

X, 1202), dasselbe Dichlorid gaben. Folgendes sind die Terpene, mit denen nach dieser Richtung hin Versuche gemacht worden sind.

Ursprung des Terpens	Drehung	Siedepunkt
Australen aus amer. Terpentinöl	+	156°
Terebthen aus französ. Terpentinöl	—	156°
- aus <i>Juniperus communis</i>	—	156°
Citren aus Citronenöl (besonders in England		
aus Citronen destillirt	+	176°
Hesperiden aus Orangenöl	+	176°
Bergamen aus Bergamottöl	+	176°
Carven aus Kümmelöl	+	176°
Terpen aus Fichtennadelöl	—	174—176°
Terpen aus Harzessenz	0	174—176°.

Das aus Atterberg's Sylvestren gewonnene Dihydrochlorid, $C_{10}H_{18}Cl_2$, schmilzt bei 72—73°, krystallisirt in einer andern Weise, und obgleich es sich durch Wasser zersetzt, giebt es ein Hydrat, das anscheinend kein gewöhnliches Terpinol ist.

Das in dieser Abhandlung beschriebene Terpen-Dihydrochlorid (Schmelzpunkt 48°) zersetzt sich durch einfache Anwendung von Wärme, und durch fortgesetztes Sieden in einem Kölbchen, das mit einem Rückflusskühler versehen ist, wird es vollkommen in Chlorwasserstoff und Köhlenwasserstoff, Terpinylen, zerlegt. Ein Theil des Kohlenwasserstoffes wird zu gleicher Zeit in viscöse Polymere verwandelt. Es lässt sich aber nicht wieder mit Chlorwasserstoff vereinigen, um von Neuem Dichlorid hervorzubringen.

So lassen sich also Terpene der beiden Klassen, die resp. zu 156° und 176° sieden und in ihren optischen Eigenschaften sehr verschiedenen von einander sind, durch diese Behandlung in ein und denselben inactiven Kohlenwasserstoff verwandeln.

Correspondenzen.

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

In der Zeitschrift für analytische Chemie (Bd. 18, Heft 2 und 3) empfiehlt Hr. J. Köttsdörfer „zur Untersuchung der Butter auf fremde Fette“ die Butter mit titrirter alkoholischer Kalilauge zu verseifen und den Ueberschuss der verwendeten Kalilauge mit Salzsäure zurückzutitriren. Als Indicator benutzt er das Phenolphthalein. Da die Butter grössere Mengen von Säuren mit niederem Moleculargewicht enthält, so erfordert sie zu ihrer Verseifung mehr KHO

(221.5—232.4 mg KHO) als Kunstbutter (ca. 197 mg KHO auf 1g Fett).

Hr. L. Weigert „über Essigsäurebestimmung im Weine“ schlägt vor, das Verfahren von E. Kissel, (mehrmalige Destillation des mit Phosphorsäure versetzten Weins und Titration des Destillats) so abzuändern, dass die Destillationen im luftverdünnten Raume ausgeführt werden.

Hr. J. Petri „über den Nachweis von Mutterkorn im Mehle auf spectrokopischem Wege“ lässt ca. 20 g Mehl mit Alkohol so oft auskochen, bis der jedesmal decantirte Alkohol nicht mehr gelb, sondern farblos erscheint, dann das mit Alkohol übergossene Mehl mit 20 Tropfen verdünnter Schwefelsäure versetzen, umrühren und filtriren. Das jetzt röthlich gefärbte Filtrat (auf Zusatz verd. Säuren entsteht im Mutterkorn ein in Weingeist, Aether etc. leicht löslicher rother Farbstoff) wird im Spectralapparat untersucht und zeigt selbst bei grosser Verdünnung zwei Absorptionsstreifen, von denen der eine in Grün, zwischen E und F, der andere in Blau, zwischen F und G liegt. Hr. Petri hat auch versucht, auf der Intensität der Rothfärbung eine quantitative Bestimmungsmethode des Gehalts von Roggenmehl an *Secale cornutum* zu begründen.

