

Correspondenzen.

370. A. Pinner: Auszüge aus den in den neuesten deutschen Zeitschriften erschienenen chemischen Abhandlungen.

In der Jenaischen Zeitschrift für Naturwissenschaften hat Hr. H. Böttger „über Schwefelverbindungen“ (Bd. 13, S. 76) zunächst die Sulfide des Natriums beschrieben. Das Natriummonosulfid Na_2S krystallisiert aus heissem Weingeist in langen, an trockener Luft verwitternden Prismen mit 5 H_2O , das Natriumbisulfid Na_2S_2 , durch Auflösen der berechneten Menge Schwefel in der weingeistigen Lösung des Monosulfids dargestellt, bildet gelbe Krystalldrusen mit 5 H_2O und verwittert nicht über Schwefelsäure. Das Trisulfid, in gleicher Weise dargestellt, scheidet sich bei sehr niederer Temperatur in goldgelben Krystallen mit 3 H_2O aus. Das Tetrasulfid bildet sehr leicht verwitternde, orangerothe Krystalle mit 8 H_2O . Das Pentasulfid scheidet sich erst aus sehr concentrirter Lösung bei niedriger Temperatur in orangegelben Krystallen mit 8 H_2O aus, die schon bei 100° im Wasserstoffstrom einen Theil des Schwefels verlieren. Um Aufklärung über die Natur der Polysulfide zu gewinnen, liess Verfasser Bleihydrat auf Natriumtetrasulfid und Natriumpentasulfid einwirken, in der Erwartung, neben Schwefelblei schwefligsaures bez. schwefelsaures Natrium hierbei zu erhalten, es entstand jedoch neben Schwefelblei nur schwefligsaures Salz, so dass die Polysulfide wie Monosulfid und freier Schwefel wirken. Ausserdem wurde Schwefel auf Natriummercaptid bei 100° einwirken gelassen, um so vielleicht ein Aethylnatriumbisulfid zu gewinnen, es entstanden jedoch nur Aethylsulfid und Natriumbisulfid. Verfasser hat ferner gefunden, dass Schwefeläthyl beim längeren Erhitzen mit Schwefel auf 180° in Aethylpolysulfide übergeführt wird. Endlich wird Schwefeläthyl durch Chlorschwefel, Thionylchlorid, Sulfurylchlorid und Chlorsulfonsäure vollständig unter Abscheidung von Schwefel, Salzsäure und Kohle zerstört.

Im Journal für praktische Chemie (Bd. 19) beschreibt Hr. A. Schertel „einige Beobachtungen über die graue Modification des Zinns“ (S. 322), die er an einer zufällig erhaltenen Probe, welche in einer vermauerten Fensternische des Domes zu Freiberg gefunden worden war und dort mehrere Jahrhunderte gelegen hatte, machen konnte. Diese zwischen den Fingern zerreibbare Zinnmodification besitzt das spec. Gew. 5.8 (gewöhnliches Zinn 7.3), geht beim Erwärmen schon im Dampf des Acetons in gewöhnliches Zinn über und besitzt röthlich bleigraue Farbe und unebenen Bruch. Es verhält sich gegen gewöhnliches Zinn electronegativ beim Eintauchen in ver-

dünnte Kalilauge, Salzsäure und Schwefelsäure, electropositiv beim Eintauchen in verdünnte Salpetersäure.

Hr. v. Miller „Notiz über Malonsäure“ (S. 326) hat gefunden, dass die beste Darstellungsweise der Malonsäure in der Behandlung einer concentrirten Lösung von monochloressigsäurem Kalium mit nicht überschüssigem Cyankalium und Zersetzen des so gewonnenen cyanessigsäuren Kaliums mit Kaliumhydrat sei. Das malonsaure Kalium krystallisiert aus concentrirter Lösung bei niederer Temperatur mit $2\text{ H}_2\text{O}$ in grossen, durchsichtigen, monosymmetrischen Krystallen, die an feuchter Luft zerfließen. Bei der Electrolyse des malonsauren Kaliums treten der Hauptsache nach nur Kohlensäure und Wasserstoff auf, ausserdem noch in geringer Menge Aethylen.

