

behandelt, sodann das ausgeschiedene Oel getrocknet und destillirt. Der nach dieser Methode dargestellte Aether zeigte identische Eigenschaften mit dem aus Monoäthyläther gewonnenen Körper. Auch ergab die Analyse entsprechende Resultate:

	berechnet:	gefunden:		
		I.	II.	III.
C	68.04	66.05	67.94	67.80
H	7.21	6.94	7.48	7.30.

Schliesslich gelang es mir noch, den Diäthyläther in einer Weise darzustellen, bei der das umständliche Einschmelzen vermieden wird. Die basische Kaliumverbindung der Salicylsäure wurde mit dem doppelten Aequivalent Jodäthyl und etwas Alkohol in einem mit aufsteigendem Kühler verbundenen Kolben auf dem Wasserbade erhitzt, wobei das obere Ende des Kühlers mit einem in Quecksilber tauchenden Rohre in Verbindung stand.

Der Salicylsäurediäthyläther ist eine farblose Flüssigkeit vom spec. Gewicht 1.1005, deren Geruch an den des Wintergrünöls erinnert. Er reagirt neutral und ist in Wasser wenig, in Alkohol jedoch in grösserer Menge löslich. In einer Kältemischung von Kochsalz und Schnee wurde derselbe bei  $-18^{\circ}$  C. noch nicht fest. Mit Alkalien behandelt zerfällt er in äthylsalicylsaures Alkali und Aethylalkohol.

### 394. Albert Atterberg: Ueber die Ferrocyänverbindungen des Herrn Wyruboff.

(Eingegangen am 5. Oct.; verl. in der Sitzung von Hrn. E. Salkowsky.)

In dem letzten Heft der *Annales de Chimie et de Physique* (Bd. VIII, S. 444) findet sich eine Abhandlung des Herrn Wyruboff, „Recherches sur les Ferrocyanaures“, worin dieser Herr eine Reihe von Ferrocyänverbindungen beschreibt, die zum Theil von mir im vorigen Jahre dargestellt worden sind.<sup>1)</sup> Da Hr. Wyruboff in dieser Abhandlung einige der von mir gewonnenen Resultate angezweifelt hat und mich sogar einiger fehlerhafter Analysen beschuldigt, so sehe ich mich leider genöthigt, hier einige schwachen Seiten der Arbeit Wyruboff's mitzutheilen.

Als Beispiel einiger in dieser Abhandlung beschriebenen, aber fehlerhaft untersuchten Verbindungen will ich erst die Molybdän-Verbindungen nennen. Bei der Analyse derselben hat Hr. Wyruboff, nach Oxydation der Verbindungen „durch Salpetersäure“, entweder Molybdänsäure und Eisenoxyd durch Ammon getrennt, oder nach

<sup>1)</sup> Meine Untersuchung ist in der Uebersicht der Verhandlungen der königl. Schwedischen Akademie der Wissenschaften erschienen. Ein kurzer Auszug (leider nicht ohne Fehler) findet sich in d. Bull. de la Société Chim. de Paris.

Reduction der Molybdänsäure durch Zink und Chlorwasserstoffsäure, durch Titriren vermittels Chamäleonlösung erst das Molybdän, dann das Eisen bestimmt. Die erste Methode ist aber gar nicht anwendbar, denn Eisenoxyd und Molybdänsäure lassen sich nach meiner Erfahrung nur sehr unvollständig durch Ammon trennen,<sup>1)</sup> und die andere, die Methode Pisani's, ist wenig besser, denn für die Erkennung der Vollendung der Reaction hat man bei dieser Methode keinen Anhaltspunkt. Eisenoxyd und Molybdänsäure können jedoch leicht und vollständig durch Schmelzen mit Alkalicarbonat getrennt werden. Wenn aber diese Molybdänbestimmungen des Hrn. Wyruboff nicht zuverlässig sind, so ist seine Vermuthung, dass ich die Ziffern in meiner von der seinigen abweichenden Analyse vertauscht haben sollte, noch gewagter.

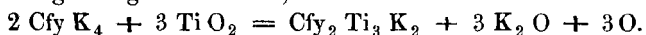
Andere von dem Hrn. Wyruboff nicht correct genug untersuchte Verbindungen sind die Vanadin- und Wolfram-Verbindungen. Von der Eigenschaft der Vanadinsäure von Ferrocyankalium zu Vanadbioxyd reducirt zu werden, spricht er kein Wort. Für die Analyse der Vanadinverbindungen kennt er keine gute Methode, und doch hat man zwei Methoden, Roscoë's (Fällung der Vanadinsäure durch Bleisalz und Zersetzung des Bleivanadats mit Schwefelsäure) und Berzelius' (Fällung durch Quecksilberoxydulnitrat), die gute Resultate liefern. Von den Wolframverbindungen des Hrn. Wyruboff ist die eine durch Zusatz einer Säure zu den vermischten Lösungen von Ferrocyankalium und überschüssigem Ammonwolframat bereitet. Aus dem überschüssigem Wolframat müssen aber durch Zusatz der Säure saure Salze oder unlösliche Wolframsäure sich abgeschieden haben. Die erhaltene Verbindung darf also sehr unrein ausgefallen sein.

