

## Correspondenzen.

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

In Poggendorff's Annalen (Ergänzungsband 8. 4) theilt Hr. Kohlrausch mit, dass das Dichtigkeitsmaximum der Schwefelsäure bei der 2pCt. Wasser enthaltenden Säure sich befinde.

Das specif. Gew. der Schwefelsäure ist:

für 100 pCt. Säure =	1.8342
- 99 - - =	1.8376
- 98 - - =	1.8386
- 97 - - =	1.8383 u. s. w.

Spritzt man auf reine, aus schwach rauchender Schwefelsäure umkrystallisirte Säure vorsichtig ein wenig mit etwas salpetersaurem Diphenylamin versetztes Wasser, so sieht man, dass die entstehenden tiefblauen Tropfen langsam untersinken.

In demselben Journal (Märzheft) hat Hr. R. Rühlmann aus den von Hrn. Thomsen veröffentlichten thermochemischen Untersuchungen berechnet, dass die Affinitätsunterschiede zwischen Chlor, Brom und Jod zu den Metallen constante Grössen sind, und zwar dass die entwickelte Wärmemenge für die Vereinigung von Chlor mit irgend einem Metalle um 10940 Wärmeeinheiten grösser ist als bei der Vereinigung von Brom mit demselben Metalle, und um 26150 Calorien grösser wie bei der Vereinigung von Jod. Beide sind wiederum Multipla der Zahl 5350 (2 und 5 mal), welche in einfachem Verhältniss stehe zu den von Thomsen hervorgehobenen Grundzahlen bei den Affinitätserscheinungen 18725 ( $= \frac{1}{2} \times 5350$ ) und 13375 ( $= \frac{3}{4} \times 5350$ ).

In Dingler's Journal (Märzheft I) veröffentlicht Hr. Kathreiner ausführlich eine Reihe von Versuchen, die er angestellt hat, um die Genauigkeit der verschiedenen Methoden zur Gerbstoffbestimmung in den Gerbmaterialien zu prüfen. Er bespricht in diesem Heft nur die Methode von Carpené, die von Barbieri dahin abgeändert ist, dass die mit überschüssigem ammoniakalischen Zinkacetat versetzte Gerbstofflösung zum Kochen erhitzt, auf  $\frac{2}{3}$  des Volumens abgedampft, nach dem Erkalten filtrirt, der Niederschlag in verdünnter Schwefelsäure gelöst und die filtrirte Lösung mit Chamäleon titirt wird. Hr. Kathreiner fand, dass diese überaus umständliche Methode völlig unzuverlässige Resultate giebt.

Hr. J. Skalweit berichtet über Mehlverfälschungen und die Methoden zu ihrer Erkennung. Von diesen seien hier einige wieder-

holt. Alaun wird bekanntlich am besten im Brot erkannt durch Campecheholzinctur. Nach Horsley wird ein Theelöffel voll Tinctur (bereitet durch Digeriren von 1 Th. Campecheholz mit 20 Th. Holzgeist) und ebenso viel Ammoniumcarbonatlösung in ein Weinglas voll Wasser gethan, in die blassrothe Mischung das verdächtige Brot getaucht, nach 5 Minuten herausgenommen und auf eine Platte zum Trocknen gelegt. Bei Abwesenheit von Alaun verschwindet nach 1—2 Stunden die rothe Farbe vollkommen, während im anderen Falle das Brot eine blaue Farbe annimmt. Wird das Brot grünlich, so deutet dies auf Kupfer. Bei Gegenwart von Eisen wird das feuchte blaugefärbte Brot durch Versetzen mit ein paar Tropfen Essigsäure schmutzig weiss, während bei Gegenwart von Alaun dadurch eine rosenrothe, oder röthlich gelbe Färbung entsteht.

Einen Zusatz von Kupfervitriol, der nach Sarzeau erst bei ca.  $\frac{1}{1000}$  schädlich wird, erkennt man bis auf ca.  $\frac{1}{1000}$  durch Betupfen mit Ferrocyankaliumlösung an der deutlichen Rothfärbung.

Für Verfälschungen mit Gyps, Schwerspath, Kreide, Thon etc.. die übrigens nach Skalweit bei uns in Deutschland sehr selten vorkommen sollen, wird Einäscherung des Mehls oder Brotes und Untersuchung der Asche, die schon durch ihr relatives Gewicht eine Verfälschung anzeigen würde, als das sicherste Mittel beibehalten.

