.

Aus frisch wie gefault getrockneten Blutsorten konnten nur in den ersten 24 bis höchstens 48 Stunden nach völligem Trocknen Krystalle erhalten werden, später nicht mehr. Eine Ausnahme machte Schweine- und Pferdeblut, die lange Zeit die Fähigkeit zu krystallisieren behalten. — Die Krystalle des Menschenblutes gehören dem rhombischen System an und zeichnen sich durch ihre Größe, scharfe Kanten u. die Ggw. rechtwinkelig breiter Platten aus. Erst wenn das Blut längere Zeit der Fäulnis ausgesetzt gewesen ist, nach 10—14 Tagen, tritt ausgesprochene Drusenbildung auf; dann finden sich auch flache, fächerförmig angeordnete, breite Nadeln, daneben stets die rechtwinkelligen, scharfen Platten oder Plättchen. Erlischt allmählich die Fähigkeit zu krystallisieren, so tritt die B. scharf ausgeprägter Krystalle zurück, es entstehen meist größere Flächen, die aus in B. begriffenen Krystallen zusammen geschmolzen sind. Ähnlich sind die Hb-Krystalle des Pferdeblutes, doch treten letztere sehr selten auf und stets in Begleitung von Oxyhämoglobinkrystallen. Dieselben können nicht zu Irrtümern führen, besonders wenn man bei jedem Präparat sofort nach dem Auflegen des Deckglases den Eintrocknungsring am Rande untersucht. Liegen hier Krystalle irgend welcher Form vor, so handelt es sich stets um Tierblut, niemals um Menschenblut.

Zu beachten ist, daß bei Tierblut Oxyhämoglobinkrystalle, wie Hämoglobinkrystalle zusammen im Präparat auftreten oder auftreten können, während das Menschenblut nur Krystalle von Hämoglobin liefert. Ein weiteres Unterscheidungsmerkmal ist durch die Färbung der Krystalle gegeben: Hb-Krystalle des frischen Menschenblutes sind hochrot und nehmen an Farbe mit dem Alter des Blutes ab, indem allmählich der Farbenton violett wird. Zwischen den Hb-Krystallen des Menschen- u. des Placentarblutes scheinen ebenfalls Unterschiede vorhanden zu sein.

Vf. faßt seine Beobachtungen in folgenden Sätzen zusammen: 1. aus frischem, flüssigem bis eben noch feuchtem, altem Blut, sowie aus noch nicht allzulange ausgetrockneten Blutspuren lassen sich Hb-Krystalle leicht erhalten. — 2. Die Formen dieser Krystalle sind beim Menschenblut so charakteristisch verschieden von denen des Tierblutes, daß aus ihnen mit unbedingter Sicherheit geschlossen werden kann, ob das zur Unters. vorliegende Blut Menschen- oder Tierblut ist. (Vrtljschr. f. ger. Med. u. öffentl. Sanitätswesen 22. 44—55. Weimar.)

PROSKAUER.

K. H. L. van Klaveren, *Über den von V. Arnold als „neutrales Hämatin“ beschriebenen Farbstoff.* ARNOLD hat vor einiger Zeit (Centr.-Bl. f. med. Wiss. 37. 833 und Ztschr. physiol. Ch. 29. 78; C. 1900. I. 209 u. 306) angegeben, daß sich eine Lsg. von „neutralem Hämatin“ herstellen lasse, indem man defibriertes Blut mit alkoh. Kalilauge erwärmt, filtriert und mit HCl neutralisiert, wobei das sonst unl. Hämatin durch die Ggw. von Neutralsalz in Lsg. gehalten werden soll. ARNOLD

fällte den Farbstoff durch Zusatz von W. als blaßroten Nd.; derselbe war unl. in W. und A., sowie in wss. NaCl- und $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lsgg., dagegen l. in alkoh. NaCl- und $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lsgg. u. zeigte ein charakteristisches Spektrum, das beim Erwärmen in das Spektrum des alk. Hämatins umschlug. Auch aus Methämoglobin erhielt ARNOLD durch Schütteln mit A. oder Chlf. „neutrales Hämatin“. Vf. hat nun gefunden, daß ARNOLD's „neutrales Hämatin“ gar nicht wirklich Hämatin sein kann, da die Lsg. des genau nach ARNOLD's Vorschrift dargestellten blaßroten Nd. in salzhaltigem A. koagulables Eiweiß enthält; es muß sich vielmehr um ein dem Hämoglobin noch recht nahestehendes Abbauprod. des letzteren handeln, für welches Vf. den Namen *Kathämoglobin* vorschlägt.

Zur Reindarst. des Kathämoglobins ging Vf. vom *krystallisierten Oxyhämoglobin (des Rindes) aus, welches er sich nach dem Verf. von SCHUURMANS-STEKHOVEN (Onderz. Physiol. Lab. Utrecht. 4. Reeks I. 67) bereitete. Bei diesem Verf. werden die Blutkörperchen nicht mit Ä. in Berührung gebracht; der Farbstoff wird den Körperchen durch Zerquetschung (Schütteln mit Asbestflocken) entzogen, und die so erhaltene Hämoglobinlg. wird dadurch zur Krystallisation gebracht, daß man in sie A. bis zur eben beginnenden Krystallabscheidung hineindiffundieren läßt. — Zur Darst. des Kathämoglobins wurden 100 ccm möglichst konz. Oxyhämoglobinlg. mit 200 ccm 96%igem A. u. 1–2 ccm konz. Kalilauge versetzt, auf 60° erwärmt, sofort mit HCl neutralisiert, abgekühlt und mit viel W. verd. Der dadurch entstandene Nd. wurde zur Reinigung zweimal in NaCl-haltigem 60%ig. A. gel. und durch W. wieder gefällt.

Das Kathämoglobin liefert bei der Behandlung nach SCHULZ (Ztschr. physiol. Ch. 24. 449; C. 98. I. 895) — Lösen in 0,1% HCl, Zusatz von A. zur Lsg. und Schütteln derselben mit Ä. — genau so, wie das Oxyhämoglobin selbst, neben einer äth. Hämatinlg. eine wss.-alkoh. Lsg. von Globin; hierbei bilden sich ganz, wie beim Oxyhämoglobin, in geringer Menge noch andere unbekanntere Spaltungsprodd.

Das Verhältnis $\frac{\text{Eiweiß}}{\text{Farbstoff}}$ (Farbstoff, gewogen als Rückstand der äth. Hämatinlg., Eiweiß, bestimmt durch Fällung des Globins mit NH_3 in Ggw. von NH_4Cl) ist im Kathämoglobin (21,4) dasselbe, wie im Oxyhämoglobin (20,7); auch der N-Gehalt der beiden Körper ist der gleiche; bei der B. des Kathämoglobins aus Oxyhämoglobin wird also kein Eiweiß abgespalten. Dagegen wird dabei aus dem Molekül Fe abgelöst. Das Kathämoglobin enthält nämlich weniger (0,264%) Fe, als das Oxyhämoglobin (0,322%), u. auch das aus dem ersteren dargestellte Hämatin zeigt, obzwar es dieselben Absorptionsstreifen besitzt, wie das aus Oxyhämoglobin gewonnene Hämatin, einen niedrigeren (3,45%) Fe-Gehalt, als das letztere (4,25%). Das bei der B. des Kathämoglobins abgespaltene Fe läßt sich im Filtrate der Kathämoglobinfällung nach dem Veraschen desselben leicht nachweisen. Es handelt sich um eine organische Fe-Verb., welche ihrer leichten Löslichkeit in W. und ihrer Diffusionsfähigkeit halber noch nicht isoliert werden konnte. — Das für das Kathämoglobin aus Oxyhämoglobin Gesagte gilt vollinhaltlich auch für das aus Methämoglobin (s. oben) durch Schütteln mit dem gleichen Volum A., Chlf. oder Ä. gewonnene Kathämoglobin. — Das Kathämoglobin ist anzusehen als ein erstes Abbauprod. des Hämoglobins, welches aus letzterem durch Abspaltung einer in W. l., diffusibeln organischen Fe-Verb. entsteht. (Ztschr. physiol. Ch. 33. 293–309. 7/9. [6/7.] Utrecht. Physiol. Lab. d. Univ.) BURLAN.

M. Henze, *Zur Kenntnis des Hämocyansins*. Die Unterss. über den blauen, Cu-haltigen Blutfarbstoff von *Oktopus vulgaris*, das Hämocyanin, haben zum Teil widersprechende Ergebnisse gezeigt, hauptsächlich wohl deshalb, weil dieselben großenteils nicht an reinem und einheitlichem Material ausgeführt sind. Vf. hat

deshalb vor allem getrachtet, an einem chemischen Individuum zu arbeiten, was durch die Fähigkeit des Hämocyansins, nach dem Verf. von HOFMEISTER oder von HOPKINS u. PINKUS wohl ausgebildete Krystalle zu geben, ermöglicht wurde. Wird Oktopusblut bis zur eben noch verschwindenden Trübung mit $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ versetzt und dann in flachen Schalen der Verdunstung überlassen, so scheidet sich das Hämocyanin in doppelbrechenden, meistens zu Büscheln vereinigten mikroskopischen Nadelchen aus; ebenso bildet sich ein aus etwas größeren Prismen bestehender krystallinischer Nd. von Hämocyanin, wenn man Oktopusblut bis zur beginnenden Trübung mit $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ versetzt, die entstandene Trübung eben wieder in W. löst, dann durch Zusatz einiger Tropfen Essigsäure neuerdings einen geringen Nd. erzeugt und stehen läßt. Beim Umkrystallisieren bilden sich meist geringe amorphe Verunreinigungen. Die Krystalle lassen sich, wie die meisten anderen Eiweißkrystalle, als Pseudomorphosen (Erhitzen, Einw. von A.) fixieren. — Zur weiteren Unters. wurde die wss. Lsg. der Hämocyaninkrystalle gegen fließendes und destilliertes W. dialysiert, wobei höchstens eine ganz geringfügige Ausscheidung von Hämocyanin stattfindet, welches deshalb von HALLIBURTON mit Unrecht zu den Globulinen gerechnet wird.

