

Es lag nahe das in der erwähnten Abhandlung mitgetheilte Experiment, dass ein mit Salzlösung befeuchtetes Thermometer den Siedepunkt der Salzlösung zeigt, ebenfalls bei Anwendung der Fliesspapierhülle auszuführen, um der schnellen Abspülung vorzubeugen. In der That verläuft der Versuch in der Weise weit schöner; das Thermometer sinkt nur ganz langsam. Ein Abtropfen findet im geringeren Maasse immerhin statt, weil das Thermometer einfach durch Leitung und Strahlung Wärme an die kältere Umhüllung abgibt und dadurch eine weitere Verdichtung am Wasser veranlasst. Die Abkühlung des mit Salzlösung befeuchteten Thermometers bleibt also vor wie nach eine sehr verwickelte Function.

3. Christian Göttig: Notiz zur Synthese der Aldehyde.

(Eingegangen am 27. December 1876; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Gelegentlich der Darstellung des Aethylsalicylaldehyds nach der Methode von Perkin¹⁾ mittelst Natriumsalicylaldehyd und Jodäthyl, beabsichtigte ich wegen der geringen Ausbeute dieser Gewinnungsart zu untersuchen, ob die Darstellungsmethode der Aldehyde aus den Säuren durch Destillation der betreffenden Kalksalze mit Calciumformiat von allgemeiner Gültigkeit für solche Aldehyde sei, welche unzersezt destilliren. — Dieselbe ist allerdings schon von Piria²⁾ zur Darstellung von Benzaldehyd, Zimmtaldehyd und Anisaldehyd, von Limpricht³⁾ zur Reduction der Essigsäure zu Acetaldehyd, sowie von anderen Chemikern zur Synthese von Aldehyden mit Erfolg in Anwendung gebracht, jedoch, so weit mir bekannt, noch nicht zur Darstellung des Aldehyds einer mehratomigen Säure benutzt. — Ich habe dieselbe zur Darstellung von Aethylsalicylaldehyd, sowie zur Gewinnung von Salicylaldehyd angewendet — zur Synthese des letzteren Körpers bis jetzt jedoch ohne Erfolg.

I. Destillation eines Gemisches von Äthylsalicylsäurem Calcium mit Calciumformiat.

Das durch die Analyse als rein befundene und durch Verseifung des von mir⁴⁾ beschriebenen Salicylsäurediäthyläthers dargestellte Kalksalz der Aethylsalicylsäure wurde mit dem gleichen Gewicht Calciumformiat innig gemischt und das vollkommen trockene Gemenge in einer kleinen Retorte in Portionen von 10 Grm. auf dem Sandbade der trockenen Destillation unterworfen. Hierbei ging ein gelb gefärb-

¹⁾ Ann. d. Chem. u. Pharm. 145, 301.

²⁾ Ebendas. 100, 104.

³⁾ Ebendas. 97, 868.

⁴⁾ Diese Berichte IX, S. 1474.

tes Oel über, welches aus einem Kölbchen mit eingesenktem Thermometer nochmals destillirt wurde. Derjenige Theil des Destillats, welcher den Siedepunkt des von Perkin dargestellten Aethylsalicylaldehyds (246° 5—249° C.) zeigte, wurde für sich aufgefangen. Derselbe ergab bei der Analyse folgende Resultate:

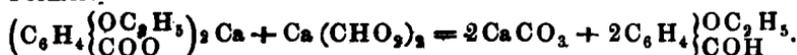
I.	0.159	Grm.	Substanz	lieferten	0.399	CO ₂	=	71.60	pCt.	C,
	"	"	"	"	0.097	H ₂ O	=	7.10	"	H,
II.	0.112	"	"	"	0.295	CO ₂	=	71.74	"	C,
	"	"	"	"	0.074	H ₂ O	=	7.40	"	H.

Berechnet nach der Formel C₆H₄ $\left\{ \begin{array}{l} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{COH} \end{array} \right.$.

		Gefunden	
		I.	II.
C	= 72.00	71.60	71.74
H	= 6.66	7.10	7.40

Obwohl der Wasserstoffgehalt, nach der für Methylsalicylaldehyd berechneten Menge, etwas zu hoch gefunden wurde — was bei einer so geringen Quantität angewandter Substanz äusserst schwierig zu vermeiden ist, so lässt das Resultat der Kohlenstoffbestimmung die Identität dieses Körpers mit dem von Perkin dargestellten kaum in Zweifel, zumal auch der ganz ähnlich constituirte Anisaldehyd (Methylparaoxybenzaldehyd) nach dieser Methode von Piria¹⁾ dargestellt wurde.

