

Für Aethylterpen würde sich die Dichte zu 5.67, für Propylterpen zu 6.15 berechnen. Auf die Dampfdichtebestimmung ist aber im vorliegenden Fall besonders Werth zu legen, da die Analyse zwischen den Formeln $C_{10}H_{16}$ (Terpen) und $C_{12}H_{20}$ (Aeterpen), deren C- und H-Gehalt nur um 0.4 pCt. differiren, nicht zu entscheiden vermag:

| | Berechnet für $C_{12}H_{20}$. | Gefunden V. Meyer u. Petri (Körper aus Jodpropyl) | Berechnet für $C_{10}H_{16}$. |
|---|-----------------------------------|---|-----------------------------------|
| C | 87.80 | 87.97 | 88.23 |
| H | 12.20 | 12.04 | 11.77 |
| | 100.00 | 100.01 | 100.00. |

Nach all' dem muss angenommen werden, dass das sogenannte Aeterpen eine krystallinische Modification des Terpens ist und aus dem Chlorid $C_{10}H_{15}Cl$ durch Ersetzung von Cl durch H entsteht. Analog entsteht bekanntlich aus trockenem Brombenzol und Natrium ziemlich viel Benzol.

Wie uns Herr Dr. Spitzer freundlichst mittheilt, ist er unabhängig von uns, auf anderem Wege zu dem gleichen Resultate gekommen; derselbe beabsichtigt, die Ergebnisse seiner eingehenden Untersuchungen über den Kohlenwasserstoff demnächst mitzutheilen.

Zürich, Mai 1877.

256. Karl Heumann: Ueber ein Silberultramarin.

(Eingegangen am 25. Mai; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Eug. Sell.)

Als im Jahre 1874 Unger¹⁾ angegeben hatte, dass bei der Digestion des blauen Ultramarins mit Silbernitratlösung ein Ultramarin entstehe, welches an Stelle des Natriums Silber enthalte und eine grüne Farbe besitze, prüfte ich alsbald experimentell die Richtigkeit dieser Behauptung und beobachtete in der That jene Farbenveränderung. Nach einigen Wochen zeigte sich indess bei Zuhilfenahme einer Loupe, dass am Boden des Gefässes kleine Blättchen metallischen Silbers abgelagert worden waren, welche sich bald so vermehrten und vergrösserten, dass das Digestionsprodukt auch für das blosse Auge unzweifelhaft als ein Gemenge eines dunkelgrünen Pulvers mit unzähligen Silberfittern erschien.

Diese Beobachtung besprach ich am 16. December 1875 in einer Sitzung der chemischen Gesellschaft zu Frankfurt a. M., wie aus deren Protocoll zu ersehen ist, und bemerkte dabei, dass in Folge obiger Erkenntniss die weiteren Schlussfolgerungen Unger's wohl in ihrer

¹⁾ Dingl. pol. J. Bd. 212, S. 382 u. 242.

Grundlage erschüttert seien, da sein grünes Silberultramarin nicht als einheitlicher Körper, sondern als ein metallisches Silber enthaltendes Gemenge angesehen werden müsse. Da bei jener Reaction, wie ich fand, ausser Natrium noch Thonerde, Kieselsäure und Schwefelsäure in Lösung gehen, so konnte auch Unger's Bestimmungsweise des Natriums aus der Gewichtszunahme des Ultramarins nicht als präcis anerkannt werden.

Meine Erfahrungen habe ich damals, weil sie nur Negirendes brachten, nicht noch anderen Orts veröffentlicht; nachdem jedoch neuerdings die Einwirkung des Silbernitrats auf Ultramarin von verschiedenen Chemikern — wenn auch nur flüchtig — geprüft worden war und sich dabei keine übereinstimmenden Resultate ergeben haben, so sehe ich mich veranlasst, über die von mir noch weiterhin ausgeführten Versuche Folgendes mitzuthemen.¹⁾

Das vorzugsweise verwandte Ultramarinblau, für dessen Uebermittlung ich Hrn. Director R. Hoffmann in Marienberg a. d. Bergstrasse zu bestem Danke verpflichtet bin, gehört der kieselarmen Reihe an. Es wurde ausgewaschen und analysirt.