Die dialysierte und mit Luft geschüttelte tiefblaue Lsg. des Hämocyansins (Oxyhämocyansins) reagiert neutral und koaguliert sowohl bei Abwesenheit, wie bei Ggw. von Salz bei $71-72^\circ$, nachdem bei $68-70^\circ$ bereits Opaleszenz eingetreten ist. Das Hämocyanin wird durch MgSO_4 gar nicht und durch $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ erst bei Vollsättigung und längerem Stehen vollständig ausgesalzen, was abermals gegen seine Globulinnatur spricht; es giebt sämtliche Eiweißrkk., die Biuretrk. ohne Kupfersalzzusatz schon bei bloßer Zugabe von Alkali, da es ja selbst Cu enthält. Schwermetallsalze (außer Bleiacetat) u. sehr verd. SS. erzeugen Ndd., geringer S-Überschuß löst dieselben wieder auf. Mittlere Zus. des Hämocyansins: C 53,66%, H 7,33%, N 16,09%, S 0,86%, Cu 0,38%, O 21,67%. — Das Hämocyanin soll nach einer Angabe von FRÉDERICQ (Arch. de zool. expér. 7. 535. 1878) bei der Spaltung mit HCl oder HNO_3 in einen Cu-freien Eiweißkörper u. ein krystallisiertes Cu-haltiges Prod. zerfallen, also eine analoge Zers. erfahren, wie das Hämoglobin. Vf. konnte diese Angabe nicht bestätigen. Bei Zusatz von mäÙig konz. HCl zu Hämocyaninlsg. entsteht ein weißer Nd. eines Cu-freien Acidalbumins; ein nativer, dem Globin entsprechender Eiweißkörper bildet sich auch bei Verwendung des Verf. von SCHULZ (Ztschr. physiol. Ch. 24. 449; C. 98. I. 895) nicht. In dem Filtrate des Nd. befindet sich das Cu nicht in organischer Bindung und nicht in krystallisierbarer Form. Das Hämocyanin enthält also das Cu nicht in fester Bindung, etwa wie das Hämoglobin sein Fe, sondern hat den Charakter eines Kupferalbuminats. — 100 ccm Oktopusblut enthalten 8,11—8,74 ccm im Vakuum bei 50° auspumpbares CO_2 u. 3,09—3,70 ccm O_2 . Da der Hämocyaningehalt des Oktopusblutes ca. 9% beträgt, so vermag demnach 1 g Hämocyanin ca. 0,4 ccm O_2 zu binden, was etwa $\frac{1}{4}$ des O_2 -Bindungsvermögens des Hämoglobins darstellt. (Ztschr. physiol. Ch. 33. 370—84. 7/9. [30/7.] Neapel. Physiol.-chem. Abteil. d. zoolog. Station.)

BURIAN.

Karl Rössler, *Über Skatolrot und ähnliche Harnfarbstoffe*. Bei der Indikanprobe im Harn, insbesondere nach OBERMEYER, sieht man häufig die über dem Chlf. stehende Fl. verschieden gefärbt. Es treten Farbennüancen von Braun bis Violett auf; der Farbstoff geht in Amylalkohol meistens mit brauner Farbe über. Dieselbe Farbe erhält man auch häufig beim Versetzen des Urins mit rauchender HCl und Ausschütteln mit Amylalkohol. Über die Natur dieses Farbstoffes sind in der Litteratur keine genauen Angaben zu finden. Außerdem finden sich Mitteilungen über das Vorkommen von roten und kirschroten Farbstoffen, jedoch sind die Charakteristica so verschieden angeführt, daß ein direkter Vergleich unmöglich ist. Es

ist nahe liegend, die Ursache dieser Divergenz der Angaben in der Empfindlichkeit dieser Farbstoffe zu suchen, deren Lösungsvermögen wesentlich geändert wird, je nach der Ggw. anderer Substanzen, wie sie ja bei den Extraktionsverf. in den Urin übergehen, oder je nachdem die Körper in mehr oder weniger trockenem Zustande extrahiert werden. Vf. hat auf Veranlassung von E. FREUND diesbezügliche Unterss. über die Natur dieser Farbstoffe angestellt; dabei handelte es sich zunächst um Indigrot, Urorosein und Skatolrot. Eine Reihe von Verss., die Farbstoffe zu isolieren, endeten damit, dafs dadurch eine sichere Charakterisierung nicht möglich war. Hierbei handelte es sich um Feststellung der Löslichkeit in den bekannten Lösungsmitteln. Als das verlässlichste Mittel, wenigstens zur Erkennung von Skatol, erschien immer noch der von HUPPERT angegebene Nachweis desselben durch Dest. mit Zinkstaub.

Eine Reihe von Verss. ergab ferner, dafs bei der Behandlung mit gleichen Volumteilen HCl weder Indigrot, noch Urorosein gebildet wird. Der Schlufs, dafs der entstandene Farbstoff Skatolrot sei, würde demnach nur auf einem negativen Ergebnisse fufsen. Auf Grund von Beobachtungen aber, die bei Verss. gewonnen wurden, bei denen die Menge des Farbstoffes durch Einfuhr von Skatol in den menschlichen Organismus vermehrt wurde, glaubt Vf. bestimmt annehmen zu dürfen, dafs der Farbstoff, welcher nach Behandlung mit rauchender HCl in den Amylalkohol-extrakt übergeht, als Skatolderivat anzusehen ist. Mit Rücksicht auf seine Lösungsverhältnisse ist es wohl sicher, dafs es sich dabei um Skatolrot handelt.

Für den Nachweis des Skatolrots im Harn ergibt sich als Vorschrift, etwa 10 ccm frischen Urin mit dem gleichen Volum rauchender HCl zu versetzen und nach ca. 5 Minuten langer Einwirkung mit 5 ccm Amylalkohol auszuschütteln. Tritt hierbei keine braunrote, sondern eine Mischfarbe mit Blaufärbung ein, oder ist der Harn bereits zersetzt, so fällt man zunächst mit einer kleinen Menge, etwa dem 10. Teil Bleizucker, filtriert, mischt das Filtrat mit dem gleichen Volum rauchender HCl, extrahiert mit Chlf., um Indigblau und Indigrot zu entziehen, und schüttelt die darüber stehende Fl. mit Amylalkohol aus. In diesen geht das Skatolrot über. (Centr.-Bl. f. inn. Med. 22. 847—55. 31/8. Wien. Pathol.-chem. Lab. d. Rudolfstiftung.)

PROSKAUER.

C. Hödlmoser, *Enthalten gewisse Organe des Körpers physiologischerweise Arsen?*

Bekanntlich behauptet GAUTIER, mittels eines von ihm angegebenen Verf. (C. r. d. l'Acad. des sciences 129. 936; C. 1900. I. 225) in den verschiedensten tierischen u. menschlichen Organen, besonders in Schilddrüse, Gehirn, Thymus und Haut As aufgefunden und quantitativ bestimmt zu haben (C. r. d. l'Acad. des sciences 129. 929; C. 1900. I. 210); da bei der Verdauung der Schilddrüse mit Pepsin-HCl das As im Nucleinrückstand verblieb, nahm GAUTIER die Existenz von „Arsennucleinen“ an; auch im Menstrualblut will GAUTIER As entdeckt haben (C. r. d. l'Acad. des sciences 130. 284; C. 1900. I. 657). Vf. hat diese Angaben nachgeprüft, und zwar teils unter Anwendung der Methode von GAUTIER, teils unter Benutzung des Verf. von E. LUDWIG und ZILLNER. Nach GAUTIER's Methode untersuchte er in 18 Fällen Schilddrüse und Leber menschlicher Individuen, die den verschiedensten Krankheiten erlegen waren: das Resultat war stets ein negatives. Die Methode, welche an mit bekannten As₂O₃-Mengen versetzter menschlicher Leber geprüft wurde, erwies sich — wenigstens für den qualitativen Nachweis — als brauchbar. — Nach dem Verf. von LUDWIG und ZILLNER, welches er dem GAUTIER'schen vorzieht, hat Vf. Schilddrüse und Leber von 15 an verschiedenen Krankheiten gestorbenen Individuen untersucht — gleichfalls mit negativem Ergebnisse. Dies negative Ergebnis hat um so mehr Gewicht, als das Verf. von LUDWIG und ZILLNER, wie Vf. an einem Beispiele zeigt, äufserst empfindlich ist. — Auch in dem Nucleinrückstand, der bei der peptischen Verdauung von Schweine- oder Hammelschilddrüse erhalten wurde, konnte

Vf. kein As nachweisen. Worauf dieser große Unterschied zwischen den Resultaten GAUTIER's u. jenen des Vf's beruht, entzieht sich vorläufig der Beurteilung. (Ztschr. physiol. Ch. 33. 329—44. 7/9. [10/7.] Wien. III. med. Klinik.) BURIAN.

D. Lawrow, *Zur Kenntnis des Chemismus der peptischen und tryptischen Verdauung der Eiweißkörper*. I. Mitteilung. Vf. hat (Ztschr. physiol. Ch. 26. 513; C. 99. I. 696) gezeigt, daß die peptische Verdauung bei langer Dauer bis zur B. krystallisierter Prodd. fortschreiten kann. In Fortsetzung dieser Unters. hat Vf. jetzt zerkleinerte Schweinemägen mit 0,5% HCl unter Zusatz von Chlf. u. Thymol einer 2 Monate währenden Selbstverdauung unterworfen. Die filtrierte Verdauungslsg. wurde dann neutralisiert, von einem unbedeutenden Nd. filtriert und bis zur beginnenden Krystallisation eingedampft; beim Stehen verwandelte sie sich in einen Krystallbrei, der noch einmal in ähnlicher Weise umkrystallisiert wurde. Die spontan krystallisierenden Prodd. betragen ca. 40% der gesamten in der Verdauungsf. vorhandenen organischen Substanz.

1. Untersuchung der krystallisierten Rohprodukte. Die mittels Tierkohle entfärbte Lsg. der krystallisierten Prodd. schied, bei 60—70° zur beginnenden Krystallisation eingedampft, beim Stehen einen krystallinischen Nd. (A) ab. Die Mutterlauge desselben wurde mit Phosphorwolframsäure u. H_2SO_4 gefällt, und der Phosphorwolframnd. mit dem sub 2. erwähnten Phosphorwolframnd. vereinigt. Das Filtrat des Phosphorwolframnd. wurde nach Beseitigung der Phosphorwolframsäure successive abgedampft u. lieferte hierbei vier weitere Krystallisationen (B, C, D, E). Die Mutterlauge (N) des letzten Krystallnd. (E) verwandelte sich, zum Sirup eingeeengt, zum Teil in eine schmierige krystallinische M. — Die Krystallndd. (A—E) wurden vereinigt zweimal aus W. umkrystallisiert; es resultierte eine Substanz, deren Zus. ungefähr auf ein molekulares Gemenge von *Leucin* u. *Aminovaleriansäure* stimmte. Beim weiteren Umkrystallisieren änderte das Gemenge seine Zus. nicht. Aus dem Gemenge liefs sich Leucinkupfer in reinem Zustande darstellen; ebenso wurde aus der beim Umkrystallisieren der Ndd. (A—E) erhaltenen Mutterlauge ziemlich reines Leucin gewonnen. — Die Mutterlauge (N) lieferte noch eine weitere Menge Leucinkupfer. Das Filtrat von dem letzteren wurde mit dem gleichen Volum 95%ig. A. gemischt und mit einer 45% A. enthaltenden Bleiessiglsg. versetzt. Aus dem krystallinischen Bleind. wurde durch Zers. mit H_2S und Digestion der erhaltenen Fl. mit Kupfercarbonat *asparaginsäures Cu* gewonnen. — Es ist bemerkenswert, daß unter den krystallisierten Prodd. kein Tyrosin vorhanden war; keine der Krystallfraktionen gab MILLON's Reaktion.