H. Albert und L. Siegfried „Beiträge zur Werthbestimmung der Superphosphate“ bestätigen, das die von Fresenius u. A. vorgeschlagene Methode der Bestimmung der resorbirbaren Phosphorsäure mittelst citronensauren Ammoniums die sichersten Resultate liefern.

B. E. Dietzell und M. G. Kressner „über die Bestimmung der Phosphorsäure im Fischguano“ haben gefunden, das in den als Guano verwertheten Fischabfällen ein Theil des Phosphors in organischer sehr beständiger Verbindung enthalten sei, und dass man daher denselben zur Bestimmung der Phosphorsäure nur in Salpetersäure lösen oder einfach veraschen, nicht aber mit Soda-Salpeter schmelzen dürfe.

H. Köhler beschreibt einen „Apparat zur Bestimmung der Löslichkeit“ von Substanzen in leicht flüchtigen Flüssigkeiten, wie Aether, Chloroform u. s. w. oder von solchen Stoffen, die sehr hygroskopisch sind. Der Apparat ist eine Modification des von V. Meyer in den Berichten (VIII, 998) angegebenen.

Hr. A. Gawalowski hat Scheibler's Calcimeter etwas modificirt und gleichzeitig zum Gebrauch als Azotometer eingerichtet.

Im Correspondenzblatt des Vereins analytischer Chemiker (No. 6—10) giebt H. Precht an, dass die von Cornet vorgeschlagene Methode zur volumetrischen Bestimmung des Kaliums durch Fälln als unterschwefligsaures Wismuthkalium keine brauchbaren Resultate liefere.

Hr. A. Stromeyer theilt mit, dass man bei der Untersuchung des rohen holzessigsäuren Kalks auf seinen Gehalt an Calciumacetat nicht, wie es häufig geschieht, die Menge des Kalks, sondern der Essigsäure (Destillation nach Zusatz von Phosphorsäure) bestimmen müsse, weil bei der Kalkbestimmungsmethode ein um 4—5 pCt. höherer Werth gefunden wird.

Hr. G. Wolfram beschreibt ausführlich ein Verfahren „zur quantitativen Bestimmung des Theobromins im Cacao und in der Chocolate.“ Die zum Brei zerriebene und mit kochendem Wasser behandelte Masse wird mit ammoniakalischem Bleiessig, das Filtrat mit Natronlauge versetzt und zur Entfernung des Ammoniaks stark eingedampft (auf $\frac{1}{15}$ des Volumens), dann mit Schwefelsäure angesäuert, filtrirt und mit einem grossen Ueberschuss von phosphorwolframsaurem Natron gefällt. Der mit 6—8 procentiger Schwefelsäure ausgewaschene Niederschlag wird mit Barytwasser bis zur stark alkalischen Reaction behandelt, der überschüssige Baryt mit Schwefelsäure neutralisirt und ein Ueberschuss der letzteren mit Bariumcarbonat fortgeschafft. Das Filtrat wird eingedampft und der Rückstand gewogen. Da jedoch derselbe stets etwas Baryt noch enthält, so wird er geglüht und die Asche abgezogen.

Hr. Aubry schlägt vor, die Salicylsäure im Biere und ähnlichen dunklen Flüssigkeiten so nachzuweisen, dass man die betreffende Flüssigkeit der Dialyse unterwirft und das wenn nöthig eingedampfte Dialysat mit Eisenchlorid prüft.

Im „Journal für praktische Chemie“ (Heft 5—7) beschreibt Hr. H. Ost ausführlich seine Untersuchungen über die Pyromekonsäure (vgl. Ber. XII, 273). Die freie Säure siedet constant bei ca. 225° , eine Dampfdichtebestimmung derselben im Anilindampf misslang, weil die Säure zu langsam verdampfte und sich theilweise zersetzte. Sie bildet zwei Reihen von Salzen, $C_5H_3O_3M$ und $C_5H_3O_3M + C_5H_4O_3$, von denen die letzteren als dipyromekonsaure Salze bezeichnet werden. Beide Reihen von Salzen reagiren alkalisch, sind sehr unbeständig, zersetzen sich beim Kochen mit Wasser, färben sich am Licht und beim Erwärmen auf 100° und verpuffen schwach bei stärkerer Hitze. Durch geringen Ueberschuss von Base wird die Pyromekonsäure rasch zerstört, indem sich reichlich Ameisensäure bildet.