Hr. Friedr. Mann führte auf meine Veranlassung einige Versuche aus, welche den Austausch des Silbers gegen Ultramarinbestandtheile bei der Digestion des Ultramarins mit vollkommen neutraler Silbernitratlösung bei 100° controliren sollten. Es ergab sich, dass selbst nach 10 tägigem Verweilen im Dampfkasten die übermässig vorhandene Silberlösung das Natrium nicht vollständig, aber doch nahezu aus dem Ultramarin ausgezogen hatte. Das Produkt, eine gelbgraue Masse, enthielt stets ein wenig mehr Silber, als der ausgetretenen Natriummenge äquivalent war; doch bin ich überzeugt, dass dies eine Folge mehr nebensächlicher Prozesse ist, welche im Zusammenhang stehen mit dem Auftreten von Thonerde, Kieselsäure und Schwefelsäure in der Lösung. Auch diese Stoffe wurden quantitativ bestimmt.

Je concentrirter die benutzte Silberlösung ist, um so rascher schreitet die Reaction voran, so dass bei kochend gesättigter Lösung die blaue Farbe des Ultramarins alsbald in Dunkelgrün und nach kurzer Zeit in ein gelbliches Grün übergeht. Nunmehr erkannte ich in dem grünen Produkt bei Anwendung eines guten Mikroskops zahlreiche, gelbe Körnchen, welche nebst glänzenden oder grauen Silberpartikeln den noch unveränderten blauen Ultramarininkörnern beigemengt waren. Nach länger fortgesetzter Digestion verschwanden die blauen Körnchen vollständig. Es galt nun den gelben Körper möglichst

¹⁾ Hr. Jul. Philipp, welcher noch fortdauernd mit Versuchen über die Einwirkung der Metallsalze, insbesondere der Zink- und Kupfersalze auf Ultramarin beschäftigt ist, benachrichtigte mich brieflich, dass er auf meine Mittheilung hin von dem Studium der Einwirkung des Silbernitrats auf Ultramarin bis auf Weiteres Abstand genommen habe.

für sich zu erhalten, was (allerdings mit erheblichem Verlust) durch Abschlämmen erreicht werden konnte; ein anderer Reinigungsprozess bestand darin, dass durch Digestion des graugelben Produkts mit einer Lösung von Jod in Jodkalium die Silberpartikeln, wie unter dem Mikroskop zu beobachten war, in gelbliches Jodsilber verwandelt wurden, welches dann mittelst Cyankaliumlösung aufgelöst werden konnte, ohne dass die gelbe Substanz dem Anscheine nach verändert worden wäre.

Um bei der Digestion des Ultramarins mit Silberlösung durch das Stossen der kochenden Flüssigkeit nicht belästigt zu werden, schloss ich häufig die Materialien in Glasröhren ein, welche auf 120° erhitzt wurden. Nach mehreren Stunden ist die Reaction beendet. Beim Oeffnen der Röhre entweicht etwas Stickoxyd und die vor Beginn der Operation neutral gewesene Flüssigkeit, reagirt nun deutlich sauer. Das Produkt wurde mit kochendem Wasser ausgewaschen und wenn es zur Analyse dienen sollte, nur durch Schlämmen von den Silberpartikeln befreit.

So gereinigt bildet der Körper ein selbst bei stärkster Vergröserung vollkommen gleichartig erscheinendes Pulver, welches aus intensiv citrongelben, glashellen Körnern besteht. Eine bestimmte Krystallform war nicht wahrzunehmen. Die Analyse der bei 140° bis zu constantem Gewicht getrockneten Substanz bot einige unerwartete Schwierigkeiten und wurde mit Material aus zwei verschiedenen Darstellungen und nach verschiedenen Methoden ausgeführt.