2. Unters. des Filtrates der krystallisierten Prodd. Das Filtrat der krystallisierten Prodd. wurde mit Phosphorwolframsäure + H_2SO_4 gefällt und die durch Behandeln des Nd. mit Barytw. und CO_2 erhaltene Lsg. mit der Lsg. jener Stoffe vereinigt, welche durch Phosphorwolframsäurefällung aus den krystallisierten Rohprodd. (s. oben sub 1.) abgeschieden worden waren. Die Fl. gab nur ziemlich schwache Biuretrk.; die Eiweißkörper waren also bei der Selbstverdauung der Mägen bis auf geringe Reste gänzlich zersetzt worden. Die Fl. wurde zunächst durch $AgNO_3$ in schwach salpetersaurer Lsg. von Xanthinbasen befreit und dann nach KOSSEL's Verf. auf Arginin u. Histidin verarbeitet. Mit $AgNO_3$ + Barytw. entstand zwar ein Nd., doch konnte aus demselben weder Arginin, noch Histidin erhalten werden. Da deshalb die Vermutung nahe lag, daß die Hexonbasen weiter zers. worden seien, so wurde im Filtrate des mit $AgNO_3$ + Barytw. entstandenen Nd. nicht nur Lysin, sondern auch Putrescin und Kadaverin gesucht. Thatsächlich gab die Fl. nacheinander mit einer alkoh. Pikrinsäurelsg. und (nach dem Verjagen des A.) mit einer w. gesättigten wss. Pikrinsäurelsg. zwei einander sehr ähnliche Ndd., welche nach gemeinsamem, viermaligem Umkrystallisieren die Zus. von *Tetramethylen-*

diaminpicrat zeigten; aus dem letzteren wurde auch das Dichlorid des Tetramethyldiamins dargestellt. Das Filtrat von dem Tetramethyldiaminpicrat gab nach dem Einengen mit noch mehr wss. Pikrinsäurelsg. abermals einen krystallinischen Nd., der in h. W. leichter l. war, als das erste Pikrat, und aus dem das Dichlorid des *Pentamethyldiamins* gewonnen wurde. Da somit bei der Selbstverdauung der Schweinemägen keine Hexonbasen, hingegen Putrescin und Kadaverin entstanden, welche ja auch durch Fäulnis der Hexonbasen gebildet werden, beabsichtigt Vf. weiters, die Einw. des Pepsins auf die Hexonbasen zu untersuchen. (Ztschr. physiol. Ch. 33. 312—28. 7/9. [9/7.] Petersburg. Chem. Abteil. des Inst. für exper. Medizin.)

BURIAN.

E. Rost, *Über den Einfluss des Natronsalpeters auf den Stoffwechsel des Hundes.*

Im Hinblick auf die Verwendung des Salpeters zu Pökelzwecken und auf mehrfache Vergiftungen bei Menschen und Haustieren hat Vf. den Einfluss des NaNO_3 auf die Ernährung festzustellen gesucht. Weder kleine, noch große Mengen NaNO_3 hatten einen Einfluss auf die Fresslust, das Wohlbefinden, die Kotentleerungen und das Körpergewicht der Tiere erkennen lassen. Kleine Gaben, die keine Diurese erzeugen, beeinflussen den Stoffwechsel nicht. Bei größeren Gaben Salpeter, die eine lebhaftere Diurese hervorrufen, liefs sich bei geeigneter Versuchsanordnung (Darreichung von W.) eine direkte Wirkung auf den Stoffwechsel, bestehend in einer N-Sparung, nachweisen. Wurde dem Tiere dagegen mit der Nahrung nicht genügend W. zur Ausscheidung des Salpeters gegeben, so war die Salpeterwirkung durch die Salzwirkung (Wasserentziehung) verdeckt, die in einer Steigerung des Eiweisszerfalls bestand. Diese ist in Wirklichkeit größer, als der Vers. ergeben hatte; sie wird durch die eigentliche Salpeterwirkung herabgedrückt. Der Satz, dass eine Diurese infolge von vermehrter Wasserzufuhr bei sonst gleichbleibenden Bedingungen den Eiweissumsatz nicht ändert, wohl aber, wenn der Körper vorher entwässert worden war, gilt auch, wenn gleichzeitig Salpeter gegeben oder die Wasserverarmung durch Salpeter erzielt wird.

Vergleicht man den Salpeter in seiner Wirkung mit anderen Salzen, so sieht man, dass es für die Beeinflussung des Stoffwechsels allein auf die absolute Steigerung der Harnmenge nicht ankommt, sondern darauf, ob mit der Diurese eine Wasserentziehung eintritt. Unter den verschiedenen Natriumsalzen (Acetat, Sulfat, Phosphat) bewirkte nur das Carbonat gesteigerten Eiweisszerfall; es ruft auch allein eine gleichzeitige Wasserentziehung hervor. (Arbb. Kais. Ges.-A. 18. 78—99. Berlin.)

PROSKAUER.

Pharmazeutische Chemie.

Paul Schwarz, *Über Asterollösungen.* Die Herst. 0,4—2%ig. Asterollsgg. gelingt leicht durch Übergießen von Asterol mit h. W., bezw. durch Kochen von Asterol mit W. und Filtrieren der Lsg. Konzentrierte Lsgg., etwa 8%ige, stellt man in der Weise dar, dass man 8 g Asterol und 6 g Borsäure mit 70 g W. zum Sieden erhitzt, 25 g 20%ig. NH_3 hinzufügt, sofort die Flamme entfernt, nach dem Erkalten auf 100 ccm auffüllt und filtriert. Die Lsg. ist lange Zeit haltbar, wenn sie vor Licht geschützt aufbewahrt wird. — Der Asterolgehalt einer Lsg., die frisch bereitet 1,0536 g $\text{HgO} = 7,399$ g Asterol pro 100 ccm betrug, hatte nach vierwöchentlichem Stehen im Licht pro 100 ccm um 0,572 g abgenommen, während die gleiche Lsg. nach dreiwöchentlichem Stehen im Dunkeln nur 0,058 g verloren hatte. (Pharm. Centr.-H. 42. 527—28. 29/8. Basel. Analyt. Lab. d. Chem. Fabr. F. HOFFMANN-LA ROCHE & Co.)

DÜSTERBEHN.

Neue Arzneimittel und pharmazeutische Spezialitäten. *Anonacein* ist ein von

DE ROCHEBRUNE aus den Früchten von *Xylopiæ aethiopicæ*, dem sog. äthiopischen Pfeffer isoliertes, in langen, feinen Prismen krystallisierendes Alkaloid. Nach den Unterss. DE ROCHEBRUNE's enthalten die Früchte und Samen des zur Familie der Anonaceæ gehörenden Baumes aufser diesem Alkaloid ein zimmtähnlich riechendes, äther. Öl und ein Harz. — Drei neue Cinchoninsalze sind von TAROZZI durch Umsetzung von Cinchoninbisulfat mit dem Ba-Salz der entsprechenden S. dargestellt worden, und zwar das *Cinchoninsulfophenolat*, weislich-rötliche Krystalle, das *Cinchoninsulfokreosotat*, amorph, koaguliert Milcheiweiss nicht, giebt mit NH_3 einen in Ä. unl. Nd. und das *sauere Cinchoninchlorhydrat*, prismatische, in A. ll. Nadeln. Alle drei sind gute Desinfektionsmittel u. stärkere Febrifuga, als das freie Cinchonin. — *Guajakolsulfosaures Triphenylguanidin* ist ein von GOLDSCHMIDT durch Umsetzung des guajakolsulfosauren Ba mit Triphenylguanidinsulfat dargestelltes lokales Anästhetikum, F. 50° , l. in A. und Ä. — *Salochinin*, der Chininester der Salicylsäure, $\text{OH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COO} \cdot \text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{O}$, F. 130° , unl. in W., ll. in A. u. Äther und *Rheumatin*, das salicylsaure Salicylchinin, $\text{OH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COO} \cdot \text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COOH}$, weisse Nadeln, F. 179° , swl. in W., werden neuerdings von den Vereinigten Chininfabriken, ZIMMER & Co., in Frankfurt a. M. in den Handel gebracht. Beide Verbb. sind geschmacklos; erstere ist ein spezifisches Fiebermittel, letztere ein vorzügliches Antirheumatikum. Von den dem Euchinin analogen Estern des Chinins sind einige, wie das *Acetylchinin*, $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2 \cdot \text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{O}$, weisse Nadeln, F. 108° u. das *Succinylchinin*, $\text{C}_2\text{H}_3(\text{COO} \cdot \text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{O})_2$, grofse Nadeln, F. 97° , ll. in A. u. Ä., ihres unangenehmen Geschmackes wegen nicht verwendbar, andere, wie das *Benzoylchinin*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO} \cdot \text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{O}$, F. 139° und das *Phosphorylchinin*, $\text{PO}(\text{O} \cdot \text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{O})_3$, F. 260° , swl. in W. und A., besitzen eine zu geringe Chininwirkung. Wieder andere sind zwar absolut geschmacklos und ungiftig, aber auch, wie das *Chlorcarbonylchinin*, $\text{Cl} \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{O}$, weisse Krystalle, F. 187° , unl. in W. und das *Dichinincarbonat*, $\text{CO}(\text{O} \cdot \text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{O})_2$, weisse Krystalle, F. 186° , unl. in W., ll. in A., völlig wirkungslos. Andere Ester wieder, die sich in ihrer Wirkung dem Euchinin nähern, sind, wie das *Anisylchinin*, $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COO} \cdot \text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{O}$, F. $87-88^\circ$, unl. in W., ll. in A., das *Cinnamylchinin*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH} : \text{CH} \cdot \text{COO} \cdot \text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{O}$, Nadeln, F. 111° , swl. in W., ll. in A. und Ä. und der *Chininkohlensäurebenzylester*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{O}$, feine, weisse Nadeln, F. 110° , ll. in A., wegen ihrer kostspieligen Darstellungsweise nicht verwendbar. (Pharm. Ztg. 46. 693-94. 31/8.) DÜSTERBEHN.

