

Correspondenzen.

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

In Dingler's polytechn. Journal (231, S. 272) theilt Hr. M. Buchner „über die Verfälschung des Bienenwachses“ mit, dass ein Gehalt des Wachses an Ceresin, einer Mischung von raffiniertem Erdwachs und Carnaubawachs, durch das spec. Gew. des Wachses (0.94 bis 0.97), welches durch den Zusatz von Ceresin geringer wird, nachgewiesen werden könne. Wenn man daher einen verdünnten Weingeist von 0.945 sich herstellt, so muss reines Wachs darin untersinken. Um Paraffin nachzuweisen, soll nach Hrn. Buchner das Wachs mit concentrirter weingeistiger Kalilauge einige Minuten gekocht werden, bei reinem Wachs bleibt die Lösung klar, bei Paraffin bezw. Ceresin enthaltendem Wachs scheidet sich das Paraffin auf der meist stark gefärbten alkalischen Lösung ab.

Hr. J. M. Eder „Untersuchung des chinesischen Thees“ giebt daselbst (S. 445) an, dass das häufigste Verfälschungsmittel des Thees die Vermischung desselben mit bereits abgebrühten Theeblättern sei und dass die Bestimmung des Theingehalts desselben gänzlich unzulänglich sei, weil der Theingehalt auch im unverfälschten Thee zu sehr schwanke. Er schlägt deshalb vor, im Thee 1) den Gehalt an Extractivstoffen, die durch heisses Wasser ausziehbar sind, 2) den Gehalt an Gerbstoff im Decoct, 3) den Aschengehalt des Thees und 4) den in Wasser löslichen Theil der Asche zu bestimmen. 2 g Thee werden mit je 100 ccm Wasser viermal kochend heiss ausgezogen und heiss durch ein doppeltes, tarirtes Filter filtrirt. Der Filterinhalt wird bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet und gewogen. Im Filtrat wird der Gerbstoff mittelst Kupferacetat bestimmt. Ausserdem werden 2 g eingeäschert, die Asche gewogen, ausgelaugt und der Rückstand wieder gewogen. Es besitzt nach seinen Analysen durchschnittlich schwarzer Thee: Gerbstoff 10 pCt., Extractivstoffe 38.7 pCt., Asche 5.6 pCt.; gelber und grüner Thee: Gerbstoff 12.4 pCt., Extractivstoffe 41.3 pCt., Asche 5.7 pCt.; davon in Wasser löslicher Theil der Asche: von schwarzem Thee 2.7 pCt., von gelbem und grünem Thee 2.8 pCt.

Guter Thee darf daher nicht unter 30 pCt. an Extractivstoffen und 7.5 pCt. Gerbstoff, nicht mehr als 6.4 pCt. Asche und nicht weniger als 2 pCt. in Wasser lösliche Asche enthalten. Um eine Verfälschung mit Catechu zu erkennen, wird vorgeschlagen, 1 g Thee mit 100 ccm Wasser auszukochen, das Decoct mit überschüssigem Bleizucker zu kochen und das wasserhelle Filtrat mit Silbernitrat zu versetzen, wo-

bei bei Anwesenheit von Catechu ein starker, gelbbrauner, flockiger Niederschlag entsteht, während reiner Thee nur eine geringe, grauschwarze Trübung von metallischem Silber giebt. Ein Zusatz von Campecheholz wird durch Zusatz von neutralem Kaliumchromat zum Decoct, wodurch eine schwärzlich blaue Färbung hervorgebracht werden würde, leicht erkannt werden.

Aus einer kurzen Notiz „über das Quebrachoholz“ (S. 451), welches seit einiger Zeit als Gerbmateriale angewendet wird, sei hier erwähnt, dass dasselbe nach Jean 15.7 pCt. eines von dem der Eichenrinde u. s. w. verschiedenen Gerbstoffes, ferner 2.8 pCt. einer wie Gallussäure sich verhaltenden Säure und einen gelben Farbstoff enthält. Der Gerbstoff giebt mit Alkaloiden farblose, mit Leim und Brechweinstein hellfleischfarbene Niederschläge, mit Eisenvitriol einen grünlich braunen, mit Eisenoxydsalzen einen braunen, durch Essigsäure dunkler werdenden Niederschlag. Durch concentrirte Säuren wird er gefällt, beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure giebt er keine Gallussäure.