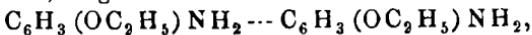
Hr. E. Drechsel „über die Darstellung krystallisirter Eiweissverbindungen“ (S. 331) hat gefunden, dass man Paranusskrystalle, deren Darstellung nach Schmiedeberg mit Schwierigkeiten verknüpft ist, leicht gewinnen könne, wenn man die mit Kohlensäure gefällten Krystalloide nach dem Lösen durch Digestion mit Magnesia und Wasser in einen Dialysator bringt, den man in absoluten Weingeist setzt. Alsdann diffundirt das Wasser schnell zum Weingeist und es scheiden sich körnige Krystalle aus, die man leicht von der Flüssigkeit trennen kann. Diese als „Alkoholdialyse“ bezeichnete Methode schlägt Hr. Drechsel zur Darstellung noch anderer Eiweissverbindungen im krystallisirten Zustande vor, ausserdem bei der Analyse eiweisshaltiger, thierischer Flüssigkeiten. So gelingt es nach dieser Methode leicht, im Blut Harnstoff nachzuweisen.

Hr. Nencki „über die Lebensfähigkeit der Spaltpilze bei fehlendem Sauerstoff“ (S. 337) hat seine Versuche nach der erwähnten Richtung hin wiederholt, weil vor Kurzem Gunning (vergl. diese Berichte XI, 1380) die durch Spaltpilze hervorgerufene Fäulniss in zugeschmolzenen Röhren nach kurzer Dauer hat aufhören sehen und daraus den Schluss gezogen hat, dass ohne Sauerstoffzutritt Fäulniss überhaupt nicht eintreten kann. Dem gegenüber hat Hr. Nencki gefunden, dass gewisse Arten von Pilzen, die Cocceen, auch bei Luftausschluss zu leben und Fäulniss hervorzurufen und zu vollenden vermögen, nur muss für das Entweichen der flüchtigen Fäulnissprodukte Sorge getragen werden. In zugeschmolzenen Röhren sterben daher die Pilze nicht aus Mangel an Sauerstoff, sondern an den von ihnen entwickelten gasförmigen Produkten. Er vergleicht daher die Fäulniss mit der Alkoholgärung, wie sie von Pasteur aufgefasst wird. Sowohl für die Alkoholgärung wie für die Fäulniss ist der Zutritt oder Ausschluss von Sauerstoff gleichgültig und ebenso wie der aus Zucker entstandene Alkohol durch die nur bei Sauerstoffzutritt vegetirenden Pilzformen zu Essigsäure, schliesslich zu Kohlensäure und Wasser verbrannt wird, ebenso werden die durch die Fäulniss gebildeten Fett-

säuren und Amidosäuren durch gewisse Arten von Spaltpilzen, die natürlich alsdann des Sauerstoffs zu ihrem Leben bedürfen, zu Kohlensäure, Wasser und Ammoniak verbrannt. Lässt man Proteïnsubstanzen an der Luft faulen, so entwickeln sich gleichzeitig an der Oberfläche die Luftspaltpilze und in der Tiefe der Flüssigkeit die anaerobien Formen, daher treten auch gleich im Anfang der Fäulniss Kohlensäure und Ammoniak auf, die nur zum Theil von der Zersetzung der Eiweisskörper durch Hydratation herrühren.