Neue Arzneimittel und pharmazeutische Spezialitäten. Ein wasserl. *Desinfektionsmittel* wird nach dem engl. Patent Nr. 7616 von R. GROPLER (Chem.-Ztg. 25. 734) durch Zusammenmischen und darauffolgendes Erhitzen von Formaldehyd und Seife erhalten; es ist eine geruchlose Fl. ohne nachtheilige Wirkung auf die Haut. — *Phenacylphenacetin* ist ein ungiftiges Phenacetinderivat, dargestellt aus Phenacetinatrium und Bromacetophenon in Ggw. von Xylol, F. 87° , unl. in W., l. in A. und Glycerin. (Pharm. Ztg. 46. 706. 4/9.) DÜSTERBEHN.

Mineralogische und geologische Chemie.

H. H. Robinson, *Über Oktaedrit und Brookit von Brindletown, Nordcarolina*. Die Mineralien fanden sich in Goldlagerstätten, stammen aus zerstörten Schiefnern und sind begleitet von Zirkon, Monazit, Xenotim, Samarskit, Fergusonit und vielen anderen. Der *Oktaedrit* ist in kleinen Krystallen farblos, in gröfseren tief schwarzblau mit Metall- bis Diamantglanz. Die Färbung rührt von einem dunklen Pigment her. Die Krystalle sind nach dem basalen Pinakoid tafelförmig und weisen auf: $\{001\}$, $\{101\}$, $\{103\}$, $\{107\}$, $\{301\}$, $\{5 \cdot 0 \cdot 19\}$, $\{902\}$, $\{111\}$, $\{117\}$, $\{1 \cdot 1 \cdot 28\}$, $\{1 \cdot 1 \cdot 40\}$. — Der

Brookit besitzt auffallenderweise prismatischen Habitus durch das Vorherrschen der Pyramide {322}. Neu sind die Pyramiden {5.4.10}, {324} und {146}, sowie das Doma {101}. Wegen der dunkel rotbraunen Farbe war die optische Unters. unmöglich. (Am. J. Science, SILLIMAN [4] 12. 180—84. Sheffield Laboratory. Yale University.)
 ETZOLD.

S. L. Penfield und W. E. Ford, *Über Calaverit*. Die von fünf verschiedenen Minen der Cripple Creekregion stammenden Krystalle ergaben, daß der Calaverit dem monoklinen System angehört (nicht dem triklinen, wie HILLEBRAND vermutet hatte). Sie besitzen prismatischen, dem des Epidots gleichenden Habitus und sind in der Längsrichtung gestreift. Die Konstanten 1,6313 : 1 : 1,1449, $ac = 89^\circ 47\frac{1}{3}'$ ähneln denen des Sylanits sehr (1,6339 : 1 : 1,1265, $ac = 89^\circ 35'$). Außer durch die Formen, welche bei dem Calaverit im allgemeinen sehr komplizierte Symbole zu besitzen scheinen, unterscheidet sich dieser vom Sylanit dadurch, daß ihm die klinopinakoidale Spaltbarkeit fehlt. Chemisch ist der Sylanit etwa $AuAgTe_3$, doch sind statt der hierfür erforderlichen 13,4% Ag gewöhnlich weniger als 12% vorhanden. Der Calaverit auf der anderen Seite ist annähernd $AuTe_3$, doch enthält er stets auch Ag, und zwar bis zu 3,5%. So können die beiden Mineralien chemisch durch die Reichlichkeit des Nd. mit HCl in der saalpetersauren Lsg. auseinandergelassen werden. Zus. des Calaverits: 1. Material von der Monumentmine, 2. von unbekanntem Fundort:

	Au	Ag	Te	Gangmasse	D.
1.	40,99	1,74	57,25	0,02	9,328
2.	42,77	0,40	56,75	0,08	9,338.

Entgegen der Angabe GENTH's, der Calaverit habe bronzegelbe Farbe, wurde derselbe silberweiß bis grau befunden. Übrigens verdient erwähnt zu werden, daß die Goldausbeute der Cripple Creekregion des Jahres 1900 in Höhe von 877,972 Unzen fast ganz aus dem Calaverit, also aus einem Tellurid, gewonnen wurde; freies Gold findet sich dort nur wenig und nur nahe der Oberfläche in den Adern. (Am. J. Science, SILLIMAN [4] 12. 225—46. Sheffield Laboratory of Mineralogy. Yale University.)
 ETZOLD.

J. Joly, *Über die Ausscheidungsfolge der Silikate in vulkanischen Gesteinen*. Es wird vermutet, daß die Zeit, welche krystalline Silikate gebrauchen, um zu schmelzen, der Stabilität dieser krystallinen Aggregate in hohen Temperaturen entspricht. Wenn das richtig ist, so werden sich die Stabilitätsverhältnisse der Silikate untereinander mit der Temperatur ändern; so wird in einem hoch temperierten Magma der Leucit vor dem Augit krystallisieren, bei niedrigerer Temperatur wird das Umgekehrte der Fall sein, u. bei mittleren Temperaturen werden sich Durchwachsungen (pegmatitische Entw.) bilden. Quarz dürfte bei hoher, die meisten Eisenmagnesiumsilikate bei niedriger Temperatur idiomorph sich abscheiden. Resorption, Übergangsformen, Korrosion u. ähnliche Erscheinungen magmatischer Instabilität werden dem Wechsel der Stabilitätsverhältnisse der Silikate bei sinkender Temperatur zugeschrieben. (Rep. British Ass. 1900. 730; Geolog. Centralblatt 1. 545. Ref. C. V. C.)
 ETZOLD.

L. Colomba, *Absatz einer Kieselsäurefumarole auf Lipari*. In der Fossa delle Rocche erheben sich zahlreiche hohle Kegel, von denen einer genauer untersucht wurde. Derselbe hatte an der Basis 1 m Durchmesser, war ebenso hoch und hatte oben eine 50 cm weite Öffnung. Er war aus Obsidian- und Bimssteinbruchstücken aufgebaut, die durch eine weißliche M. zusammengekittet waren. Die innere Kegelwandung war ebenfalls durch eine weißliche, bröckelige, stellenweise porzellanähnliche u. mit Schwefel vermischte Substanz ausgekleidet. Die gesamte weiße M.,

die auch Stalaktiten bildete, erwies sich als Kieselsäure, u. zwar nach der optischen Unters. als Opal u. Chalcedon; sie war imprägniert mit W., Natriumchlorid, Magnesiumsulfat, Flusssäure und, wie Vf. annimmt, auch mit Kieselfluorwasserstoffsäure. Die Obsidianfragmente sind unter Verlust des größten Teils der Basen in der Regel mehr oder minder stark umgewandelt, ein Vorgang, der sich vollzogen haben muß, als der Kegel vulkanischen Exhalationen diente. Vf. hält alle Erscheinungen für leicht erklärlich unter der Annahme, daß durch die Kegel Fluorsilicium und W. ausgehaucht wurde. (Boll. Soc. geol. it. **19**. 521—34; Geolog. Centralblatt **1**. 566 bis 567. Ref. AICHINO.) ETZOLD.

C. Engler u. E. Albrecht, *Über die Petroleum einschlüsse im Muschelkalk von Roth-Malsch in Baden*. Im Lias α rechts der Eisenbahn Karlsruhe-Heidelberg sind Hohlräume in Gryphäen und Ammoniten nicht selten mit braunem bis hellem Öl erfüllt. Die Vff. stellten fest, daß dasselbe fast genau so zusammengesetzt ist, wie das Erdöl von Baku (ca. 87% C und ca. 13% H) und mit letzterem auch in allen sonstigen Eigenschaften übereinstimmt. Hinsichtlich der Entstehung darf nicht angenommen werden, daß das Öl von dem Tier herrühre, dem der überlieferte Schalenrest angehört, sondern vielmehr, daß es durch Druck aus dem umgebenden bituminösen Sandstein in die zwischen den Schalen offen gebliebenen Hohlräume gelangt ist. (Z. f. angew. Ch. **1901**. 913—16. Karlsruhe.) ETZOLD.

Analytische Chemie.

A. Kufferath, *Über den Gebrauch einiger Indikatoren bei künstlicher Beleuchtung*. Vf. kommt auf Grund mitgeteilter Verss. zu der Ansicht, daß Acetylenlicht bei denjenigen Indikatoren Empfehlung verdient, welche zwischen zweierlei Farben umschlagen, also Methylorange, Cochenille, Corallin, Alizarin grün B und Resazurin, daß hingegen die Wahl der Lichtquelle, ob Acetylen, Auerlicht oder elektrisches Glühlicht, von untergeordneter Bedeutung ist, wenn der Umschlag in anderer Weise erfolgt, wie bei p-Nitrophenol und Luteol von farblos zu hellgelb und bei Fluorescein von hellgelb zu gelbgrüner Fluoreszenz. (Z. f. angew. Ch. **14**. 916 bis 918. 10/9. Chem. Inst. d. Landwirtsch. Akad. Bonn-Poppelsdorf.) WOY.

Ferdinand Jean, *Bestimmung des Schwefels in Ölen*. Die sogen. gefrorenen Öle verdanken ihre Eigenschaften wechselnden Mengen Schwefel, welche ihnen durch ein geheim gehaltenes Verf. einverleibt werden. Zur Bestimmung des Schwefels erhitzt Vf. 5 g Öl in einem emaillierten Eisentiegel auf 150°, verseift mit 4 ccm NaOH von 36° Bé. und 2 ccm A., bringt unter Umrühren mit einem Spatel zur Trockne, löst die Seife in w. W., fällt sie mit einem Überschuss NaCl, filtriert u. wäscht die Seife mit Salzw. aus. Im Filtrat titriert man das gebildete Schwefelnatrium nach Zugabe von Sodaw. und Stärkelsg. mit $\frac{1}{10}$ n. Jod. 1 ccm = 0,0016 g S. Vf. fand in derartigen Ölen 0,58—0,70% S, während natürliches Colzaöl 0,031%, Rapsöl 0,044% S hatte. (Ann. Chim. anal. appl. **6**. 321. 15/9.) WOY.

J. Cavalier, *Acidimetrie der Phosphorsäure durch Barytwasser*. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **25**. 796—99. 5/9. — C. **1901**. II. 146.) HESSE.

Charles Lepierre, *Prioritätsreklamation bezüglich der Bestimmung der Phosphate in Trinkwässern*. Die von A. G. WOODMAN u. L. L. CAYVAN (Journ. Americ. Chem. Soc. **23**. 96; C. **1901**. I. 1015) angegebene Methode ist mit dem vom Vf. früher (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **15**. 1213; C. **97**. I. 126) beschriebenen Verf. im Prinzip identisch. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **25**. 800. 5/9. Coimbra. Mikrobiologisches Lab. d. Univ.) HESSE.