Hr. G. Thenius berichtet über Versuche, die er in grossem Maassstabe mit den Oelen aus dem Holztheer angestellt hat. Er hat das durch Destillation aus dem Theer erhaltene Rohöl von Holzgeist, Essigsäure und Kreosot sorgfältig befreit und dann mehrfach rectificirt. Dabei erhielt er schliesslich folgende Fractionen:

1) bei 47—52° siedend, wasserhelles, stark lichtbrechendes Oel, von aromatischem und an Chloroform erinnerndem Geruch und vom spec. Gew. 0.660, etwas löslich in Wasser. Mit reiner Salpetersäure bildet sich beim Erwärmen eine Nitroverbindung, ebenso erzeugt Chlorgas einen stark riechenden Körper. Hr. Thenius nennt diese Fraction Iridol und glaubt, dass sie verschieden von dem Reichenbach'schen Eupion ist.

2) bei 52—55° siedend, wasserhelle, minder stark lichtbrechende Flüssigkeit vom spec. Gew. 0.700 deren Geruch an Terpentinöl erinnert, unlöslich in Wasser. Sie giebt auch eine Nitroverbindung und eine Chlorverbindung, welche wie Citronenöl riecht. Er giebt deshalb dieser Fraction den Namen Citriol.

3) bei 57—60° siedend, ist eine Flüssigkeit, die geringen Geruch besitzt, das spec. Gew. 0.750 hat. Die Chlorverbindung, ebenfalls durch Einwirkung von Chlorgas erhalten, hat Himbeergeruch, daher nennt er die Fraction Rubidol.

4) bei 60—70° siedend, spec. Gew. 0.800 hat geringen Geruch nach Leder, deshalb wird sie Coridol genannt. Chlorgas bildet einen Krystalle absetzenden Körper.

5) bei 70—80° siedend, spec. Gew. 0.850, hat benzolähnlichen Geruch, daher Benzidol genannt; rauchende Salpetersäure bildet eine zimmtartig riechende Nitroverbindung, Chlorgas eine beim Stehen Krystalle absetzende Verbindung, die beim Erhitzen sich zersetzt und neben Wasser einen stark zimmtartig riechenden öligen Körper übergehen lässt. Der Verfasser setzt diese Versuche fort, die bei der Flüchtigkeit der Substanzen nur dann erfolgreich werden können, wenn man mit sehr grossen Quantitäten arbeitet (es sind jedesmal 400 Kg. rohes Holzöl der Destillation unterworfen worden). Nachträglich sei noch erwähnt, dass bei den Destillationen anfangs stets grosse Rückstände in den Retorten bleiben, so bei der ersten Destillation 100 Kg. (25 pCt.), nach dem Schütteln mit Natronlauge zur Entfernung des Kreosots und Abheben des Oels 40 pCt. u. s. w.

Im Archiv der Pharmacie (April) giebt Hr. O. Hesse eine Uebersicht über die Alkaloide der Chinarinden, die er bereits in den Berichten (X. 2152) ausführlicher gegeben hat; ferner theilt er mit, dass die Codeïnreaction mit eisenoxydhaltiger Schwefelsäure in der Weise auszuführen sei, dass man 2—3 Mgr. feingepulvertes und im Exsiccator getrocknetes Codeïn mit 1—1.5 Cc. Schwefelsäure übergiesst. Die Auflösung erfolgt sogleich. Bei reiner Schwefelsäure bleibt die Lösung farblos. Wendet man dagegen eine mit einer geringen Menge Eisenchlorid versetzte Schwefelsäure an, dann erfolgt Blaufärbung.

