

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:

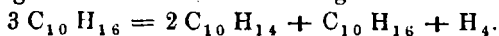
J. Stenhouse und C. E. Groves, „Gardenin“. Dieses aus Dekamaligummi, einer Ausschwitzung der *Gardenia lucida*, gewonnene, in einer früheren Notiz ¹⁾ bereits erwähnte Harz ist von Verfassern erneuertem und gleichzeitig eingehenderem Studium unterzogen worden. Das Harz, das nach Knoblauch riecht, liefert, 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.

von 1.24 spec. Gew. in der Kälte entsteht eine orangegelbe Flüssigkeit, die nach einigen Minuten fast ganz und gar zu einer Masse schön rother Krystalle erstarrt. Um fortschreitender Zersetzung vorzubeugen, müssen diese schnell gewaschen, getrocknet und aus kochendem Chloroform umkrystallisirt werden. Schon in der früheren Untersuchung erhielt dieses Derivat den Namen Gardeninsäure, obgleich die Verfasser angaben, nicht im Stande gewesen zu sein, den Säurecharakter festzustellen, und, in der That das Verhalten dieses Körpers gegen Reductionsmittel an das der Chinone unter gleichen Umständen erinnert. Derselbe ist leicht löslich in kalten, verdünnten Alkalien, aus welcher Lösung er durch Säuren in reinem Zustande, in welchem er die Formel $C_{14}H_{10}O_6$ besitzt, niedergeschlagen wird. Aus kalt übersättigter Lösung in Eisessig schlägt stark concentrirte Salpetersäure krystallinische Gardeninsäure nieder; werden diese Krystalle nach dem Waschen und Trocknen längere Zeit mit Eisessig gekocht und sodann aus dieser Lösung umkrystallisirt, so sind die erhaltenen Nadeln von dunklerer Färbung und lösen sich nunmehr nur in sehr geringer Menge in kalten Alkalilösungen. Aus Lösungen, die gekocht worden sind, fällt auf Zusatz von Säuren die Acetylverbindung $C_{14}H_8O_6(C_2H_3O)_2$ aus. Wenn Gardenin längere Zeit mit verdünnter Salpetersäure in Berührung gelassen worden ist, so entweicht ein Gas und es bleibt ein schön orangefarbener Körper, der sich unter dem Mikroskop als ein Gemenge farbloser Krystalle mit einer gelben, amorphen Substanz erweist. Durch sehr verdünnte Schwefelsäure wird Gardeninsäure in die Hydrosäure $C_{14}H_{14}O_6$ übergeführt.

H. E. Armstrong und W. A. Tilden, „Einwirkung von Schwefelsäure auf die Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{16}$ “. Es wurden insbesondere die aus amerikanischen und französischen Terpentinen stammenden Terpene untersucht. Das durch Einwirkung concentrirter Schwefelsäure erhaltene Terebin, das die Verfasser für Campher ansehen, wird durch lang fortgesetzte fractionirte Destillation als eine krystallinische, bei 47° schmelzende Masse gewonnen. Das Destillat enthält ferner bei 176° siedendes Terpin. Wird nicht concentrirte, sondern verdünnte Schwefelsäure in Anwendung gebracht, so findet sich im Destillate nur Terpin, kein Terebin.

H. E. Armstrong, „Ueber Terpene, Campher und verwandte Verbindungen“. Ein vom Verfasser untersuchtes Terebin enthielt beinahe ausschliesslich nur Cymol und einen bei 170° siedenden Körper $C_{10}H_{20}$. Andere Terpene lieferten ähnliche Resultate. In den meisten Fällen betrug die Menge des Cymols $3\frac{1}{2}$ pCt.; im russischen Terpinöl stieg jedoch die Menge auf 8 pCt. Der Verfasser meint, die Zersetzung verlief nach der Gleichung



Wird ein Gemisch von Terpentinöl mit einem Viertel seines Gewichtes Jod destillirt, so erhält man nicht nur Cymol oder den complicirten Körper von Preis und Raymann¹⁾, sondern noch ungefähr 33 pCt. eines in Schwefelsäure unlöslichen Kohlenwasserstoffs, der wahrscheinlich eine Mischung zweier bei 160° und 170° bezüglich siedender Hydride ist. Ausserdem treten kleine Mengen von Methyl und Jodmethyl auf.