Anton Seyda, Vereinfachung der Methode der Phosphorsäurebestimmung als Phosphorsäuremolybdänsäureanhydrid nach Meineke-Woy. Studien über die Reinfällung von Ammoniumphosphormolybdat mit citronensäurehaltiger Molybdänlösung. Umwandlung der Molybdänmagnesiamethode in ein reines Molybdänverfahren unter Anwendung der Molybdänsolution nach Wagner-Stutzer. Der Begründer der Methode der Phosphorsäurebestimmung als Phosphorsäuremolybdänsäureanhydrid ist MEINEKE (Chem.-Ztg. 20. 110; C. 96. I. 667). Die Methode ist dann von Woy (Chem.-Ztg. 21. 441; C. 97. II. 66) bedeutend modifiziert worden. Beide nehmen für ihre Ndd. die völlige Abwesenheit von freier Molybdänsäure in Anspruch, Woy hat jedoch bereits bemerkt, daß der erst erhaltene Nd. etwas zu hoch ausfällt und deshalb eine doppelte Fällung, d. h. Auflösen des erst erhaltenen u. filtrierten Nd. in NH_3 und Wiederausscheidung durch HNO_3 vorgeschrieben. Er glaubt, daß die Erhöhung durch ein Mitfallen von Alkali bedingt ist. Vf. weist nach, daß lediglich Molybdänsäure mitgerissen wird, welche sich aber mkr. im Nd. nicht auffinden läßt. Die Hauptgefahr für das Niederreißen von MoO_3 liegt in dem Entstehungsmoment des Ammonphosphormolybdatnd. und ist dann von der Höhe der Temperatur abhängig, namentlich aber über 60° hinaus gegeben. Ist dagegen die Fällung in der Kälte erfolgt, so kann der Nd. ohne Gefahr mit der Molybdänlsg. erhitzt, wie auch lange Zeit k. stehen gelassen werden. Ein Zusatz von Citronensäure zur Molybdänlsg. beugt weiterhin einem Mitfallen von MoO_3 in der Kälte vor, nicht aber bei Temperaturen über 60° . Rührt man kalt aus, so ist der Nd. nicht so leicht filtrierbar, wie in der Wärme erzeugt, wird aber dann durch Erwärmen bedeutend leichter filtrierbar, als vorher.

Vf. studiert nunmehr den Gang der Phosphorsäurefällung mit einer 1% Citronensäure enthaltenden Molybdänlsg. von 4% Ammonmolybdat und 10% Ammonnitratgehalt an der WAGNER'schen Citronensäurelösung eines Thomasmehls, sowie am schwefelsauren Aufschluß desselben Materials, hierbei besonders die k. Ausrührung im Auge behaltend. Er bestätigt im allgemeinen die Richtigkeit der Vorschrift, wie sie HANAMANN (Chem.-Ztg. 19. 553; C. 95. I. 1037) u. NEUMANN (Z. anal. Ch. 37. 303; C. 98. II. 303) für das Ausrührungsverfahren angegeben haben, kann es aber nach seinen Erfahrungen bei eisenreichen Phosphaten nicht als eine Methode empfehlen, welche zur Zeit unter allen Umständen ein richtiges Resultat garantiert, u. kommt zu der Erkenntnis, daß das Ausrührverf. zu einer für die Praxis geeigneten generellen Methode sich nicht gut werde ausbilden lassen.

Vf. kombiniert das Verf. MEINEKE-WOY mit der WAGNER'schen Fällungsweise der Phosphorsäure. Als Fällungsmittel dient die Molybdänlösung nach WAGNER-STUTZER. 150 g gepulvertes Ammonmolybdat werden in 600 ccm W. w. gel., zu der abgekühlten Lsg. 1 l Salpetersäure, D. 1,19, zugegeben, in der klaren Mischung 400 g Ammonnitrat in Substanz portionsweise gel., bei 15°C . auf 2 l aufgefüllt und nach mehreren Tagen filtriert. In je 1 l dieser Lsg. werden 10 g Citronensäure gel. und nach 24 Stdn. filtriert. 25 ccm der wie üblich gewonnenen Phosphatlsg. werden in einem niedrigen, breiten Becherglas mit 100 ccm dieser letzten Lsg. versetzt und auf ein sd. Wasserbad gesetzt. Wenn der Nd. sich nach 20—30 Minuten klar abgesetzt hat, wird durch ein Papierfilter filtriert, nach HUNDESHAGEN (Z. anal. Ch. 28. 141) mit h. Waschl. von 5% Ammonnitrat + 1% Salpetersäure ausgewaschen, die Hauptm. des Nd. mit einer Fl. von 0,1% Ammonmolybdat und 10% Ammonnitratgehalt in das Becherglas zurückgespritzt, dann das Filter mit 10 ccm 8% ig. NH_3 begossen und das Filter dreimal mit obiger verd. Molybdänlsg. nachgewaschen. Die ammoniakal. Lsg. wird auf einem Drahtnetze bis zum Aufwallen erhitzt, durch 20 ccm h. 25% ig. HNO_3 gefällt, die Mischung einige Male umgeschwenkt, absetzen gelassen, durch einen Porzellangoochtiegel filtriert, mit h. Waschl. nachgewaschen, die emporkriechenden Anteile durch A. heruntergespült und in einem Nickeltiegel

geglüht, bis das Glühprod. durch die ganze M. hindurch von gleichmäßiger krystallinischer Beschaffenheit u. schwarzer Farbe ist. Zur Verbesserung des Glühens stülpt Vf. bei sonst gleicher Anordnung der Tiegel, wie WOY sie angiebt, eine Esse über den Nickeltiegel. Die so erhaltenen P_2O_5 -Prozente stimmen mit den nach WOY's Originalvorschrift, also mit doppelter Fällung erhaltenen, aufs Hundertstelprozent überein.

Von Einzelheiten ist zu erwähnen, dafs A. auf den gelben Phosphorsäuremolybdänd. entgegen der Mitteilung von NEUMANN eine lösende Wirkung nicht ausübt. Löst man den nach WOY's Vorschrift erhaltenen gelben Nd. in NH_3 u. fällt nach Zugabe von 1 ccm 3%iger Molybdänsäurelsg. durch HNO_3 , so genügt diese zugesetzte und die mitgerissene Molybdänmenge zur abermaligen völligen Abscheidung der Phosphorsäure als Molybdät. Löst man diesen Nd. wieder in NH_3 , so reicht dann 1 ccm MoO_3 -Lsg. nicht mehr aus. Das Lösen u. Füllen läfst sich aber beliebig oft mit völliger Ausfällung der Phosphorsäure wiederholen, wenn man als Spüfl. bei der Wiederaufslg. Vf.'s verd. Molybdänlsg. (0,1% Ammonmolybdät + 10% Ammonnitrat) benutzt. (Chem.-Ztg. 25. 759—68. 7/9.)
Woy.

Ch. A. Peters, *Bestimmung von Calcium, Strontium und Barium als Oxalate*. Vf. gelangt zu folgenden Ergebnissen: Bei der Bestimmung des Calciums durch Titrieren des Oxalats mit Permanganat werden die Resultate genau, wenn HCl (mit einem Mangansalz) als Lösungsmittel benutzt wird. Strontiumsalze können durch Ammoniumoxalat mit für die Praxis hinreichender Genauigkeit gefällt werden, wenn die Lsg. $\frac{1}{6}$ ihres Volums an 85%igem A. enthält, u. mit ziemlicher Vollständigkeit aus wss. Lsgg., wenn die Verdünnung 250 ccm nicht übersteigt. Strontiumoxalat kann mit Permanganat titriert werden, wenn die Oxalsäure entweder mit Schwefelsäure oder mit Salzsäure (mit einem Mangansalz) frei gemacht wird. Bariumsalze können mit befriedigender Genauigkeit durch Ammoniumoxalat in einer zu einem Drittel aus 85%igem A. bestehenden Lsg. gefällt werden, u. das entstandene Bariumoxalat kann nach Hinzufügung eines Mangansalzes mit Salzsäure gel. und mit Permanganat titriert werden. Die Strontium- und Bariumoxalate können auch durch Glühen in die Carbonate übergeführt und als solche gewogen werden. (Am. J. Science, SILLIMAN [4] 12. 216—24. Kent Chemical Laboratory. Yale University.)
ETZOLD.

A. Marquardt, *Über die Bestimmung des metallischen Eisens im Ferrum reductum*. Für diese Bestimmung weichen die Vorschriften sowohl in den einzelnen Ausgaben des deutschen Arzneibuches, wie den ausländischen Pharmakopöen sehr ab und geben unter sich keine guten Übereinstimmungen. Das D. A. N. IV. hat die Methode von E. SCHMIDT angenommen. Vf. bestätigte schon früher die Angabe von PECK (British Pharm. Conference 1899), dafs diese Methode nur dann richtige Resultate liefert, wenn man statt der vorgeschriebenen 10 ccm nur 1 ccm W. pro 0,4 g Substanz nimmt. MERCK läfst in seinem Jahresbericht 1900, S. 29, statt 10 ccm KJ-Lsg. eine Lsg. von 1 g KJ in 4 ccm W. nehmen. In dieser Form ist die Methode nach Vf.'s Erfahrung brauchbar und liefert bei Parallelverss., sowie bei der Kontrolle mit der Methode WOLFRUM durch Messung des entwickelten Wasserstoffs übereinstimmende Resultate. (Chem.-Ztg. 25. 743—44. 4/9. Lab. d. Deutschen Gold- u. Silberscheideanstalt.)
Woy.

Gilbert T. Morgan, *Zur Reduktion von Eisenoxydsalzen*. Zink ist durchaus kein ideales Reduktionsmittel für Eisenoxydsalze. SCHEIDING hat (Z. f. angew. Ch. 1895. 79;—C. 95. I. 622) einige der zur sicheren Reduktion nötigen Vorsichtsmafsregeln behandelt. Die Reduktion in der Kälte ist sicherer, als die in der Wärme, dafür aber sehr viel zeitraubender. Sehr schnell und schon in 10 Minuten voll-

ständig gelingt die Reduktion, wenn man eine Zinkkupferlegierung verwendet, die man sich darstellt, indem man 8 g granuliertes Zink 2—3 Minuten in 200 ccm einer 10%ig. Kupfersulfatlsg. einbringt. Die reduzierte Eisenslg. ist zu dekantieren und möglichst schnell abzufiltrieren. Nach FRESSENIUS soll man die gesamte in Anwendung gekommene Zinkmenge lösen, weil sonst nach einer Mitteilung von MITSCHERLICH (J. pr. Chem. 86. 3) Eisen auf dem Zink niedergeschlagen bleibt Vf. bezweifelt die Richtigkeit dieser Beobachtung. Bei Verwendung obiger Zinkkupferlegierung machen sich in Eisenlegierungen bekannten Gehaltes Eisenverluste nicht bemerkbar. Bringt man die Legierung in eine neutrale Eisenoxydls., so wird zwar ein Teil des Eisens in Oxydform ausgeschieden, bei Säurezugabe aber schnell gel. und reduziert. (The Analyst 26. 225—27. September. [1/5.*]) Wox.