Hr. J. Jobst macht Mittheilung über verschiedene Präparate von gerbsaurem Chinin, die er auf ihren Gehalt an Chinin untersucht hat. Er versuchte verschiedene Methoden zur Zersetzung des Tannats und fand als das beste: Zusammenreiben mit frisch bereitetem Kalkbrei, Eintrocknen der Masse auf dem Wasserbade und Ausziehen des Rückstandes mit Chloroform. Hr. Jobst hat nun gefunden, dass Chinin und Gerbsäure Verbindungen der verschiedenartigsten Zusammensetzung geben, dass man daher, um gleichmässige Präparate zu erhalten, stets dieselben Mengen Chininsulfat und Gerbsäure anwenden müsse. Die sogenannten nicht bitter schmeckenden Chinintannate verdanken diese Eigenschaft ihrem zu geringen Gehalt an Chinin. Hr. Jobst hat in einem solchen „geschmacklosen Chinin“ statt der von der Pharmacopöe verlangten 22.5 — 23 pCt. Chinin 4.46 pCt. Chinin, 7.33 pCt. Cinchonidin, 11.97 pCt. Conchinin (Chinidin) gefunden. Er empfiehlt daher die jedesmalige Prüfung auf den Gehalt an Alkaloiden und deren Reinheit.

Der oben erwähnte Chloroformauszug in einem Becherglas verdunstet und bei 120° getrocknet giebt die Summe der Alkaloide an. Der Inhalt des Bechergläschens in wenig Wasser mittelst einiger Tropfen verdünnter Schwefelsäure gelöst, filtrirt und mit 3 — 4 Cc. Aether und überschüssigem Ammoniak übergossen und umgeschüttelt,

muss eine klare, in zwei Schichten sich theilende Flüssigkeit geben, wenn nur Chinin vorhanden war.

Hr. C. Jehn macht in einer Notiz über Butteruntersuchung nach Hehner darauf aufmerksam, dass nach seinen eigenen Untersuchungen guter und reiner Butter die Summe der nicht in Wasser löslichen Fettsäuren bis auf 89 pCt. stieg, dass daher die von Hehner gegebene Grenzzahl von 88 pCt. zu niedrig gegriffen sei und man als Grenzzahl nach dem Vorschlage von Kretzschmar die Zahl 90 pCt. setzen müsse.

Hr. E. Heintz macht in der Zeitschrift für analytische Chemie (Separatabdruck aus Bd. 17) den Vorschlag, bei der Ausmittelung der Alkaloide in gerichtlich-chemischen Analysen nach der Stas-Otto'schen Methode nicht die Alkaloide aus ihren Lösungen auszuschütteln, sondern die nach Verdunstung des Alkohols bleibenden sauren wässerigen Rückstände mit weissem Bolus, der vorher mit Salzsäure ausgekocht und dann gut ausgewaschen ist, anzurühren, im Wasserbade zu trocknen, und dann mit dem betreffenden Lösungsmittel auszuziehen u. s. w.

#### 247. Georg Wagner, aus St. Petersburg, im April 1878.

Sitzung der russischen chemischen Gesellschaft am  
6./18. April 1878.

Hr. M. Kaschirsky theilt über „Einwirkung von Zinkmethyl auf Bromanhydride der Monobromsäuren der  $\alpha$ -Reihe“ mit. In der Absicht, den Mechanismus der von Winogradoff studirten Reaction zinkorganischer Verbindungen auf Bromacetylbromür (dies. Berichte X, 407), welche bekanntlich vollkommen unerwartete Resultate geliefert hat, aufzuklären, unternahm Hr. Kaschirsky eine Untersuchung des Verhaltens von Zinkmethyl gegenüber den Bromanhydriden der höheren Homologen der Bromessigsäure<sup>1)</sup>. Durch Zusammenbringen von Zinkmethyl mit  $\alpha$ -Brompropionylbromür (destillirt ohne sich zu zersetzen bei 155°) wurde ein Hexylalkohol erhalten, der bei 118—119° siedete und unter —25° fest wurde. Das aus ihm dargestellte Chlorür ging gegen 112° über und erstarrte bei —2°. Der Siedepunkt des Jodanhydrids wurde bei circa 140°, der Gefrierpunkt bei —3° gefunden. Das correspondirende Hexylen destillirte zwischen 72—74° und ging mit Brom in eine feste, bei 169° schmelzende Verbindung ein. Die Oxydation des Alkohols lieferte Aceton und Essigsäure. Diese Er-

<sup>1)</sup> Die nachstehenden Bromanhydride der Monobromsäuren wurden durch Einwirkung von Br auf die Bromanhydride der entsprechenden Säuren bei 100° in zugeschmolzenen Röhren dargestellt. Ihre Zugehörigkeit in die  $\alpha$ -Reihe wurde durch Ueberführung in Brom- und Oxyssäuren controlirt.