H. E. Armstrong und Matthews, „Campherabkömmlinge“. Erhitzen von Bromcampher liefert neben Camphersäure einen nitrirten Körper. Dibromcampher wird bei gleicher Behandlung vollständig zersetzt. Durch Einwirkung von Chlor bei 100° entstehen die entsprechenden Mono- und Dichlororderivate; ersteres verhält sich gegen Salpetersäure wie der Bromabkömmling und wechselt bei Behandlung mit alkoholischem Aetzkali seinen Wasserstoff gegen Hydroxyl um. Mit Brom vereinigt sich der Monochlorkörper zu einer prachtvoll krystallisirenden Doppelverbindung; die analoge Jodverbindung lässt sich leicht mittelst Chlorjods darstellen.

R. Warington, „Bestimmung der Salpetersäure durch Indigo“. Der Verfasser empfiehlt diese Methode wegen ihrer Einfachheit, Empfindlichkeit und Schnelligkeit, glaubt aber darauf aufmerksam machen zu müssen, dass die Richtigkeit der Ergebnisse von mehreren Bedingungen abhängt. Eine Lösung reinen Indigotins sei dem mehr allgemein benutzten indigoschwefelsauren Natron vorzuziehen, weil die erstere beim Oxydiren mit Salpetersäure sich heller färbt, was selbst einen höchst geringen Ueberschuss von Indigo leicht wahrnehmen lässt. Die Menge von Indigo, die einer gewissen Menge Nitrat entspricht, muss durch eine Reihe von besonderen Versuchen festgesetzt werden und die erhaltenen Daten dienen dann, tabellarisch zusammen gefügt, als Grundlage für die analytischen Bestimmungen. Die Temperatur der Lösung zu Anfang der Reaction ist von einigem Einfluss auf die Oxydation, und ebenso die Gegenwart von Chloriden. Nitrite können mittelst dieser Indigomethode nicht bestimmt werden; sie müssen vorher in Nitrate überführt werden.

E. Schunck, „Notiz über den Purpur der Alten“. Nachdem der Verfasser die wichtigeren früheren Arbeiten²⁾ über diese interessante, aus mehreren Arten von Weichthieren erhaltbare Farbe kurz erwähnt hatte, resumirte er alles bisher Bekannte in Folgendem: Die färbende Secretion des Thieres gleicht Eiter und ist in einem kleinen, weisslichen Gehäuse unter der Schale nahe dem Kopfe enthalten. Wird ein Stück weissen Leinenzeugs mit diesem Stoffe getränkt und dem

¹⁾ Diese Berichte XII, 219.

²⁾ Cole, Phil. Trans. 1865. — Reaumur 1740; Dutrawal 1736 und Bancroft 1803.