Hr. A. Goldberg „über Paraoxysalicylsäure“ (S. 359) hat aus der Paradiazosalicylsäure zunächst Jodsalicylsäure dargestellt und sie als mit der von Lautejmann zuerst erhaltenen, bei 196° schmelzenden Säure identisch gefunden. Die durch Schmelzen mit Kalihydrat daraus dargestellte Oxsalicylsäure (1.2.5, $\text{CO}_2 = 1$) schmilzt, wie Lautejmann bereits angegeben, bei 196° und liefert bei der Destillation mit Bimstein nur Hydrochinon. Sie bildet in Wasser, Weingeist und Aether leicht lösliche Prismen, wird in wässriger Lösung durch Eisenchlorid tief blau gefärbt, (die Färbung geht durch kohlensaures Alkali sofort in schmutzig roth über), giebt in ammoniakalischer Lösung mit Silbernitrat im ersten Moment einen weissen Niederschlag, aber in kürzester Zeit tritt Bräunung und Bildung eines Silberspiegels ein. Ihre Lösung in Alkalien färbt sich an der Luft bald rothbraun. Das Ammoniumsalz bildet feine Nadelsterne, das Bariumsalz rosettenförmig grupperte Nadeln. Der Aethyläther schmilzt bei 75° , riecht obstartig und ist mit Wasserdämpfen flüchtig. Ausserdem hat Hr. Goldberg die Diazosalicylsäure direct durch Wasser zersetzt und gefunden, dass man nur dann gute Ausbeute erhält, wenn man zu der in Wasser suspendirten Diazosäure so lange concentrirte Schwefelsäure setzt, bis völlige Lösung eingetreten ist, wenn man also zunächst das Sulfat der Diazosäure darstellt und dieses durch Kochen mit Wasser zersetzt.

Hr. R. Möhlau „über Orthodiamidodiphenetol“ (S. 381) hat die Base, welche bei der Umsetzung des Orthohydrazophenetols durch Säuren entsteht, eingehender untersucht. Die freie Base,



krystallisiert aus heissem Wasser in farblosen Nadeln oder Blättchen, schmilzt bei 117° , destillirt unter partieller Zersetzung, ist kaum in kaltem, schwer in heissem Wasser, leicht in Weingeist und Aether löslich und oxydirt sich leicht an der Luft. Das Chlorhydrat, aus Hydrazophenetol mit Salzsäure erhalten, bildet sehr lufempfindliche Nadeln oder Blättchen, die nicht ohne Zersetzung schmelzen und durch Oxydationsmittel (Eisenchlorid etc.) sofort roth gefärbt werden. Das Zinnchlorürdoppelsalz bildet rhombische Blättchen und eignet sich zur Reindarstellung der freien Base und des Chlorhydrats. Das Platinoppelsalz, welches auf Zusatz einer Lösung von Platinchlorid in

concentrirter Salzsäure zur weingeistigen Lösung des Chlorhydrats erhalten wurde, zersetzt sich leicht bei Gegenwart von Wasser und scheint $3\text{H}_2\text{O}$ zu enthalten. Das Sulfat bildet glänzende Nadeln, die sich beim Erwärmen in Wasser lösen. Schon beim Erwärmen auf 100° zersetzt es sich. Das Nitrat bildet farblose Nadeln.

Die HH. R. Schmitt und Goldberg „über die Einwirkung von Chlorkalk auf Aethylalkohol“ (S. 393) haben gefunden, dass Chlorkalk mit Weingeist sich allmälig erwärmt und dass hierbei ein gelbes Oel entsteht, welches durch Licht und Wärme explodirt. Dieses Oel, dessen Zusammensetzung nicht ermittelt werden konnte, halten sie für den Unterchlorigsäureäther. Sie haben jedoch die Zersetzungprodukte des explosiblen Oels untersucht und ausser Aldehyd Monochloracetal, Dichloracetal und ein bei $77-78^\circ$ siedendes Oel aufgefunden, welches sie vorläufig nach ihrer Analyse als Chlormethyläthyläther ansprechen.

Hr. Giacosa „vortheilhafte Darstellung der Phenolglycolsäure und über die Pyrogallotriglycolsäure“ (S. 396) theilt mit, dass die von Heintz entdeckte Phenolglycolsäure, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$, bequem erhalten wird, wenn man äquivalente Mengen von Monochloressigsäure und Phenol auf dem Wasserbade schmelzt und 4 Thl. Natronlauge (specifisches Gewicht 1.3) hinzufügt. Es findet heftige Reaction statt und vor dem Erkalten erstarrt die Masse zu einem Krystallbrei des Natronsalzes der Säure, das durch Absaugen von der Mutterlauge befreit und mit Salzsäure zersetzt, die leicht durch Umkrystallisiren aus warmem Wasser zu reinigende Säure liefert. Mit Bromwasser liefert die Phenolglycolsäure ein Monobromunderivat. In analoger Weise ist aus Pyrogallol und Monochloressigsäure die Pyrogallotriglycolsäure, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H})_3$, erhalten worden, welche in langen, rhombischen Nadeln krystallisiert, leicht in heißem Wasser löslich ist, bei 198° schmilzt und gut krystallisirende Salze liefert. Das neutrale Kaliumsalz, $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{O}_9\text{K}_3$, (farblose Nadeln) wird durch Essigsäure in das schwer lösliche, saure Salz $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_9\text{K} + \text{H}_2\text{O}$ verwandelt.