Hugo Ditz, *Über den qualitativen Nachweis geringer Mengen Nickel neben Kobalt.* Fügt man zu einer Lsg. eines Kobaltsalzes Kaliumchromat, so entsteht bei mäßigem Erwärmen ein rotbrauner Nd., wahrscheinlich FREESE's Kobaltochromat, $\text{CoCrO}_4 \cdot \text{CoO} + 2\text{H}_2\text{O}$. Dieser Nd. geht durch Zusatz von Seignettesalz in Lsg., bei Anwesenheit von überschüssigem Seignettesalz fällt das Kobaltchromat gar nicht aus. Nickelsalze geben mit Kaliumchromat gleichfalls einen rotbraunen Nd.; nach FREESE: $\text{NiCrO}_4 \cdot 2\text{NiO} + 3\text{H}_2\text{O}$. Setzt man hingegen vorerst Seignettesalz zu, so fällt bei weitgehender Verdünnung erst in der Wärme ein Nd. von dem Anscheine nach grünlich-gelber Farbe aus, der sich bei längerem Erwärmen zu großen Flocken zusammenballt. Wird der Nd. sofort filtriert, so ist er apfelgrün und leicht auswaschbar, läßt man ihn aber längere Zeit in der Fl. suspendiert, so wird er dunkelgrün und beim Waschen kolloidal. Sind in einer Seignettesalz enthaltenden Lsg. nur geringe Mengen Nickel neben größeren Kobaltmengen vorhanden, so tritt unter diesen Umständen keine Fällung ein. Fällt man jedoch zuerst mit Chromat und giebt dann erst Seignettesalz zu, so löst sich das Kobaltchromat vollständig, der Nickelnd. bleibt jedoch. Vf. konnte auf diese Weise 0,0005 g Ni neben 0,08 g Co deutlich nachweisen und sieht in seiner Methode eine erwünschte Ergänzung der VILLIERS'schen Methode des Nickelnachweises.

TOWER hat (Journ. Amer. Chem. Soc. 22. 501; C. 1900. II. 743) die Tartrate $(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2 \cdot \text{Ni}_2$ und $(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2 \cdot \text{Co}_2$ erhalten. Vf. hat letzteres dargestellt, indem er kristallisiertes Kobaltsulfat mit der doppelten Menge Seignettesalz und einer geringen Menge W. ca. 10 Min. bei Kochtemperatur hielt, dann eine größere Menge k. W. zusetzte, den hellroten Nd. abfiltrierte und mit k. W. schwefelsäurefrei wusch. Der Nd. ist Kobalttartrat, $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \begin{matrix} \diagup \text{CO} \diagdown \\ \diagdown \text{CO} \diagup \end{matrix} \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$, das in W. etwas l. ist, ll. in schon sehr verd. HCl oder KOH, neutral in wss. Lsg. (Z. f. angew. Ch. 14. 894—97. 3/9. Chem.-technol. Lab. d. k. k. Techn. Hochschule zu Brünn.) Wox.

W. H. Fulweiler u. Edgar F. Smith, *Die Fällung und Trennung des Silbers auf elektrolytischem Wege.* Die Vf. geben die Resultate an für die Fällung und Trennung des Silbers bei Ggw. von KCN von Cu, Cu und Cd, Cu, Cd und Zn und schliesslich von Cu, Cd, Zn und Ni. Die Badspannung betrug 2,5, resp. 1,2 Volt, N. D¹⁰⁰. 0,015—0,04 Ampère. Bei 65° ist die Dauer für die Abscheidung von etwa 0,2133 g Ag etwa 4 Stdn. Kadmium kann unter diesen Bedingungen mit ausfallen, doch unterbleibt dies, wenn die Temperatur auf 75—80° gesteigert wird. (Journ. Americ. Chem. Soc. 23. 532—85. 2/9. University of Pennsylvania.) BÖTTGER.

Ernest A. Smith, *Untersuchung zusammengesetzter Goldminerale.* Anknüpfend an die frühere Mitteilung erörtert der Vf. speziell die Unters. antimonhaltiger Minerale, und zwar durch teilweise, resp. vollständige Oxydation u. durch Vereinigung der nassen u. trockenen Methode. Wird fortgesetzt. (Chem. News 84. 89—90. 26/8.) BÖTTGER.

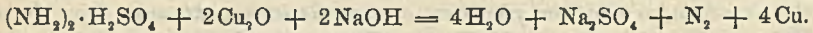
H. Thiele, *Zur Prüfung der Nahrungsmittel auf Schimmel*. Die in den Reichsvereinbarungen Heft 1. S. 20 vorgeschlagene Prüfung auf Schimmelpilze ist schon deswegen nicht empfehlenswert, weil das Temperaturoptimum für den gemeinsten Vertreter der Schimmel, für *Penicillium glaucum*, wesentlich unter Brutofemperatur liegt. (Z. öffent. Ch. 7. 314—15. 30/8. [15/8.] Dresden.) Woy.

Matteo Spica, *Nachweis von Saccharin mittels neuer Reaktionen bei Nahrungsmitteluntersuchungen und vom pharmazeutischen Gesichtspunkt aus*. Die Methoden des Vf.'s gründen sich einmal auf die Überführung der Imidgruppe des Saccharins in HNO_3 und deren Erkennung, und zweitens auf die Oxydation des Saccharins in eine Sulfamidbenzoesäure und deren Nachweis mittels der Diazoreaktion. Vf. verfährt dabei folgendermaßen: Die betreffende Saccharin verdächtige, mit reiner H_2SO_4 angesäuerte Fl. (Wein, Sirup oder dgl.), bezw. der wss. saure Auszug einer festen Substanz wird im Scheidetrichter mit A. oder einem Gemisch von Ä. mit Pae. durchgeschüttelt, filtriert und, in drei trockenen Proberöhrchen verteilt, im Wasserbade zur Trockne verdampft. In dem einen Röhrchen prüft man in der früher (Gaz. chim. ital. 25. I. 207; C. 95. I. 1084) vom Vf. angegebenen Weise auf *Salicylsäure* mittels Umwandlung derselben in Pikrinsäure. Den Rückstand in Röhrchen II. erhitzt man nach Zusatz geringer Mengen von zweckmäßiger körniger CaO unter Schütteln bis zur beginnenden Bräunung der Mischung, bringt nach Hinzufügung einiger Kubikzentimeter Wasser zum Kochen und gießt nach einigem Stehen die Fl. in ein anderes Röhrchen, in das man nach Zusatz weniger Tropfen reiner HCl ein Körnchen Zink fallen läßt. Nach etwa 20 Minuten gießt man die reduzierte Lsg. ab, fügt einige Tropfen verd. NaNO_2 , bezw. KNO_3 -Lsg. u. 5—6 Tropfen einer Lsg. von α -Naphthylaminchlorhydrat hinzu, worauf sogleich oder nach einigen Minuten, bezw. bei Ggw. von nur minimalen Mengen von Saccharin im Verlauf einiger Stunden eine karmoisinrote Färbung auftritt. Den Rückstand im Röhrchen III. endlich erhitzt man nach Zusatz einiger Tropfen reinster H_2SO_4 und eines Kryställchens von KMnO_4 gelinde, entfernt das überschüssige Permanganat mittels Oxalsäure oder schwefliger S., verdünnt mit wenigen Kubikzentimetern destilliertem W., fügt einige Tropfen einer Lsg. von salzsaurem Diphenylamin hinzu u. führt mittels einer Pipette, die bis zum Boden des Röhrchens reicht, reinste H_2SO_4 hinein, ohne die Fl. dabei durchzumischen. Bei Ggw. von Saccharin tritt dann die bekannte Nitratreaktion — blauer Ring an der Berührungszone von H_2SO_4 und wss. Fl. — auf. Mittels dieser eben beschriebenen Farbenrk. ließen sich 0,0007% Saccharin im Wein etc. nachweisen, mittels der Diazork. noch 0,05%. — Die nach Vf. wenig zuverlässige Resorcinreaktion — Erhitzen des Ätherextraktes vom Saccharin mit Resorcin und einigen Tropfen von H_2SO_4 — gelingt noch am besten bei Anwendung von 1 Gewichtsteil Saccharin auf 2 Gewichtsteile Resorcin. (Gaz. chim. ital. 31. II. 41—46. 23/8. [Juni] Palermo. R. Stazione chimico Agraria.) ROTH.

Z. Peška, *Zur Formaldehydbestimmung*. Von den zur Bestimmung des Formaldehyds vorgeschlagenen Methoden leidet diejenige von **LEGLER** (Ber. Dtsch. chem. Ges. 16. 1333) daran, daß das aus NH_3 und CH_2O gebildete Hexamethylentetramin bei der Rücktitrierung sich wieder leicht in Formaldehyd und Ammonsulfat zers., der Neutralitätspunkt daher nicht scharf genug ist. Dagegen hat sich die Methode von **ROMJN** (Z. anal. Ch. 36. 19; C. 97. I. 310) bestens bewährt. Vf. führt sie so aus, daß er 5 g Formaldehyd genau abwägt und auf 500 ccm verd., 5 ccm hiervon in ein Stöpselglas abmißt, mit 20 ccm $\frac{1}{10}$ n. Jodlsg. und 5 ccm Normallauge versetzt und 15 Min. stehen läßt, 5 ccm n. S. zusetzt und mit $\frac{1}{10}$ n. Thiosulfat zurücktitriert. Durch Multiplikation der verbrauchten ccm $\frac{1}{10}$ n. Jodlösung mit 3 erhält man direkt Prozente des Formaldehyds. Die Methode **BLANK-FINKENBEIN**

(Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 2979; C. 99. I. 153) giebt 1—2% zu viel, die Methoden von KLAR (Z. anal. Ch. 35. 116) oder CLOWES-TOLLENS (Ber. Dtsch. chem. Ges. 33. 2841; C. 99. II. 1035) sind zu umständlich. (Chem.-Ztg. 25. 743. 4/9. Prag.) Woy.