| | I. | II. | III. | IV. |
|------------------------|------|-------|-------|-------|
| Ag | — | 48.08 | 47.89 | 47.96 |
| Al | 9.00 | — | 9.11 | 9.21 |
| Na | 1.15 | — | 1.17 | 0.89 |
| S (Gesamt-) | — | 4.68 | — | — |
| S (als Sulfat) | — | — | 0.67 | — |
| Si ¹⁾ . . . | — | — | 10.46 | 10.46 |

Der gelbe Körper wird durch verdünnte Säuren besonders beim Erhitzen leicht zersetzt; dabei scheidet sich gallertartige Kieselsäure aus, gemengt mit schwarzem Schwefelsilber. Bei Anwendung von Salzsäure befindet sich natürlich alles Silber im Niederschlag, theils als Sulfid, theils als Chlorid. Schwefelwasserstoff-Entwicklung ist durchaus nicht wahrzunehmen, wohl aber schwacher Geruch nach schwefliger Säure. Natronlauge schwärzt die Substanz, indem Kieselsäure, Thonerde und etwas Silberoxyd in Lösung gehen, während ein Gemenge von Schwefelsilber mit Silberoxyd zurückbleibt.

Schon aus vorstehenden Angaben, welche ich mit Leichtigkeit

¹⁾ Hierunter ist auch das Silicium des als SiO₂ gerechneten sog. Thonrückstandes einbegriffen, dessen Menge sehr gering ist.

nach vielen Richtungen hin vermehren könnte, ergibt sich mit Bestimmtheit, dass der beschriebene Körper ein gelbes Silberultramarin darstellt. Die Anwesenheit sehr geringer Mengen mancher Bestandtheile beweist jedoch, dass die Substanz noch nicht als vollkommen chemisch rein anzusehen ist.

Auch grünes Ultramarin liefert, wenngleich schwieriger wie blaues, durch Kochen mit Silbernitratlösung Silberblättchen und durchsichtige gelbe Körner, welche den aus Blau entstandenen — wenigstens äusserlich — völlig gleichen. Dollfus und Goppelsröder¹⁾ gaben an, dass grünes Ultramarin durch Silberlösung nicht verändert werde; wahrscheinlich liessen sie der Reaction nicht die nöthige Zeit.

Das weitere Studium der Eigenschaften und Reactionen des von mir dargestellten gelben Silberultramamins behalte ich mir vor und es ist ein Hauptzweck obiger Mittheilungen mir die Bearbeitung dieses Thema's zu sichern, denn die Untersuchung jener gemengten, unlöslichen und unkrystallisirbaren Stoffe wird voraussichtlich langwierig und mühevoll sein. Im Hinblick auf bald folgende weitere Publicationen verzichte ich darauf, naheliegende theoretische Schlussfolgerungen jetzt schon auszusprechen.

Darmstadt, Laboratorium des Polytechnikums.

257. A. P. N. Franchimont: Glucose- und Levulose-Derivate.

(Eingegangen am 19. Mai; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Eug. Sell.)

Obgleich ein Feind von unreifen Mittheilungen sehe ich mich, im Interesse eines meiner Schüler Hrn. J. D. R. Scheffer, zu der folgenden durch die Mittheilung der HH. Hönig und Rosenfeld in dem mir soeben zu Händen gekommenen 8. Heft dieser Berichte S. 871 veranlasst.

Hr. Scheffer hat schon vor einiger Zeit sowohl die Natrium- als die Kaliumverbindung der Glucose und der Levulose auf dieselbe Weise, wie sie die HH. Hönig und Rosenfeld beschreiben, dargestellt und bereits auf diese Verbindungen Alkoholhaloide und Säurechloride einwirken lassen in der Hoffnung, auf diese Weise für eine vergleichende Oxydation der beiden Zuckerarten geeignetes Material zu bekommen.

Da er die erhaltenen Resultate in seiner Dissertation niederzulegen beabsichtigt, wird er aller Wahrscheinlichkeit nach noch vor dem Eintritt der grossen Ferien ausführlicher darüber zu berichten im Stande sein.

Leiden, 17. Mai, 1877.

¹⁾ Dingl. pol. J. Bd. 220, S. 437 u. f.