Sonnenlichte ausgesetzt, so geht das ursprüngliche Gelb durch Grün, Blau, in Purpur oder Scharlach über, unter gleichzeitiger Entbindung eines starken, an Knoblauch oder *Assa foetida* erinnernden Geruches. Tageslicht ist unerlässlich für das Zustandekommen dieser Farbentwicklung; im Dunklen kann die Secretion Jahre lang unverändert aufbewahrt werden, und zwar unzersetzt, denn beim an's Lichtkommen tritt der Farbenwechsel sogleich ein. Der Vorgang steht in keiner Verbindung mit dem Sauerstoff der Luft, denn die Farbänderung findet auch in einer Wasserstoff- oder Stickstoffatmosphäre, ja sogar im Vacuum statt. Die Farbe wird weder von den Seifenalkalien noch von den meisten Säuren angegriffen; Chlor und Salpetersäure zerstören sie aber. Der Verfasser hat mit *Purpura lapillus* experimentirt, welche er an der Küste von Hastings von Felsen zur Zeit der Ebbe einsammelte. Die blassgelbe Secretion wird, wenn sie dem Lichte ausgesetzt wird, auch ohne auf Linnen aufgetragen zu sein, purpurfarben. Kochen ist ohne allen störenden Einfluss auf die Farbenwandlung. Der eigentliche Farberzeuger kann durch Alkohol und Aether aus den pulverisirten Gehäusen ausgezogen werden; die goldgelbe Lösung wird unter dem Einfluss des Lichtes purpurfarben und es fällt aus dieser schliesslich ein krystallinisch-körniges, purpurnes Pulver. Salzsäure zersetzt die Secretion in nahezu derselben Weise wie das Sonnenlicht. Aus 400 Thieren erhielt der Verfasser 7mg des purpurnen Pulvers, das in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich, in siedendem Benzol und siedendem Eisessig in geringem Grade löslich, in kochendem Anilin ganz leicht löslich ist. Die letztere Lösung zeigt einen breiten Absorptionstreifen zwischen C und D. Zwischen Uhrgläsern erwärmt, sublimiren Krystalle von metallischem Lustre, deren Rändern tief indigoblau gefärbt sind. Die Schwefelsäurelösung des Farbstoffes hat einen Absorptionstreifen zwischen D und E. Nach Ansicht des Verfassers deutet dies dahin, dass dieser Farbstoff, den er Punicin zu nennen vorschlägt, einem unbekannten Gliede der Indigogruppe angehört.

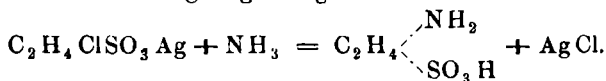
W. Ramsay, „Ueber die Bildungswärme von Anilin, Picolin u. s. w.“¹⁾. Die zum Erhalten der hier angegebenen Daten befolgte Methode war eine indirecte. Es wurde die Menge der Wärme, welche die Verbrennung der Elemente einer Verbindung liefert, berechnet; die von der Substanz bei der Verbrennung entwickelte Wärmemenge wurde bestimmt; der Unterschied zwischen diesen zwei Daten repräsentirt die in der Zersetzung der Verbindung absorbierte Wärmemenge. Die Oxydationsmischung bestand aus 3 Theilen chloresauern und 1 Theil salpetersauern Kali und einer geringen Menge Schwefelsäure.

Anilin	2747	Calorien
Picolin	5753	-
Dipicolin	8084	-

¹⁾ Diese Berichte XII, 1024.

Glycerin . . .	1364	Calorien
Furfurol . . .	5985	-
Toluidin . . .	1281	-
Lutidin . . .	7184	-
Pyridin . . .	7117	-
Pyrrol . . .	4056	-

J. W. James, „Aethylenchlorschwefelsäure.“ Der Verfasser stellte dieselbe durch Oxydation von Aethylenchlorschwefelcyan, $C_2H_4Cl.CNS$, her, die letztere Verbindung wurde durch Behandlung von Schwefelcyankali in absolutem Alkohol mit Chlorbromaethylen erhalten. Dieselbe ist in gereinigtem Zustande ein bei 202 bis 203° siedendes, farbloses Oel, das unangenehm riecht, die Augen angreift, und dessen Dämpfe mit violetter Farbe brennen. Durch rauchende Salpetersäure wird das Oel zu Aethylenchlorschwefelsäure, $C_2H_4Cl.SO_3H$, oxydirt. Digeriren des Silbersalzes mit Ammoniak in zugeschmolzenen Röhren bei 100—120° lieferte eine geringe Menge reines Taurin nach der Gleichung



T. Carnelly und W. C. Williams, „Bestimmung hoher Siedepunkte“. Vor einiger Zeit haben die Verfasser eine Methode zur Bestimmung von Siedepunkten, für welche das Quecksilberthermometer nicht ausreicht, beschrieben.