Auch bei anderen Verbindungen kann man nicht ohne Grund fragen, ob es dem Hrn. Wyruboff gelungen ist dieselben in hinreichend reinem Zustande darzustellen. Alle Ferrocyanverbindungen der Metallsäuren werden nämlich in feuchtem Zustande sehr leicht durch Einwirkung der Luft zersetzt, indem Kalium und Eisen als Cyanverbindungen in Lösung gehen und der Rückstand an Metallsäuren immer reicher wird. Man muss dieselben daher sehr schnell in den trocknen Zustand überführen, um nicht sehr veränderte Präparate zu bekommen. Hr. Wyruboff hat aber in den Zinn-, Niob-, Wolfram- und Molybdänverbindungen einen in Bezng auf den Eisengehalt mehrmals höheren (zwei- bis neunfachen) Gehalt der Metallsäuren gefunden als ich, was also zu bezeichnen scheint, dass seine Präparate durch zu langsames Darstellen sehr zersetzt waren.

<sup>1)</sup> Dasselbe Verhältniss findet sich bei Chromoxyd und Thonerde wieder (Gentile, Journ. f. pr. Chem. 81, 1860).

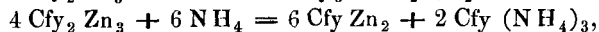
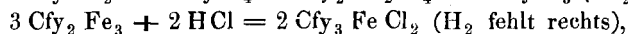
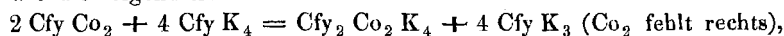
Ein grosser Fehler in der Arbeit Wyruboff's liegt übrigens in den Formeln der Verbindungen. Formeln wie  $\text{Cfy Bi}_2, 5\text{H}_2\text{O}$ ;

$\text{Cfy Cu}_2\text{K}_3, 6\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Cfy Sn}_5, 18\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Cfy}_4\text{Sn}_9, 25\text{H}_2\text{O}$ ;  
 $\text{Cfy}_2\text{Mo}_3\text{K}_4, 40\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Cfy Mo}_4, 20\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Cfy}_3\text{Ni}_6\text{K}_2, \text{Cfy K}_4, 13\text{H}_2\text{O}$ ;  
 $\text{Cfy}_2\text{Nb}_{16}\text{K}, 67\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Cfy Nb}_{12}\text{K}_2, 39\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Cfy}_2\text{Ti}_3\text{K}_3, 11\text{H}_2\text{O}$ ;  
 $\text{Cfy W}_3\text{K}_2, 20\text{H}_2\text{O}$ ;  $3\text{Cfy U}_2, \text{Cfy K}_2, 12\text{H}_2\text{O}$  können auf keine Weise gedeutet werden. Gegen meine Formel einer Titanverbindung,  $\text{Cfy}_2(\text{TiO})_3\text{K}_2$ , wendet er ein, dass der Sauerstoffgehalt darin ganz hypothetisch ist;  $\text{Cfy}_2\text{Ti}_3\text{K}_2$  wäre richtiger gewesen. Wie will aber Hr. Wyruboff die Bildung einer solchen Verbindung aus Ferrocyankalium und Titansäure erklären? Sie sollte dann von Oxydationserscheinungen begleitet werden, denn



Es hätte Hr. Wyruboff durch Wasserstoffbestimmungen beweisen sollen, dass in allen den oben genannten Verbindungen der Sauerstoffgehalt sich nur als Wasser vorfindet.

Ganz wie Hr. Wyruboff sich unmöglicher Formeln bedient, sträubt er sich auch nicht unmögliche Reaktionsformeln anzustellen, wie die folgenden:



(Ammon als  $\text{NH}_4$  bezeichnet!)

Es ist sehr schade, dass Hr. Wyruboff durch Fehler, wie die oben genannten, das Verdienstvolle in seiner Abhandlung verdunkelt hat. Wenn man in einer Arbeit grosse Fehler vorfindet, so liegt immer der Gedanke nahe, dass auch das Uebrige von Fehlern nicht ganz frei ist.

Upsala, am 1. October 1876.

### 395. E. v. Gerichten: Ueber das Apiol.

(Mittheilung aus dem Laboratorium für angewandte Chemie der Universität Erlangen.)

(Eingegangen am 4. Octbr.; verlesen in der Sitzung von Hrn. E. Salkowski.)

Bei der Darstellung des Petersilienöls durch Destillation des Samens mit Wasser erhält man im Destillat ausser dem von mir weiter untersuchten Terpen<sup>1)</sup> einen allmählig in feinen Nadeln sich absetzenden Körper, den sogenannten Petersiliencampher oder das Apiol. Homolle u. Joret (Journ. d. Pharm. et d. Chim. XXVIII, p. 212) geben den Namen Apiol einem Gemenge verschiedener Körper, das

<sup>1)</sup> Diese Berichte IX, 258.