Hr. G. Praetorius - Seidler „Zur Kenntniss des Cyanamids“ (S. 399) hat zunächst versucht aus salzaurem Hydroxylamin und Cyanamid Oxyguanidin darzustellen und es ist ihm gelungen, ein Platin-salz von der Zusammensetzung $2\text{CH}_5\text{N}_3\text{O} \cdot \text{HCl} \cdot \text{PtCl}_4$ zu erhalten, jedoch konnte weder die freie Base noch das Chlorhydrat gewonnen werden. Beim Erhitzen von Cyanamid mit Salicylsäure in absolut alkoholischer Lösung entsteht Salicylsäureäther und Harnstoff, bei der Einwirkung des Cyanamids auf Milchsäure konnte Harnstoff, aber nicht Milchsäureäther nachgewiesen werden.

Hr. Tornoe, das chemische Mitglied der norwegischen Nordpol-expedition, „über die im Seewasser enthaltene Luft“ (S. 401) theilt in

einer ausführlichen Abhandlung die Resultate seiner Untersuchungen über die im Seewasser unter verschiedenen Breitengraden und in verschiedenen Tiefen enthaltenen Gase mit und bestätigt die von Jacobsen während der Expedition der Pomerania in der Nordsee erhaltenen Resultate nach jeder Richtung hin. Auch Hr. Tornöe hat gefunden, dass der Sauerstoffgehalt des Seewassers mit zunehmender Tiefe abnimmt bis zu etwa 600 Faden, von da an aber ein wenig zunimmt. So kommen auf 100 Theile Luft auf der Oberfläche im Mittel 35.3 Theile Sauerstoff, bei 100—200 Faden 32.8 Theile Sauerstoff, bei 300—600 Faden 32.5, bei 600—1000 Faden 32.58, bei 1000—1400 Faden 32.78 Theile Sauerstoff. Die Abnahme des Sauerstoffs bei zunehmender Tiefe hat Jacobsen durch den Sauerstoffverbrauch durch das animalische Leben und die Verwesung organischer Stoffe zu erklären gesucht. Die Quantität der im Seewasser enthaltenen Luft nimmt jedoch mit zunehmender Tiefe zu und zwar ist, wenn man die Menge des Stickstoffs als Maass der im Wasser gelösten Luft annimmt, diese Zunahme einfach durch die niedrigere Temperatur des Wassers zu erklären, so dass der grösse Druck durchaus ohne Einfluss ist, wie es bereits von Jacobsen angenommen worden ist. In folgender kleinen Tabeile sind die im Liter Wasser gefundenen Stickstoffmengen in Kubikcentimetern verzeichnet:

Wasser aus der Tiefe in engl. Faden	mittlere Temperatur	Stickstoffgehalt in ccm
0	6.4°	13.07
0—100	2.7	13.98
100—300	1.0	14.15
300—600	— 0.6	14.54
600—1000	— 0.8	14.04
1000—1900	— 1.4	14.38

Die letzten beiden Zahlen sind jedoch nicht mit genügender Sicherheit festgestellt.

371. R. Gerstl, aus London, den 1. Juli.

Die aus meinem jüngsten Briefe Raummangels halber weggelassenen Mittheilungen folgen hier als bündige Auszüge aus den beiden umfangreichen Originalen, von denen namentlich das zweite im *Journal of the Chem. Soc.* mehrere Bogen erfüllen wird.

J. H. Gladstone und A. Tribe, „Ueber das trockene Kupferzinkpaar und analoge Zersetzungsmittel.“ Die Darstellungsmethode dieses elektrolytisch wirkenden Agens wurde von den Verfassern bereits