Von Salzen wurden analysirt das Kaliumsalz, $C_5H_3O_3K$, (lange Nadeln), das Natriumsalz, $C_5H_3O_3Na + C_5H_4O_3$, die Bariumsalze, $(C_5H_3O_3)_2Ba + 3H_2O$ (seidenglänzende, ziemlich lösliche Nadelbüschel) und $(C_5H_3O_3)_2Ba + 2C_5H_4O_3$ (kleine, gelbliche Prismen) und die Kalksalze, $(C_5H_3O_3)_2Ca + aq.$ (lange, farblose Nadeln) und $C_5H_3O_3)_2Ca + 2C_5H_4O_3$ (kleine, farblose Prismen). Die Acetylverbindung, aus der Säure mittelst Chloracetyl dargestellt, bildet

farblose, leicht lösliche, bei 91° schmelzende Prismen. Durch Einleiten von Salzsäuregas in die ätherische Lösung der Säure entsteht die Salzsäureverbindung der Pyromekonsäure $C_5H_4O_3 \cdot HCl$, durch Schwefelsäure die Verbindung $2C_5H_4O_3 \cdot H_2SO_4$, beide durch Wasser sofort in ihre Bestandtheile zerfallend. Auf Zusatz von Salpetersäure zu einer eisessigsäuren Lösung der Pyromekonsäure entsteht in heftiger Reaction Nitropyromekonsäure $C_5H_3(NO_2)O_3$, welche hellgelbe Prismen bildet, in kaltem Wasser sehr schwer mit intensiv gelber Farbe löslich ist, durch kochendes Wasser unter lebhafter Gasentwicklung zersetzt wird und ebenso in Weingeist schwer löslich ist. Beim Erhitzen zersetzt sie sich ohne zu verpuffen. Ihre wässrige Lösung färbt Eisenchlorid blutroth. Sie bildet leicht Salze, wird aber durch überschüssige Base schon in der Kälte rasch zersetzt. Das Natronsalz, $C_5H_2(NO_2)O_3Na$, bildet goldgelbe Blättchen, das Baryt- und das Kalksalz sind krystallinische Niederschläge. Das Silbersalz, $C_5H_2(NO_2)O_3Ag$, bildet orangegelbe, in kaltem Wasser unlösliche Krystallwärrzchen. Aus dem Silbersalz konnte mittelst Jodäthyl der Aethyläther nicht dargestellt werden.

Durch Zinn und Salzsäure wird die Nitromekonsäure zur Amidomekonsäure reducirt, deren Chlorhydrat $C_5H_3(NH_2)O_3 \cdot HCl + H_2O$ in grossen, leicht löslichen rhombischen Säulen krystallisirt. Die freie Amidosäure, $C_5H_3(NH_2)O_3$, bildet farblose, in kaltem Wasser ziemlich schwer lösliche Nadeln, reducirt Silbernitrat schon in der Kälte und giebt mit Eisenchlorid eine indigoblaue Färbung, die durch mehr Eisenchlorid in grün, schliesslich in blutroth übergeht.

Nitrosodipyromekonsäure entsteht als citronengelber Niederschlag beim Einleiten von salpetriger Säure in eine ätherische Lösung der Pyromekonsäure. Ueberschüssige salpetrige Säure erzeugt Nitropyromekonsäure. Die Nitrosoverbindung ist sehr unbeständig, nimmt schnell den Geruch nach Blausäure an und färbt sich am Licht dunkler, durch Wasser und Weingeist wird sie zunächst in Pyromekonsäure und Nitrosopyromekonsäure zerlegt, nach längerer Zeit bildet sich aber neben anderen Produkten eine wasserstoffreichere Doppelverbindung $C_5H_3NO_4 + C_5H_4O_3$, welche besser durch reducirende Mittel wie schweflige Säure entsteht. Dieselbe bildet in kaltem Wasser ziemlich schwer lösliche monosymmetrische Tafeln und spaltet sich beim Kochen mit Chloroform in sich lösende Pyromekonsäure und ungelöst bleibende $C_5H_3NO_4$, welche Hr. Ost Oxypyromekonsäure nennt. Sie krystallisirt entweder wasserfrei in farblosen Nadeln, oder mit Wasser in kurzen, dicken Prismen, ist leicht in heissem Wasser und Weingeist, nicht in Aether und Chloroform löslich. Sie ist eine einbasische Säure, wird durch überschüssige Basen leicht zersetzt und erzeugt mit denselben bei Luftzutritt blaue unbeständige Niederschläge. Sie wirkt stark reducirend und ist keine Nitrosover-