Die Destillation verläuft der Hauptsache nach gemäss folgender Formel:



Das chemische Verhalten des Destillats stimmte mit dem des von Perkin gewonnenen Aethylsalicylaldehyds im Wesentlichen überein und namentlich zeigte der von mir erhaltene Körper die von Perkin bei der Beschreibung nicht angegebene, aber für die Aldehyde und gemischten Acetone charakteristische Reaction, metallisches Silber aus alkalischer Lösung zu reduciren. Eine Verbindung des Körpers mit zweifach schwefligsaurem Kalium zu Stande zu bringen wollte mir nicht gelingen. Dieses mag wohl dadurch hinreichend begründet sein, dass mir für den Versuch nicht genug Substanz zu Gebote stand, da Perkin auch erst nach anhaltendem Schütteln und längerem Stehenlassen mit sauren Alkalisulfiten eine Verbindung erhielt.

II. Destillation eines Gemisches von salicylsaurem Calcium und Calciumformiat.

Auf dieselbe Weise Salicylaldehyd zu erhalten ist mir wider Erwarten bis jetzt nicht gelungen. Bei der Destillation des Gemisches von völlig reinem salicylsaurem Calcium $\left[\left(\text{C}_6\text{H}_4 \left\{ \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{COO} \end{array} \right. \right)_2 \text{Ca} \right]$ und Cal-

¹⁾ N. Cimento 8, S. 126.

ciumformiat ging allerdings eine ölige Substanz über, welche jedoch bei nochmaliger Destillation sich der Hauptsache nach als Phenol erwies, das schon im Retortenhalse krystallinisch erstarrte, während der Siedepunkt des Salicylaldehyds (196° C.) bis zum Schluss der Destillation nicht erreicht wurde. Vielleicht würde jedoch ein anderes Mischungsverhältniss der beiden Salze auf das Resultat der Destillation von Einfluss sein, da das für die Aldehydbildung günstigste Verhältniss des Calciumformiat nach Linnemann¹⁾ bei der Darstellung der verschiedenen Aldehyde nicht dasselbe ist. Ich werde daher die Destillation der in anderem Verhältniss gemischten Salze wiederholen, wie ich auch weitere Versuche in dieser Richtung anzustellen beabsichtige.

4. A. Christomanos: Zur Analyse des Chromeisensteins.

(Eingegangen am 27. Decbr. 1876; verl. in der Sitzung v. Hrn. Oppenheim.)

Selbst im strengsten Feuer des Knallgasgebläses ist es nicht möglich, die natürlichen Chromite für sich allein zu oxydiren oder aufzuschliessen; zwar schmilzt dabei das nie fehlende, die Gangart bildende Aluminium-Magnesiumsilicat, zwar färbt sich die überschüssig vorhandene basische Thonerde stets grün und schliesslich merklich gelb, der eigentliche Chromit bleibt aber unangegriffen.

Die diesbezüglichen Versuche sind noch nicht zum Abschlusse gekommen, so viel aber ist schon jetzt gewiss, dass bei Gegenwart eines Alkalis oder der Oxyde des Calciums und des Magnesiums, selbst in relativ sehr geringer Menge, jeder Chromit durch eine sauerstoffreiche Knallgasflamme angegriffen wird. Ein inniges Gemeinige des feinsten Chromitpulvers mit ebensolchem Magnesit zeigte nach längerem Erhitzen in einem Kreidetiigelchen deutliche Spuren von Chromsäure, während ein Zusatz von nur wenig Soda oder Aetznatron schon bedeutende Mengen derselben lieferte.

Bei den vielen Analysen theils griechischer, theils thessalischer oder kleinasiatischer Chromite, die ich in den letzten Jahren ausführte, hatte ich Gelegenheit, fast alle Methoden anzuwenden, über welche Mittheilungen vorliegen.²⁾ Allein weder Rivot's Methode durch vorläufige Reduction in Wasserstoffströme, noch Brunners, Blodget Britton's und Storer's Methoden mittelst Kaliumchlorats, noch Philipp's Methode durch Erhitzen mit conc. Schwefelsäure in zugeschmolzenen Röhren geben auch nur annäherungsweise genaue Resultate; diejenigen von Genth und O'Neil scheinen mir viel zu umständlich und die üblichen Titrirungsmethoden mit Eisensulfat oder

¹⁾ Ann. d. Chem. u. Pharm. 151, S. 21.

²⁾ Siehe besonders die Jahrgänge 1, 4, 9, 12, 13 der analytischen Zeitschrift von Fresenius.