Hr. v. Rad, „Gewinnung von Benzoëssäure aus Benzylchlorid und Benzotrichlorid“ (S. 538) theilt mit, dass das Benzotrichlorid sich leicht durch Wasser unter Druck in Benzoëssäure umwandeln lasse, jedoch liege bei der technischen Darstellung der Säure die Schwierigkeit in der Gewinnung eines stets gleichmässigen Benzotrichlorids. Ferner macht Verfasser darauf aufmerksam, dass die aus Benzotrichlorid dargestellte Benzoëssäure nicht in grossen, spiessigen Krystallen sublimirt, dass sie ferner nach dem Schmelzen nicht in grossspiessigen, sondern in körnigen Kuchen erstarrt, und dass endlich ihre Salzlösungen einen eigenthümlichen bitteren Geschmack besitzen. Er glaubt diese Abweichungen der künstlichen Benzoëssäure einem Gehalt an gechlorter Benzoëssäure zuschreiben zu müssen.

Hr. H. Schwarz, „über die Zusammensetzung des Pyropissits“ (das. Bd. 232, 456) hat die in den Braunkohlenlagern Thüringens sich findende, hellgefärbte, sehr leichte feinpulverige Kohle, welche den mineralogischen Namen Pyropissit besitzt, chemisch untersucht. Es gelang ihm, durch Auskochen derselben mit weingeistiger Kalilauge mehr als 50 pCt. derselben aufzulösen und ein Kaliumsalz einer Säure zu gewinnen, welches nach der Reinigung mit Thierkohle etc. durch Salzsäure zersetzt eine fast farblose Säure lieferte. Dieselbe aus Ligroin oder Aether umkrystallisirt, zeigte die Zusammensetzung $C_{27}H_{54}O_3$. Hr. Schwarz nennt sie Oxycerotinsäure. Sie krystallisirt in kleinen, weissen Warzen, schmilzt beim Erhitzen, erstarrt bei 76° und brennt mit hellleuchtender, wenig russender Flamme. Sie ist einbasisch. Das Kaliumsalz $C_{27}H_{53}O_3K + 2H_2O$ bildet mikroskopisch kleine, oft sichelförmig gekrümmte Nadelchen, beginnt bei 120° zusammen zu sintern, ist aber erst bei 150° geschmolzen. Es verhält sich voll-

ständig wie Seife, löst sich in kochendem Wasser zu einer schwach opalisirenden, stark schäumenden Flüssigkeit, wird durch Salze aus seiner Lösung gefällt, giebt mit Kalk- und Magnesiasalzen etc. flockige Niederschläge u. s. w.

Es wurden noch dargestellt und untersucht das Natronsalz $C_{27}H_{53}O_3Na$, das Barytsalz $(C_{27}H_{53}O_3)_2Ba$ und das Silbersalz $C_{27}H_{53}O_3Ag$, welches am Licht sich braun färbte, ausserdem durch Sättigen der alkoholischen Säurelösung mit Salzsäure der Aethyläther $C_{27}H_{53}O_3 \cdot C_2H_5$, welcher bei $69-70^\circ$ erstarrt, und der Amyläther, der bei 64° erstarrt.

Beim directen Extrahiren des Pyropissits mit Aether, Ligroin, Weingeist wurden Substanzen erhalten, welche einen höheren Kohlenstoffgehalt zeigten als die Oxycerotinsäure und welche Hr. Schwarz als die Anhydride der Säure betrachtet: $C_{54}H_{106}O_5$ und $C_{27}H_{52}O_2$.

Im Anschluss an diese Untersuchung werden noch einige Analysen des Ozokerits mitgetheilt, die darthun, dass das Erdwachs nur ziemlich kleine Mengen Sauerstoff (1.5—2.6 pCt.) enthalten. Auf die aus den Analysen berechneten Formeln mag hier verwiesen werden.

