

Flüssigkeit nach Zusatz von etwas Schwefelsäure im schmalen Becherglase rasch etwa 10 Minuten lang im Wasserbade erhitzt und so recht gute, aber auch recht ungünstige Resultate erhalten. — Ein besseres Resultat hat mir ein anderer Weg gegeben, der sich darauf stützt, dass Chromsäure in saurer Lösung durch Wasserstoffsperoxyd zwar sehr rasch in Ueberchromsäure verwandelt, letztere aber durch salpetrige Säure ebenso rasch wieder zu Chromsäure und auch diese davon langsam zu Chromoxydsalz reducirt wird. Die letzte Reduction dauert bei kleinen Mengen oft viele Stunden; trotzdem kann aber eine hinreichende Menge Wasserstoffsperoxyd unverändert bleiben, um sehr schön erkannt zu werden, was nicht gelingt, so lange die salpetrige Säure noch vorhanden ist. Erhält man in einer gemischten Lösung durch chromsaures Kalium, Schwefelsäure und Aether sogleich eine deutliche Bläuung des letztern, so wird dadurch (soweit ich ohne eigentlich quantitativen Versuch fand) ein Vorherrschen des Wasserstoffsperoxydes angedeutet. Zur Anstellung der Prüfung setzt man Aether, chromsaures Kalium und Schwefelsäure zu und schüttelt kurz; ist überschüssiges chromsaures Salz angewandt, so entsteht höchstens eine schwache Reaction, meist gar keine; man setzt daher zuerst nur bis zur eben wahrnehmbaren Gelbfärbung davon zu; auch jetzt entsteht nur selten eine stärkere Bläuung des Aethers, lässt man aber die Flüssigkeit ruhig stehen bis zur Entfärbung, und setzt wieder eine Spur chromsaures Kalium zu, so erhält man nun entweder schon die Reaction, oder man muss nochmals bis zur Entfärbung der wässrigen Flüssigkeit stehen lassen und so fort.

Bis es gelingt, zur Veranschaulichung der Bildung von salpetrigsaurem Ammonium und Wasserstoffsperoxyd ein besseres Verfahren zu finden, möchte es sich am meisten empfehlen, die oben unter 1. und 3. genannten Versuche neben einander anzustellen.

426. J. Piccard: Erklärung und Ergänzung.

(Eingegangen am 2. November; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Auf die vollkommen berechnigte Reclamation des Hrn. Hlasiwetz im letzten Hefte dieser Berichte, kann ich zur Entschuldigung meiner literarischen Unachtsamkeit nur den mildernden Umstand anführen, dass von seiner Notiz über Phloroglucinanhydrid, welche 1865 veröffentlicht wurde, im Gmelin'schen Handbuch, dessen Sachregister das Druckjahr 1870 trägt, nirgends Erwähnung gethan wird. Damit soll jedoch nicht im Geringsten auf dieses Werk die Schuld derer abgewälzt werden, welche sich desselben zu einseitig bedienen.

Die Ergänzung, zu welcher ich diese zufällige Veranlassung benutze, bezieht sich auf das ätherische Pappelöl. Ich hatte (diese Berichte VI, 890 die Zusammensetzung $C = 87.57$, $H = 12.21$, Siedepunkt 260° , spezifisches Gewicht 0.9002 gefunden, und auf Grund dieser und anderer Eigenschaften, dasselbe als ein höheres Polymer des Terpentins von der Formel $C_{20}H_{32}$) erklärt. Hr. Hagenbuch hat seither in meinem Laboratorium Gelegenheit gehabt, die Dampfdichte des Körpers nach der Dumas'schen Methode zu bestimmen. Gefunden: 8.94 . Da die Dampfdichte des gewöhnlichen Terpentins 4.69 beträgt, haben wir es hier offenbar mit einem Diterpen von der Formel $C_{20}H_{32}$ zu thun.

Am Wild'schen Polaristrobometer zeigte das Pappelöl bei gewöhnlicher Temperatur eine Rechtsdrehung von 19° auf den Meter.

Basel, 30. October 1874.

427. Karl Heumann: Ueber die Verschlechterung der Farbe des Zinnober, verursacht durch Berührung mit Kupfer und Messing.

(Eingegangen am 6. Novbr.; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Vor einer Reihe von Jahren hat Karmarsch Untersuchungen veröffentlicht¹⁾, welche den Zweck hatten, die mehrfach in der Technik beobachtete Thatsache aufzuklären, dass beim Drucken mit Zinnober unter Verwendung von Kupferplatten meist braune oder schwärzliche Abdrücke erhalten werden. Auch in der Spielkartenfabrikation hat man die Erfahrung gemacht, dass Schablonen von Messingblech zum Malen der Steine oder Augen die Schönheit der Farbe sehr beeinträchtigen; das Roth wird nämlich durch den Einfluss des Messings zuerst bräunlich, dann aber — und zwar sehr bald — dunkelbraun und gänzlich unbrauchbar.

Karmarsch erkannte sofort, dass diese Farbenänderung auf der Bildung von Schwefelkupfer beruhen müsse, vermuthete aber, der zur Bildung desselben nöthige Schwefel stamme von Verunreinigungen des Zinnober her: „da eine Zersetzung des letzteren unter den hier vorhandenen Umständen (bei gewöhnlicher Temperatur) überhaupt höchst unwahrscheinlich ist, und die chemischen Handbücher in der That keine entsprechend auszuliegenden Andeutungen enthalten“.

Nachdem ich nun vor Kurzem nachgewiesen habe²⁾, dass diese damals noch für höchst unwahrscheinlich gehaltene Zersetzung des Zinnober in der That stattfindet, schien mir Karmarsch's

¹⁾ Dingler's Polyt. Journ. CXXXVI, S. 153.

²⁾ Annal. Chem. Pharm., Bd. 173, S. 21 u. diese Ber. VII, S. 753.