

mit, dass eine Commission niedergesetzt sei, diesen Gegenstand weiter zu untersuchen.

Ich habe vor etwa 7 Jahren gefunden, dass man die Entzündlichkeit von Sägespänen, Stroh, Heu, Hede, Baumwolle oder Hobelspänen durch Salpetersäure mit Leichtigkeit experimentell erweisen kann und diese Versuche seitdem mehrfach stets mit gleichem Erfolge wiederholt.

Man füllt zu diesem Zwecke einen viereckigen Holzkasten, dessen Bodenfläche etwa 25 cm lang und der etwa 40 cm hoch ist, 15 bis 20 cm hoch mit einem der genannten Materialien, stellt auf diese Unterlage ein Kochglas oder einen Becherkolben, welcher 25 bis 100 ccm Salpetersäure von mindestens 1.5 spec. Gew. enthält, füllt den übrigen Raum des Kastens gleichfalls mit Heu, Stroh oder ähnlichem Material, zertrümmert hierauf das Glasgefäss, so dass die Säure ausfließt und sich gut vertheilt, und legt sogleich einen Holzdeckel fest auf. Bereits nach 1 bis 2 Minuten werden Dämpfe sichtbar; einige Minuten später erscheint ein sehr dicker, weisser Rauch, von der zersetzten Salpetersäure herrührend, dem dann der Rauch des brennenden Verpackungsmaterials folgt. Oeffnet man nach 5 bis höchstens 10 Minuten vom Beginn des Versuchs an gerechnet den Deckel, so findet man den Inhalt des Kastens mit lebhaft glimmender Kohle erfüllt, welche sich bei Zutritt der Luft entflammt und nicht selten das Holz des Kastens in Brand setzt. In anderen Fällen bedurfte es dieses Fortnehmens des Deckels nicht, um die wirkliche Entflammung hervorzurufen. — Mit Salpetersäure von 1.45 habe ich eine Entzündung nicht hervorrufen können. — Selbstverständlich muss der Versuch im Freien angestellt werden.

Hannover, den 5. Februar 1881.

56. Hugo Schiff: Spaltung von Glykosiden durch Ueberhitzung.
(Eingegangen am 10. Februar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Es ist zuerst von Zwenger (1854) beobachtet worden, dass bei 110° getrocknetes Aesculin noch Wasser zurückhält, welches erst beim Schmelzen entweicht. Das oberhalb 110° zurückgehaltene Wasser, auf die Formel $C_{15}H_{16}O_9$ berechnet, beträgt nach Zwenger gegen 5 pCt. Es ist dies damals von Rochleder bestritten worden, welcher angab, dass mehrere Tage lang bei 100° getrocknetes Aesculin vollkommen wasserfrei sei. Später (1863) hat aber Rochleder selbst Aesculin in Händen gehabt, welches, bei 115° getrocknet, noch $\frac{1}{2}H_2O$ zurückhielt und es erst beim Schmelzen verlor. In solcher

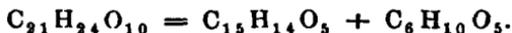
Weise verhielt sich ein wohl krystallisirtes Präparat, welches ich vor 10 Jahren verarbeitete. In einem mit Korkstopfen verschlossenen und wohl seit 8 Jahren nicht geöffneten Gefäss fand sich noch ein geringer Rest davon vor, welcher zu einem staubfeinen, gelblichen Pulver zerfallen war. Eine Wasserbestimmung missglückte durch den Umstand, dass plötzlich durch erhöhten Gasdruck die Temperatur weit oberhalb 200° gestiegen war. Die geschmolzene, krystallinisch erstarrte Masse liess an ihrer gelbbraunen Farbe eine anfangende Zersetzung erkennen. Aber auch unter solchen Verhältnissen betrug der Gewichtsverlust 9.9 pCt., während sich für 2 H₂O — 9,6 pCt. berechnet. — Liebermann und Knietsch (1880) haben in einem neuerdings verarbeiteten Aesculin wieder nur 1½ H₂O gefunden. Nach sämtlichen vorhandenen Angaben scheint also Aesculin mit zwei Wassergehalten krystallisiren zu können.

