

Calcium enthaltende Lösung von geringer, aber deutlich alkalischer Reaction erhalten. Wendet man statt Gypswasser eine Lösung von Magnesiumsulfat an, so sind die Erscheinungen noch prägnanter. Eine solche bleibt beim Vermischen mit einer ungenügenden Menge Sodalösung vollkommen klar, während natürlich sofort alkalische Reaction eintritt. Auch nach zwölfstündigem Stehen zeigt sich keine Veränderung. Kocht man, so tritt Trübung ein, aber man kann mehrmals zur Trockne bringen, und erhält immer beim Aufnehmen mit Wasser und Filtriren alkalisch reagirende und zugleich Magnesium haltende Lösungen. Die angewandten Flüssigkeiten waren vor den Versuchen ausgekocht; freie Kohlensäure konnte also nicht dabei im Spiele sein, und sie führen daher zu dem Schlusse, dass kleine Mengen von Alkalicarbonaten sehr wohl neben löslichen Salzen der alkalischen Erdmetalle in einer Flüssigkeit bestehen können. Erst durch sehr lang anhaltendes Kochen, oder mehrfach wiederholtes Eindampfen und wieder Auflösen scheint allmählig eine vollkommene Umsetzung einzutreten. Mangel an Zeit nöthigt mich, auf eine weitere experimentelle Untersuchung dieser interessanten Frage zu verzichten.

Schliesslich noch ein Wort über die Bestimmung der Alkalicarbonate in den Mineralwässern. Meines Erachtens sollte dieselbe stets durch directe Titration ausgeführt werden. Viele Analytiker stellen für diesen Zweck gar keinen besonderen Versuch an, sondern nehmen bei alkalischen Wässern einfach die Menge Alkali, für welche andere Säure nicht mehr disponibel ist, als an Kohlensäure gebunden an. Nach Fresenius soll ausser der Totalmenge des Kalks auch die Menge des beim Kochen gelöst bleibenden bestimmt werden. Ich hege einigen Zweifel, dass sich hieraus mit Sicherheit die in Rede stehende Frage beantworten lässt. Wenigstens fand ich, dass der sorgfältig gewaschene Eindampfungsrückstand des Somvixer Wassers, ausser Calciumcarbonat auch Magnesiumcarbonat enthielt, ein Beweis, dass das von mir, nach dem Vorgange von Fresenius, als Sulfat in Rechnung gebrachte Magnesium theilweise als Bicarbonat im Wasser gelöst war. Aus Mangel an Material konnten keine weiteren Versuche in dieser Richtung mehr angestellt werden.

Die Analyse ist schon im vergangenen Winter ausgeführt worden, konnte aber, besonderer Umstände halber erst jetzt mitgetheilt werden.

Chur, 16. Juli 1878.

390. W. v. Miller: Ueber Angelikasäuren verschiedenen Ursprungs.

(Eingegangen am 20. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

R. Meyer hat (diese Ber. XI, 1286) bei Oxydation der Cumin-säure den seltenen Fall directer Hydroxyilirung constatiren können. Ich habe schon vor geraumer Zeit eine Hydroxysäure erhalten, die

bei der Oxydation von Valeriansäure mit übermangansaurem Kali ebenfalls durch directe Hydroxylierung entstanden ist.

Neubauer hat schon früher (Liebig's Annalen 106, 63) Valeriansäure aus Gährungsamylalkohol mit übermangansaurem Kali oxydirt und als Oxydationsprodukt neben Kohlensäure, Essigsäure, Oxalsäure und Buttersäure eine feste Säure erhalten, die bei der Destillation des Oxydationsgemisches mit Schwefelsäure sich im Kühler absetzte. Neubauer hielt diese Säure, welche er in so geringer Menge bekam, dass nur ein Silbersalz dargestellt werden konnte, für Angelikasäure, obwohl die Zahlen des Silbersalzes schlecht auf eine derartige Zusammensetzung stimmten.

Es war mir wenig wahrscheinlich, dass durch den oxydirenden Sauerstoff direct 2 Wasserstoffatome aus der Valeriansäure eliminiert und so Angelikasäure gebildet werde, eher hielt ich es für möglich, dass sich zuerst eine Hydroxysäure bilde, die dann wahrscheinlich bei der Destillation des Säuregemisches mit Schwefelsäure durch Wasseraustritt in Angelikasäure übergehe.

Ich wiederholte die Versuche Neubauers zuerst genau nach dessen Angabe, bekam aber, trotzdem ich grosse Mengen Valeriansäure verarbeitete nur wenig feste Säure. Diese schmolz bei 69.5—70° und erwies sich bei der Analyse als eine Säure von der Zusammensetzung der Angelikasäure (gef. C 59.56, H 8.50; ber. C 60.00 H 8.00).