Sie besteht darin, dass eine Substanz, deren Schmelzpunkt genau bekannt ist, dem Dampfe des Körpers, dessen Siedepunkt zu bestimmen ist, ausgesetzt wird. Mittelst dieser Methode wurden die folgenden Daten erhalten:

Palmitinsäure . . .	siedet bei	339° bis 356°
Stearinsäure . . .	- -	359° - 383°
Selen	- -	676° - 683°
Chlortellur . . .	- -	327°
Tetrachlortellur . .	- -	414°
Tetrabromtellur . .	- -	414° bis 427°
Zinnchlorür . . .	- -	617° - 628°
Zinnbromür . . .	- -	617° - 634°.

Bei Benutzung reiner Metalle von bekanntem Schmelzpunkte als Gradmesser ergaben sich die folgenden Zahlen:

Chlorblei . . .	siedet bei	861° bis 1000°
Chlorcadmium . .	- -	- - -
Natrium . . .	- -	- - -
Kalium . . .	- -	719° - 731°
Wismuth . . .	- -	1090° - 1600°
Blei	- -	1600° - 1800°
Zinn	- -	- - -
Antimon . . .	- -	1090° - 1600°.

Die Verfasser glauben ein gewisses Verhältniss zwischen den Zahlen für die Halogene einerseits, und jenen für Schwefel, Selen und Tellur anderseits wahrnehmen zu können, doch differiren die als einander gleich angenommenen Zahlen zuweilen um 10^0 bis 13^0 .

Zwei weitere, an diesem Abende vorgetragene Mittheilungen, über das trockne Kupferzinkpaar von Gladstone und Tribe und über Beiträge zur Kenntniss der Stärke von Brown und Heron lasse ich, da ich dieselben nicht zu sehr abkürzen will, für meinen nächsten Brief.

340. Rud. Biedermann: Bericht über Patente.

F. Dupré und C. N. Hake in Stassfurt. Verfahren zur Entfernung des Chlormagnesiums aus Kainit. (D. P. No. 6053, v. 9. November 1879.) Das Verfahren besteht in dem Zusatze einer concentrirten Lösung von schwefelsaurem Magnesium zu dem Mahlgute des Kainits (K_2SO_4 , $MgSO_4$, $MgCl_2$, $6H_2O$), wie es von den Bergwerken zu Düngezzwecken geliefert zu werden pflegt. Es geht sofort Chlormagnesium und dann Chlornatrium in Lösung und zwar so vollständig, dass reiner Schönit resultirt. Das Verfahren kann heiss oder kalt ausgeführt werden:

a) Eine heisse, gesättigte Lösung von schwefelsaurem Magnesium, deren Gehalt von der Menge an $MgCl_2$ im Kainit abhängig gemacht werden muss, wird mit Kainit versetzt, der sich vollständig auflöst. Aus dieser Lauge krystallisirt beim langsamen Erkalten das Doppelsalz: $K_2SO_4 + MgSO_4 + 6H_2O$ in schönen grossen Krystallen aus, die durch Abspritzen mit Wasser von adhärirender Lauge befreit werden. Die Ausbeute beträgt $\frac{2}{3}$ des Gehaltes an schwefelsaurem Kalium im angewendeten Kainit. Da durch das Auflösen des Chlormagnesiums in der Lauge von schwefelsaurem Magnesium ein Theil des gelösten Bittersalzes sich niederschlägt, so kann beim völligen Abkühlen der Lauge diese Ausscheidung von Bittersalz eine Verunreinigung ergeben, deren Eintreten durch Ablassen der Lauge in lauwarmem Zustande oder durch Verdünnung der heissen Lösung verhindert werden soll.

b) Zu einer fein gemahlene Menge Kainit wird kalte Lauge von schwefelsaurem Magnesium gefügt und die ganze Masse gerührt. Sehr bald sind Chlormagnesium und Chlornatrium ausgezogen, und es bleibt ein Rückstand, der auch hier bei nur $\frac{1}{3}$ Verlust des ursprünglichen Gehaltes an Kaliumsulfat im Kainit die Verbindung K_2SO_4 , $MgSO_4$ als Krystallmehl enthält, gemischt mit mehr oder weniger Bittersalz je nach Concentration der angewendeten Lauge.