C. Riegler, *Neue Methode zur Bestimmung des Milchzuckers in der Milch*. Kocht man Hydrazinsulfat mit Kupferoxydul u. Lauge, so wird Kupfer abgeschieden und Stickstoff entwickelt nach der Formel:



Hiernach ist 1 Teil N = 9,07 Teilen Cu. In einem 100 ccm Kölbchen erhitzt man 10 ccm Milch zur Abcheidung aller Eiweißstoffe mit 10 ccm einer 4%ig. Lsg. von β -Naphthalinsulfosäure auf 70—80°, füllt zur Marke, filtriert, kocht 50 ccm des Filtrats in einem 200 ccm ERLÉNMEYER-Kölbchen 6 Min. lang mit 50 ccm FEHLING'scher Lösung, spült sodann in ein Spitzglas über, läßt $\frac{1}{2}$ Stunde absitzen, dekantiert so weit als möglich ab und spült den Cu_2O -Bodensatz mit etwa 10 ccm W. in ein Reagensglas von 150 mm Länge und 20 mm Durchmesser über. Dieses Glas wird mit einem doppelt durchbohrten Kautschukstopfen verschlossen, durch dessen eine Öffnung ein Glasrohr mit Hahn führt, während die andere mit einem Azotometer nach KNOP-WAGNER verbunden ist. Man giebt ins Reagensrohr nunmehr 10 ccm Seignettesalzlösung (175 g Seignettesalz und 65 g NaOH: 500 ccm), eine Messerspitze (0,5 g) Hydrazinsulfat, setzt den Stopfen gut auf, taucht das Reagensrohr völlig in W. ein, stellt auf O ein, läßt ca. 40 ccm W. aus der nicht graduierten Bürette ab, nimmt das Reagensrohr heraus und kocht 2 Min., läßt abkühlen, setzt wieder in das Wassergefäß ein, liest nach einer Stunde ab, rechnet auf g N um, hieraus auf Cu u. entnimmt die der Kupfermenge entsprechende Menge Milchzucker der SOXHLE'r'schen Tabelle. Zur Vereinfachung giebt Vf. zwei Untersuchungstabellen.

Die β -Naphthalinsulfosäure fällt die Eiweißstoffe vollständig, ohne das Drehungsvermögen des Milchzuckers im geringsten zu beeinflussen. Vf. erwärmt zur Polarisation in einem 100 ccm Kölbchen 50 ccm Milch mit 40 ccm der 4%ig. Säurelsg. auf 60—70°, füllt nach dem Erkalten zur Marke, filtriert klar und polarisiert. Das nach der Methode SCHEIBE (Z. anal. Ch. 40. 1; C. 1901. I. 860) bestimmte Vol. des Nd. beträgt durchschnittlich 4 ccm. Das Polarisationsergebnis ist daher mit 0,96 zu multiplizieren um Übereinstimmung mit der gewichtsanalytischen Milchzuckerbestimmung zu erhalten. (Annales scientifiques de l'université de Jassy 1. 321—25. März. Jassy.) Woy.

W. J. Sykes u. C. A. Mitchell, *Die Untersuchung der Malzextrakte des Handels*. Vf. teilen die Daten ihrer Analyse von zehn Malzextrakten mit. Ein guter Malzextrakt soll aus leicht gedörrtem Malz erhalten werden, bei einer 55° C. nicht übersteigenden Temperatur eingemaischt und ebensolcher im Vakuum eingedampft sein. Eine diastatische Kraft von 50 nach LINTNER ist leicht erhältlich. Der Gehalt der Extrakte von Mineralstoffen und speziell Phosphorsäure hängt natürlich von der Zus. der verarbeiteten Malze ab. Vf. fanden in zwölf Malzproben, welche bei 55° getrocknet worden waren, 1,44—1,66 durchschnittlich 1,57% Asche, 0,40—0,72, durchschnittlich 0,56% P_2O_5 , 0,40—0,69, durchschnittlich 0,59% Gesamtstickstoff, davon 0,08% durch Zinksulfat fällbar und 0,05% NH_3 -Stickstoff.

Zur Bestimmung der Trockensubstanz lösen Vf. 10 g Malz zu 100 ccm, bestimmen die D. des Filtrats bei 15° u. entnehmen die Trockensubstanz der SCHULTZE'schen Tabelle. Das durch Schütteln mit etwas Kieselguhr geklärte Filtrat diente auch zur Polarisation. Die Bestimmung der diastatischen Kraft erfolgte nach der Methode der Vf. (The Analyst 21. 122; C. 96. II. 103). Die Malzextrakte hatten 75,6—82,5% Trockensubstanz, 1,04—2,20% Asche, 0,49—1,15% P_2O_5 , 0,42—1,52% N, 51,04—59,5% reduzierende Substanzen als Maltose berechnet, spezifische Dreh-

kraft $[\alpha]_D$ der Trockensubstanz 63,5—117,3, diastatische Kraft 5,6—100. (The Analyst 26. 227—31. September. 5/12. 1900.)* Woy.

Peter Bergell, *Zur Bestimmung der β -Oxybuttersäure im Harn.* Zur Vereinfachung des von MAGNUS-LEVY zur Bestimmung der β -Oxybuttersäure im Harn angegebenen Verf., bei welchem zur Extraktion des Harnes große Äthermengen benötigt werden und der Ätherextrakt getrocknet werden muß, empfiehlt Vf. folgende Abänderung der Methode: 100—300 ccm Harn werden mit Soda schwach alkalisch gemacht, zum Sirup eingedampft und der Sirup unter Kühlung mit sirupöser Phosphorsäure, 20—30 g entwässertem CuSO_4 und 20—25 g feinem Sand verrieben. Die so getrocknete M. wird im SOXHLET-App. durch einstündige Extraktion mit Ä. erschöpft, der Ä. abdestilliert, der Rückstand in W. aufgenommen u. die Linksdrehung der durch wenig Tierkohle entfärbten Lsg. bestimmt. — Zu normalem Harn zugeetzte β -Oxybuttersäure wurde nach diesem Verf. quantitativ wiedergefunden, auch wenn der Harn 5% Traubenzucker enthielt, welcher erst durch Vergärung beseitigt werden mußte. Auch in Diabetikerharn ausgeführte Kontrollbestimmungen zeigten untereinander genügende Übereinstimmung. (Ztschr. physiol. Ch. 33. 310—11. 7/9. [8/7.] Breslau. Mediz. Klinik.) BURIAN.

F. W. Smith, *Bemerkungen über die Analyse von Explosivstoffen.* Zur Bestimmung des Schwefels in Sprenggelatine, welche 1—3% davon enthält, ist folgendes Verf. geeignet: Etwa 2 g werden in einem Silbertiegel (von 100 ccm Kapazität) abgewogen, letzterer bis zu zwei Drittel mit einer alkoh. Lsg. von Natriumhydroxyd angefüllt. Dann wird bis zur Zers. des Nitroglycerins auf dem Wasserbade erwärmt und zur Trockne verdampft. Nach Zusatz von 40 g festem NaOH und 5 g KNO_3 wird zur Zerstörung der organischen Bestandteile über der Gebläseflamme erhitzt, in verd. Essigsäure gel. und nach Filtrieren der Schwefel auf die übliche Weise bestimmt. — Eine indirekte Methode zur Bestimmung des Nitroglycerins in Sprenggelatine: 15 g werden im App. von SOXHLET mit Chlf. extrahiert und der Gewichtsverlust bestimmt. In einer anderen Probe durch fünftägiges Trocknen über Schwefelsäure der Gehalt an Feuchtigkeit; Nitroglycerin ist nicht in merkbarem Betrage flüchtig. Ferner werden 2 g drei- bis viermal mit Ä. maceriert und die filtrierte äth. Lsg. verdunstet. Der Rückstand wird mit 5 ccm Schwefelammonlsg. und 10 ccm A. auf dem Wasserbade bis zur Zerstörung des Nitroglycerins erwärmt, 250 ccm W. und Salzsäure bis zur sauren Rk. hinzugegeben, filtriert u. der Nd. auf S. ausgewaschen. Dann wird der Nd. mit A. u. Chlf. ausgewaschen, das Filtrat in einem Plattingefäß gesammelt, bei niedriger Temperatur abgedampft und bei 50° gewogen. Mit diesem Teil wird dann die oben beschriebene Schwefelbestimmung ausgeführt. Die Differenz zwischen dem Gewicht des bei 50° getrockneten Rückstandes und dem Gewicht des S giebt das Gewicht der in Chlf. l. Stoffe, abgesehen von Nitroglycerin, Feuchtigkeit und Schwefel an. Zieht man von dem durch Ausziehen mit Chlf. direkt bestimmten Prozentgehalt der gesamten in Chlf. l. Stoffe den letzteren auf Prozente umgerechneten Wert plus dem Prozentgehalt an Schwefel und Feuchtigkeit ab, so resultiert der Prozentgehalt an Nitroglycerin. — Über den Gebrauch des LUNGE'schen Nitrometers giebt der Vf. zwei Verf. zum Aichen an, von denen er dem empirischen, auf genauem Vergleich des gemessenen Volums Stickoxyd mit dem für die angewendete Menge reinen Kaliumnitrats berechneten Volum beruhenden den Wert größerer Einfachheit zuspricht. Der Luftraum des Reduktionsgefäßes wird vorher entsprechend gewählt. Es empfiehlt sich, das Gas im feuchten Zustande zu messen. Der Partialdruck des Wasserdampfs kann vernachlässigt werden, wenn sich in jedem Rohr etwas W. befindet. Die S. soll am besten 94—95%ig sein. (Journ. Americ. Chem. Soc. 23. 585—89. 2/9. [April.] California Powder Works.) BÖTTGER.

Ferdinand Jean, *Nachweis einer Schriftfälschung*. Es handelte sich darum, nachzuweisen, ob in einem Schulschreibhefte ein mit Bleistift geschriebenes Wort nach Wegradierung durch ein anderes ersetzt worden ist. Die Besichtigung mit einer Lupe ergab nichts Auffälliges. Vf. schüttete Ultramarin auf das Papier und liefs es über die verdächtige Stelle gleiten, welche hierbei Farbstoff nicht zurückbielt, während eine zum Vergleich radierte und dann sorgfältig wieder geglättete Stelle scharf umgrenzt blau wurde. Vf. verneinte infolgedessen die Vornahme einer Radierung. (Ann. Chim. anal. appl. 6. 331—32. 15/9.) Woy.

Technische Chemie.

H. Will, *Die Farbe des Bieres und die Hefe*. (Forts. v. S. 714.) Die Frage, ob die Hefen auch färbende Bestandteile des Farbmalzes (Röstmalz) angreifen, suchte Vf. durch Verss., welche wieder mit Kultur- und wilden Hefen angestellt wurden, zu entscheiden. Die mit den aus Schwelkmalz hergestellten Würzen erhaltenen Resultate zeigten, dafs eine Entfärbung durch die drei angewandten Hefen stattgefunden hatte; bei den beiden Verss. war die Entfärbung durch die wilden Hefen sichtlich geringer, als bei der Kulturhefe. An und für sich war die Entfärbung der Würze aus Schwelkmalz überhaupt eine geringe. Bei einer aus Schwelkmalz mit Farbmalz vermaischten Würze war für alle Hefen der Entfärbungsgrad jedesmal der gleiche. Das verschiedene Verhalten der gleichen Hefen dürfte wesentlich auf die Verwendung verschiedenen Farbmalzes zurückzuführen sein. Die Farbstoffe des Röstmalzes werden — wie aus den betreffenden Verss. geschlossen werden mufs — durch die Hefen, u. zwar durch die verwendeten wilden Hefen anscheinend in etwas höherem Grade, als durch die Kulturbefen entfärbt. Möglich dafs sich verschiedene Röstmalze auch hierin verschieden verhalten. (Schluss folgt.) (Z. ges. Brauw. 24. 553—56. München. Wissensch. Stat. f. Brauerei.) PROSKAUER.