Bei einem neuen Versuch vermied ich die Anwendung von überschüssiger Schwefelsäure und destillirte das Oxydationsprodukt nur mit Wasserdampf. Nach dem Abtreiben der flüchtigen Säuren konnte ich aus dem Rückstand mit Aether ein saures Oel¹⁾ ausziehen, das ein krystallisirtes Barytsalz gab, dessen Analyse in der That auf hydroxyvaleriansauren Baryt stimmte. (gef. Ba 36.60, ber. 36.92.) Diese Hydroxysäure ist weder identisch mit der α -Methyl- β -oxybuttersäure Rohrbeck's (Lieb. Ann. 188, 229) noch mit der α -Methyl- α -oxybuttersäure Frankland und Duppa's (Lieb. Ann. 136.9). Diese beiden Oxysäuren geben erstere bei der trockenen Destillation, letztere bei Behandlung mit PCl_3 α -Methylcrotonsäure. Es will mir aber nach vorläufigen Versuchen scheinen, dass ein und dieselbe Oxysäure unter verschiedenen Bedingungen Angelikasäuren von verschiedenen Eigenschaften liefere und ich bin eben damit beschäftigt die Oxyvaleriansäuren verschiedenen Ursprungs auf dieses Verhalten zu prüfen.

Die Angelikasäure, die nach der Methode Neubauers entsteht, ist nicht identisch mit einer der bisher bekannten. Ich hielt sie zwar anfangs für Methylcrotonsäure und glaubte, dass die Schmelzpunkte,

¹⁾ Vor Kurzem ist diese ölige Säure nach langem Verweilen über Schwefelsäure im Vacuum fest geworden.

welche für die Methylcrotonsäure von verschiedenen Forschern so abweichend angegeben werden noch nicht ganz reinen Substanzen angehörten, hoffte deshalb, sie durch oftmaliges Umkrystallisiren auf den Schmelzp. $69.5-70^{\circ}$ zu bringen, (s. d. Ber. X, 2036) aber ich musste mich überzeugen, dass die Methylcrotonsäure mit der Säure nach Neubauer nur isomer nicht identisch ist; denn jene, welche ich nach der Methode Frankland und Duppa's darstellte, unterscheidet sich von dieser nicht nur durch den Schmelzpunkt, sondern auch durch den Krystallwassergehalt der Barytsalze.

Methylcrotonsaurer Baryt nach Frankland und Duppa enthält 4 Mol. Krystallwasser (gef. 17.93; ber. 17.68), angelikasaurer Baryt nach Neubauer 2 Mol. Krystallwasser (gef. 9.54; ber. 9.70).

Auch die Krystallformen der beiden Säuren, welche Hr. Haushofer zu bestimmen die Güte hatte, bestätigen ihre Verschiedenheit.

Die Methylcrotonsäure von Frankland und Duppa gehört dem asymmetrischen, die Angelikasäure nach Neubauer dem monosymmetrischen System an.

Da Schmidt und Berendes (Liebig's Ann. 191, 94) die Identität der Tiglinsäure aus Crotonöl und der Methylcrotonsäure nach Rohrbeck aus Methylacetessigäther mit der Methylcrotonsäure nach Frankland und Duppa nachgewiesen haben, so ist meine Säure eine neue isomere Säure von der Formel $C_5H_8O_2$. Ausführliche Mittheilungen werde ich in Liebig's Annalen folgen lassen.

München, Erlenmeyer's Laboratorium.

391. Hugo Schiff: Ueber Conservirung von Trinkwasser.

(Eingegangen am 22. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Auf kürzere Zeiträume sich beziehende Beobachtungen über Conservirung von Trinkwasser mittelst Salicylsäure sind bereits früher mehrfach mitgetheilt worden. Als Ergänzung zu einer Angabe von Kolbe über die Unschädlichkeit von salicylsäurehaltigem Wasser (diese Berichte XI, 1382) ist wohl eine Beobachtung über dessen längere Haltbarkeit nicht ganz ohne Interesse. Das florentinische Brunnenwasser enthält reichlich Gyps und organische Substanz, so dass es, zumal bei der hohen Sommertemperatur, leicht unter Schwefelwasserstoffentwicklung in Fäulniss übergeht. Vor jetzt gerade drei Jahren habe ich einer Flasche dieses Wassers etwa 0.3 pro mille Salicylsäure zugesetzt. Die nur durch Korkstopfen verschlossene Flasche wurde im Laufe dieser Zeit öfters geöffnet um das Wasser zu versuchen und auch heute ist der letzte Rest noch vollkommen geniessbar.