Hr. Soxhlet, „die gewichtsanalytische Bestimmung des Milchfettes“ schlägt vor, die Milch (10 ccm) behufs Austrocknens mit dem doppelten Gewicht gebrannten Gypses zu mischen und dann in einem besonders construirten continuirlichen Extractionsapparate mit Aether auszuziehen. Das Austrocknen der Milch soll in 30 Minuten beendet sein, die Extraction erfordert nach seiner Angabe ungefähr 25 Minuten und bei Anwendung von wasserfreiem Aether das Trocknen des Fettes etwa 15 Minuten.

In den Sitzungsberichten der Academie der Wissenschaften zu München (1879, S. 1) empfiehlt Hr. Erlenmeyer „über die beiden isomeren Bromüre $C_3H_6Br_2$ “ zur Darstellung von Trimethylenbromid Allylbromid bei möglichst niedriger Temperatur (-16 bis -19°) mit trockener Bromwasserstoffsäure in einem zur Hälfte gefüllten gut verschliessbaren Gefässe zu sättigen, bei $30-40^\circ$ ca. 24 Stunden stehen zu lassen, dann wieder mit der gasförmigen Säure zu sättigen, bis nach mehrtägigem Stehen keine Absorption der Säure mehr stattfindet. Nach seinen Beobachtungen sind die günstigsten Bedingungen für Entstehung des Trimethylenbromids Erhaltung eines möglichst grossen Verhältnisses von trockener Bromwasserstoffsäure zum trockenen Allylbromid bei $30-40^\circ$ bis zu Ende der Reaction. Gewöhnliches Propylenbromid entsteht in um so grösserer Menge, je verdünnter die Bromwasserstoffsäure, durch Wasser oder durch entstandenes Trimethylenbromid, wird.

Hr. Erlenmeyer „über zwei isomere Säuren von der Zusammensetzung $C_6H_{10}O_2$ aus Diäthylglycolsäure“ hat ferner gefunden (S. 17),

dass die Diäthylglycolsäure bei der trockenen Destillation eine bei 198° siedende, bei -18° noch nicht erstarrende flüssige Säure $C_6H_{10}O_2$ liefert. Bringt man diese Säure mit rauchender Bromwasserstoffsäure zusammen, so verwandelt sie sich sofort in die isomere feste bei 42° schmelzende Aethylcrotonsäure. Dieselbe Umwandlung erleidet sie beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure und mit Kaliumhydrat, so dass sie beim Schmelzen mit Kaliumhydrat essigsaures und buttersaures Salz liefert.

In der Jenaischen Zeitschrift für Medicin und Naturwissenschaft Bd. 13 theilt Hr. Geuther „über die Produkte der Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch von Phosgenäther und Jodäthyl“ mit, dass ausser den neutralen ölförmigen Verbindungen: Kohlensäureäther, Aethyldiacetsäureäther (Aethylacetessigäther) und den zwei Verbindungen $C_9H_{18}O_2$ und $C_{20}H_{34}O_2$, die er früher in derselben Zeitschrift beschrieben hat (7, 208) noch zwei Säuren, Aethylmilchsäure $C_5H_{10}O_3$ und Propionsäure in dieser Reaction entstehen.

Hr. G. E. Abbot, „zur Kenntniss des Pyrophosphorsäureäthers“, hat daselbst (S. 13) die nach der Methode von Geuther und Michaelis durch Einwirkung von Natriumalkoholat auf Pyrophosphorsäurechlorid und nach Clermont aus pyrophosphorsaurem Silber mittelst Jodäthyl zu erhaltenden Aether auf ihre Identität unter einander verglichen und sie als völlig identisch gefunden. Beide werden durch Wasser zu Diäthylphosphorsäure zersetzt, geben mit Basen diäthylphosphorsaure Salze und liefern bei der Destillation bis 205° eine geringe Menge eines alkoholischen Destillats, von $205-217^{\circ}$ neutralen Phosphorsäureäther ($\frac{2}{3}$ der Gesamtmenge) und im Rückstande neben etwas Kohle Phosphorsäure und Monäthylphosphorsäure.