P. Carles, *Zum Gipsen des Weines*. Die Wirkung des Gipses beim Zusatz in die Kelter ist eine dreifache, eine physikalische, eine chemische und eine physiologische. Erstere beruht darauf, dafs der Gips die Löslichkeit des Weinsteines verringert und bei dem Auftreten des A. zur Abscheidung eines Krystallmehls Veranlassung giebt, das wie ein ausgezeichnetes Filter wirkt. Dazu kommt, dafs Gips mit pflanzlichen Eiweifsstoffen Ndd. giebt, welche wie eine Tanninklärung wirken und als „Collage“ bekannt sind. Die chemische Wirkung beruht in einer Umsetzung des Weinsteines in Calciumtartrat, Kaliumsulfat und freie Weinsäure, deren Durchführung aber abhängt von der Gesamtmenge des Weinsteines, dem Verdünnungsgrade, der Temperatur und der Alkoholhöhe. Infolgedessen ist es fast unmöglich, die zuzusetzende Gipsmenge rechnerisch so zu fixieren, dafs schliesslich nicht mehr Schwefelsäure verbleiben, als 2 g Kaliumsulfat im Liter vorstellen. Die physiologische Wirkung ist eine Folge der chemischen. Freie Weinsäure befördert in hohem Grade die Wachstumsenergie der normalen Weinhefe und schwächt diejenige der schädlichen Kleinwesen. Schliesslich ist sie das vorzüglichste Lösungsmittel für den roten Farbstoff. Die guten Wirkungen des Gipsens machen sich namentlich bei überreifen Trauben bemerkbar, sie kommen aber nur beim Gipsen des Mostes zur Geltung, während ein Gipsen des Weines im Stückfals völlig zwecklos wäre. Der grofse Nachteil des Gipses ist aber die Schaffung des schädlichen Kaliumsulfats. (Ann. Chim. anal. appl. 6. 321—27. 15/9.) Woy.

Herman Fischer, *Erwiderung*. Vf. repliziert auf die Ausführungen von BÜHLER über *Holzdestillation* (S. 714), der nach Vf.'s Ansicht indirekt die ihm gemachten

Vorwürfe als berechtigt zugegeben hat. (Z. f. angew. Ch. 14. 923—24. 10/9. [Aug.] Dresden-Plauen.) Woy.

C. Engler u. E. Albrecht, *Über den Vorgang bei der Filtration von Petroleum durch Floridaerde*. Auf dem Petroleumkongress in Paris machte DAY darauf aufmerksam, daß die bis dahin nur zum Aufhellen von Erdölprodd. verwandte Walkererde die Eigenschaft besitze, ein Rohöl, welches durch dieselbe hindurch filtriert wird, in Fraktionen von verschiedenen DD. zu zerlegen, u. seine Anschauungen gehen, begründet durch das Experiment, dahin, daß die Charakterverschiedenheiten von Rohölen verschiedener Lagerstätten (z. B. des pennsylvanischen Öles und des Ohioöles) zum Teil nur auf Filtrationsvorgängen des Öles innerhalb der Gebirgsschichten beruhen. Vf. erbringen durch Verss. den Beweis, daß in der Floridaerde, einem Aluminiummagnesiumhydrosilikat, thatsächlich eine Scheidung der KW-stoffe des Erdöles vor sich geht, aber lediglich durch Kapillaritätswirkung, bei welcher in den kapillaren Zwischenräumen der trockenen Erde die verschiedenen KW-stoffe verschieden schnell emporsteigen. Auch andere Flüssigkeitsgemische zeigen das gleiche Verhalten, z. B. A. und Anilin. Ein Gemisch von Sand u. Thon bewirkte ähnliche, aber nur geringe Differenzen in der D. der austretenden Öle.

Der weiteren Schlußfolgerung von DAY, daß die verschiedenen natürlichen Erdöle durch ähnliche Kapillarfiltration durch poröse Erdschichten sich differenziert haben sollen, können Vf. nicht völlig beipflichten, da die chemische Natur der Erdöle verschiedener nahegelegener Fundstätten qualitativ oft so verschieden ist, daß an gemeinschaftlichen, unter völlig gleichen äußeren Bedingungen stattgehabten Ursprung nicht gedacht werden kann. Daß dagegen Veränderungen in dem allgemeinen Charakter des Erdöles bei der Filtration durch Erdschichten vor sich gehen, ist eine alte Annahme. (Z. f. angew. Ch. 14. 889—92. 3/9. Chem. Lab. der Techn. Hochschule Karlsruhe.) Woy.

Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Kl. 22. e. Nr. 123613 vom 11/1. 1900. [24/9. 1901].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen mittels aromatischer Amidobenzylbasen*. Die aromatischen Basen, welche die Gruppe $-\text{NH}-\text{CH}_2-$ oder $-\text{NR}-\text{CH}_2-$ (worin R = Alkyl), beiderseits an Benzol- (Toluol-, Xylol-) Kohlenstoffatome gebunden, ein- oder mehrere Male im Molekül enthalten u. gemäß Patent 122353 (vgl. S. 327) in eigentümlicher Weise verändernd auf gewisse Steinkohlenteerfarbstoffe einwirken, verändern auch solche Farbstoffe eigentümlich, welche im Molekül, bei Ausschluss von primären oder sekundären Amidogruppen, die Oxygruppe (OH) oder die Alkyloxygruppe (OR) ein- oder mehrere Male enthalten.

Diese wirksamen Basen sind wie dort:

I. Das *o*- u. *p*-Amidobenzylanilin, deren Homologe und stickstoffalkylierte Derivate, erhältlich nach den Verff. der Patentschriften 87934, 104230, 105797 und 108064 (vergl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 29. R. 746, bezw. C. 96. II. 952 und C. 99. II. 950; 1900. I. 496 u. 1112).

II. Der *Anhydro-p-amidobenzylalkohol* und der *Anhydro-p-amido-m-tolylalkohol*.

III. Diejenigen Basen, welche entstehen:

A. durch die umlagernde Wirkung von Mineralsäuren auf Anhydroformaldehydanilin. auf die Anhydroformaldehydtoluidine, sowie auf die Anhydroformaldehydylidine;

B. durch die Wechselwirkung molekularer Mengen Formaldehyd einerseits und einer primären oder sekundären Anilinbasis andererseits in Gegenwart einer der bei derartigen Umsetzungen gebräuchlichen Säuren, wobei unter „Anilinbasis“ Anilin, die drei isomeren Toluidine und die sämtlichen isomeren Xylidine verstanden werden.

Die unter III. benannten Basen werden in der Regel als *Anhydroamidobenzylalkohole* aufgefasst.

Die Farbstoffe, welche hier in Betracht kommen, sind solche, welche sich von den ein- und mehrwertigen Phenolen und Naphtolen, sowie von deren Sulfo- und Carbonsäuren ableiten. Besonders wertvolle Resultate wurden erhalten bei den Oxyazofarbstoffen und bei den Farbstoffen der Phtaleinreihe.

Die ursprünglichen, in W. gewöhnlich leicht oder unl. Farbstoffe werden durch die Behandlung mit den obengenannten Basen in der Regel swl., meistens sogar ganz unl. Damit Hand in Hand geht eine sehr bedeutende W.- und Säureechtheit der veränderten Farbstoffe im Gegensatz zu den ursprünglichen. So z. B. werden Färbungen mit Tetrabromfluoresceïn durch W. von 60° vollständig von der Faser abgezogen, während die mit obengenannten Basen veränderten Färbungen desselben Farbstoffs nahezu vollkommen wasserecht sind. Weniger auffallend sind die Nüancenänderungen — soweit solche überhaupt auftreten —, welche die Farbstoffe durch Behandlung mit obengenannten Basen erleiden. In der weitaus größten Zahl der Fälle kann man weniger von einer Veränderung, als vielmehr von einer Verschönerung der Nüance sprechen. So zum Beispiel erscheint der Farbstoff aus

Benzidin $\left\langle \begin{array}{l} \beta\text{-Naphtol-}\gamma\text{-disulfosäure} \\ \text{Phenol} \end{array} \right.$ nach der Behandlung mit einer der genannten

Basen in der Nüance nur unbedeutend gelbstichiger, jedoch außerordentlich viel klarer und voller. Die verschiedenen Marken der als „Dianilblau“ bezeichneten Farbstoffe werden in der Nüance gar nicht verändert, in der Klarheit u. Lebhaftigkeit jedoch außerordentlich verbessert. Die hierher gehörigen roten u. gelben substantiven Baumwollazofarbstoffe endlich, welche bekanntlich äußerst säureempfindlich sind, werden durch die Behandlung mit obengenannten Basen wesentlich säureechter, in manchen Fällen sogar nahezu vollkommen säureecht. So z. B. wird der oben erwähnte Farbstoff aus Benzidin $\left\langle \begin{array}{l} \beta\text{-Naphtol-}\gamma\text{-disulfosäure} \\ \text{Phenol} \end{array} \right.$ durch Oxalsäure sofort geschwärzt, während nach der Behandlung mit obengenannten Basen dieselbe S. keinerlei Veränderung mehr zeigt.

Die praktische Ausführung des Verf. ist sehr einfach; sie besteht darin, dass man den zu verändernden Farbstoff mit der Lsg. irgend eines wasserlöslichen Salzes einer der eingangs genannten Basen entweder längere Zeit bei gewöhnlicher oder kürzere Zeit bei höherer Temperatur behandelt. Dabei ist es gleichgültig, ob man den Farbstoff in Substanz (gel. z. B. in W.) oder in Verb. mit der Textilfaser, d. h. in aufgefärbtem Zustande, zur Anwendung bringt. Naturgemäß ist die letztere Anwendung die wichtigere.

Die Natur der in Anwendung gebrachten Basis ist praktisch vollkommen gleichgültig, indem die mit einem und demselben Farbstoff und verschiedenen Basen erhaltenen Prodd. chemisch und tinktoriell so nahe übereinstimmen, dass eine Unterscheidung dieser Prodd. kaum möglich ist. Die in Substanz erhaltenen Prodd. sind, wie bereits erwähnt, in W. stets unl. oder nahezu unl.; sie eignen sich darum weniger zum Färben der Gespinnstfaser, wohl aber zur Herst. von Lackfarben und zur Papierfärberei.