bindung. Von Salzen sind dargestellt worden, das saure Natronsalz $C_5H_4NO_4Na$ + $C_5H_5NO_4$, das Kalisalz, das neutrale Baryt- und Kalksalz $(C_5H_4NO_4)_2Ca$ und das schön krystallisirende saure Thalliumsalz. Die Säure giebt mit concentrirter Salzsäure die in harten Krusten sich ausscheidende Verbindung $C_5H_5NO_4 \cdot HCl$. Durch langes Erwärmen mit Zinn und Salzsäure wird sie zu Pyromekazonsäure $C_5H_5NO_3$ reducirt, die isomer mit Amidopyromekazonsäure ist, in glimmerartigen, rechtwinkligen Blättchen krystallisirt, schwer in Wasser, sehr wenig in Weingeist und nicht in Aether löslich ist, Silberlösung sofort reducirt und mit Eisenchlorid eine intensiv indigoblaue Färbung giebt. Beim Erhitzen sublimirt sie zum Theil unverändert. Sie ist leicht in Alkalien löslich, wird aber dann äusserst leicht an der Luft oxydirt. Auch mit Säuren vereinigt sie sich zu krystallisirenden Verbindungen. Das Chlorhydrat $C_5H_5NO_3 \cdot HCl$ + H_2O scheidet sich aus heisser Salzsäure in kleinen Nadeln aus, die durch Wasser sofort in ihre Bestandtheile zersetzt werden.

278. Rud. Biedermann: Bericht über Patente.

Karl Lieber in Charlottenburg. Verfahren zur Darstellung von Soda, Potasche und Thonerde. (D. P. No. 9610 v. 26. November 1878.) Chlorkalium oder Chlornatrium wird mit Kieserit (im Verhältniss von 2 KCl zu $MgSO_4$) gemischt und der Mischung so viel Bauxit, Thoneisenstein oder dergl. zugesetzt, dass die darin enthaltene Thonerde mit dem entstandenen Alkalisulfat sich gerade umsetzen kann. Die Mischung wird mit Wasser zu einem Teig angemacht, und aus diesem werden mittelst einer Ziegelpresse gleichmässige Stücke geformt. Diese werden getrocknet und in einem mit Gasfeuerung eingerichteten Schachtofen zur hellen Rothgluth erhitzt, während in den Generator Wasserdampf eingeführt wird. Es entwickelt sich zunächst unter Bildung von Alkalisulfat Salzsäure, die in bekannter Weise condensirt wird. Im weiteren Stadium wirkt die Thonerde auf das Sulfat und es entsteht unter Entwicklung von schwefliger Säure Alkalialuminat. Die geglühte Masse wird mit Wasser ausgelaugt und aus der Lösung mittelst Kohlensäure unter Bildung von Alkalicarbonat Thonerde gefällt.

Anstatt Salzsäure kann Chlor gewonnen werden, wenn die getrocknete Masse, ehe sie der Rothgluth ausgesetzt wird, in Retorten bei 900° einem schwachen Luftstrom ausgesetzt wird.

E. W. Parnell und James Simpson in Liverpool. Verbesserungen in der Fabrikation der kaustischen Alkalien. (Engl. P. No. 2203 v. 1. Juni 1878.) — Die Verbesserungen beziehen sich auf das Parnell'sche Patent No. 4144 v. 7. Nov. 1867 (vgl. diese Be-