Hr. G. Laube, „über ein neues Derivat der Sulfoessigsäure, die Diäthyllessigdischwefelsäure“, (S. 38), hat gefunden, dass bei Digestion eines Gemisches von sulfoessigsäurem Natrium und überschüssigem sauren schwefelsauren Natrium mit Weingeist das Salz einer neuen Säure $C_6H_{14}S_2O_9 = CH_2SO_3H \cdot CO_2H + (C_2H_5)_2SO_4$ entsteht. Von dieser eigenthümlichen Verbindung ist das Bariumsalz, welches mit $1 H_2O$ krystallisirt, genauer beschrieben, ausserdem sind das Natrium-, Magnesium-, Zink-, Blei-, Kupfer- und Silbersalz dargestellt worden. Beim Erhitzen mit Wasser zersetzt sich das Bariumsalz in Alkohol, schwefelsaures Barium und Sulfoessigsäure.

Hr. R. Saenger, „über die Darstellung einiger Metallalkoholate“, (S. 47) hat versucht, durch Einwirkung der Chloride mehrerer Schwermetalle auf Natriumalkoholat die betreffenden Alkoholate darzustellen. Eisenchlorid erzeugt neben einer braunen Lösung einen braunrothen Niederschlag, aus der Zusammensetzung beider (nach Verjagung des Weingeistes) durch Wasser schliesst Hr. Saenger, dass in der Lösung

das Trialkoholat $\text{Fe}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ enthalten sei, während der Niederschlag das Monalkoholat $\text{FeO}(\text{OC}_2\text{H}_5)$ darstelle. Dieselben Produkte liefert Chromchlorid. Eisenchlorür und Chromchlorür gaben keine sicheren Resultate, Manganchlorür liefert in Alkohol unlösliches $\text{Mn}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, ebenso Kupferchlorid unlösliches $\text{Cu}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$. Die unlöslichen Alkoholate konnten nicht von dem entstandenen Kochsalz getrennt werden.

Hr. C. Portius, „über die Bildung von Dichlorhydrin und über die Einwirkung des Natriumamalgams und der Phosphorchloride auf Epichlorhydrin“ (S. 54) theilt zunächst mit, dass ausser dem gewöhnlichen bei 176° siedenden Dichlorhydrin kein zweites, bei 182 — 184° siedend, entsteht. Ebenso wenig konnte er als Nebenprodukte die von Reboul angegebenen Acetylverbindungen von Mono- und Dichlorhydrin beobachten, dagegen konnte er eine geringe Menge Monacetin, bei 254 — 258° siedend, isoliren. Durch Natriumamalgam wird nach seinen Beobachtungen das Epichlorhydrin in Allylalkohol, (Isopropylalkohol) und Diglycerin verwandelt. Durch Phosphorpentachlorid wird Epichlorhydrin wesentlich in Trichlorhydrin übergeführt, dagegen entsteht bei der Einwirkung von Phosphortrichlorid nach der Zersetzung des Produkts mit Wasser neben Dichlorhydrin eine in Wasser völlig unlösliche, nicht flüchtige Verbindung $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{Cl}_3\text{O}_3$, die jedoch laut einer Nachschrift des Hrn. Geuther anscheinend in noch nicht reinem Zustande analysirt worden war und vielleicht ein Chlorhydrin eines Polyglycerins ist.

339. R. Gerstl, aus London, den 2. Juli 1879.

In der Sitzung der Chemischen Gesellschaft am 19. v. M., der letzten der Saison 1878—79, waren die folgenden Mittheilungen eingegangen:

J. Stenhouse und C. E. Groves, „Gardenin“. Dieses aus Dekamaligummi, einer Ausschwitzung der *Gardenia lucida*, gewonnene, in einer früheren Notiz ¹⁾ bereits erwähnte Harz ist von Verfassern erneuertem und gleichzeitig eingehenderem Studium unterzogen worden. Das Harz, das nach Knoblauch riecht, liefert, im Dampfstrome destillirt, ein grösstentheils bei 170° übergehendes Oel. Aus dem rohen Produkte wird nach Rectification über Natrium ein bei 160° siedendes Terpen von der Zusammensetzung $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ erhalten. Eine geringe Menge des Oeles siedet bei 250° , und als Rückstand blieb eine dunkelbraune, aromatisch riechende, Spuren von Schwefel enthaltende Flüssigkeit zurück. Reinem Gardenin kommt die Formel $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_6$ zu. Beim Behandeln von 1 Th. Gardenin mit 10 Th. Salpetersäure

¹⁾ Diese Berichte X, 911.