Wurde das erwähnte überhitzte Aesculin mit wenig Wasser behandelt, so löste sich ein Theil leicht auf und die Lösung gab beim Verdunsten über Schwefelsäure eine bernsteinfarbene glasartige Masse, welche sich ganz wie Glykosan verhielt. Der in Wasser wenig lösliche krystallinische Antheil war reines Aesculetin. Es hatte also geradezu vollständige Spaltung stattgefunden nach der Gleichung:



Ein zweites Präparat, auf 230° erhitzt, ergab das gleiche Resultat, und es ist bereits von Zwenger angegeben worden, dass wenig über seinen Schmelzpunkt erhitztes Aesculin Aesculetin enthalte. Bei meinen beiden Aesculinpräparaten beobachtete ich den Schmelzpunkt 204°.5 und 205°, also weit höher als nach den bisherigen Angaben.

Phlorizin. Das untersuchte Präparat schmolz bei 110° (109° Stas) zur halbflüssigen, opaken Masse, welche bei weiterem Erhitzen wieder fest und fast porzellanartig gestand und bei 170—171° (158—160° Stas) zur klaren, gelben Flüssigkeit schmolz. Wird gerade bis zum anfangenden zweiten Schmelzen erhitzt, so besteht die Masse aus Phloretin und Glykosan



Es ist hiernach eine Angabe von J. Loewe (Zeitschr. analyt. Chem. XV, 28) zu berichtigen, wonach Phlorizin, mehrere Tage lang auf 130° im Luftbad erhitzt, in Phloretin und Glykose (C₆H₁₂O₆) zerfallen soll. Loewe führt dieses Verhalten als einen der Umstände an, welche die heutige Formel des Phlorizins und Phloretins unhaltbar erscheinen liessen. Die Glykose hatte sich wahrscheinlich erst aus dem Glykosan regenerirt. Die von Loewe betonten Differenzen zwischen den vorhandenen Analysen und zwischen diesen und den berechneten Formelwerthen sind übrigens sehr beachtenswerth. Für zwei verschiedene Präparate von Phloretin fand ich, dass sie bei

253° und 255° unter Zersetzung zu braunrothen Massen schmelzen, während Stas den Schmelzpunkt zu 180° angiebt.

Arbutin, wenn frei von Methyларbutin, schmilzt bei 166—167° (170° A. Strecker), färbt sich bei 190—200° gelb, aber erleidet keine Zersetzung. Es erstarrt beim Erkalten glasartig, wird gegen 125° wieder krystallinisch und schmilzt dann in häufigen Fällen erst wieder bei 186—187°. Weiteres hierüber ist in den Annalen der Chemie 206, 159 mitgetheilt.

Salicin schmilzt bei 201° (198° O. Schmidt). Eine Angabe von Piria von 1845, wonach Salicin gegen 120° schmelze, könnte wohl auf einem Druckfehler beruhen. Wird Salicin gerade zum Schmelzen erhitzt, so erstarrt es beim Abkühlen krystallinisch. Erhitzt man die geschmolzene Masse mehrere Stunden lang auf 230—240°, so entweicht allmählig Wasserdampf und die zu einem röthlichgelben Glas erstarrende Masse besteht zum Theil aus Saliretin und Glykosan, enthält aber immer noch unzersetztes Salicin. Saligenin tritt nicht auf.

Helicin schmilzt bei 174° (175° Piria), giebt aber auch bei 185 bis 190° nur wenig Salicylaldehyd ab. Der grösste Theil verwandelt sich, wie bereits Piria beobachtete, in eine gelbe gummiähnliche Masse, welche oberhalb 240° sich unter Zersetzung schwärzt, aber ohne zu schmelzen. Die auf 200° erhitzte gewesene Masse giebt beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure noch Salicylhydrür und die neutralisirte Lösung enthält Glykose.

Die vorstehenden Temperaturangaben beziehen sich auf ein abgekürztes Geissler'sches Thermometer, welches bei 760 mm Druck im Wasserdampf 99°·9 zeigt und den Schmelzpunkt von reinstem Anthracen zu 212° ergiebt, wenn der Quecksilberfaden fast ganz in die erhitzte Schwefelsäure eintaucht.

Florenz, Istituto superiore.

57. Jean Krutwig: Einwirkung von Chlor auf anorganische Silbersalze.

Vorläufige Mittheilung.

(Eingegangen am 8. Februar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In einer Abhandlung, welche W. Spring in den „Bulletins de l'académie royale de Belgique“¹⁾ erscheinen liess, zeigte derselbe, dass durch Einwirkung eines trockenen Chlorgasstromes auf chlor-

¹⁾ Bulletins de l'académie royale de Belgique, 2^{me} Série, Tome XXXIX, Juin 1875 und Tome XLVI, Juillet 1878.