Verhältniss der Atomgewichte	$\frac{\text{Ba}}{\text{Ca}} = 3.42$	$\frac{\text{Ba}}{\text{Sr}} = 2.18$	$\frac{\text{Sr}}{\text{Ca}} = 1.56$
Verhältniss	2.86	1.66	1.80
der	3.00	1.80	1.54
Geschwindigkeiten	3.02	1.85	1.59
der	3.00	2.77	
Reactionen	3.00	2.00	
	3.33	2.16	
Verhältniss der Molekulargewichte	$\frac{\text{CO}_3 \text{ Ba}}{\text{CO}_2 \text{ Ca}} = 1.97$	$\frac{\text{CO}_3 \text{ Ba}}{\text{CO}_3 \text{ Sr}} = 1.33$	$\frac{\text{CO}_3 \text{ Sr}}{\text{CO}_3 \text{ Ca}} = 1.47$

tional nicht zu Molekulargewichten, sondern zu den Atomgewichten der Metalle der angewendeten Carbonate ist, was leicht aus den erhaltenen Daten und den Verhältnissen der Molekulargewichte genannter Carbonate ersichtlich ist.

Warschau, im Februar 1880.

93. C. Scheibler: Vorkommen des Vanillins in gewissen Rübenrohrzuckern.

(Vorgetragen in der Sitzung vom 23. Februar vom Verfasser.)

Während meiner Stellung als Chemiker an der Pommerschen Provinzial-Zuckersiederei zu Stettin hatte ich oftmals Gelegenheit, Proben von Rübenrohrzuckern zu untersuchen, die in auffallendem Grade den charakteristischen Geruch der Vanille besaßen, wie er bekanntlich an Colonialzuckern sehr häufig wahrgenommen wird. Namentlich beobachtete ich diesen Geruch an Zuckern aus Macerationsfabriken und zwar meistens an solchen, die entweder neutral, oder sogar schwach sauer, seltener an solchen, die stark alkalisch reagierten. Des Oeffteren erhielt ich solche Zucker aus der Zuckerfabrik Mescherin, und war mir in denselben während der letzten Jahre meines Aufenthalts in Stettin (1864 und 1865) ein Material geboten, aus dem ich hoffen durfte, den Riechstoff, dessen Identität mit dem der Vanille ich immer vermuthete, in solcher Menge zu extrahiren, dass an eine nähere Untersuchung gedacht werden konnte. Zu dem Behufe habe ich nach dem weiter unten beschriebenen Verfahren nach und nach grosse Mengen von Rohzucker (gegen 2 Centner) im Laboratorium extrahiren lassen und solchergestalt ein sehr stark nach Vanille rie-

chendes Rohextrakt erhalten, dessen nähere Untersuchung jedoch theils wegen meiner Uebersiedelung nach Berlin, theils deshalb ausgesetzt blieb, weil ich wünschte vorher Vanillin aus Vanille selbst als Vergleichungsobject darzustellen. Die Verfolgung dieses Gegenstandes unterblieb dann und ich begnügte mich damit in meinen Vorlesungen das Rohextrakt vorzuzeigen und auf die Wahrscheinlichkeit der Identität dieses Riechstoffs mit dem Vanillin hinzuweisen.

Erst im April vorigen Jahres wurde ich durch eine freundliche Zuschrift des Hrn. Professor Dr. Rudolf von Wagner in Würzburg, in welcher derselbe auf von ihm ebenfalls beobachtete, nach Vanille riechende Rübenzucker aufmerksam machte, veranlasst, die unterbrochene Untersuchung wieder aufzunehmen. Diese Untersuchung war durch die uns inzwischen aus den schönen Arbeiten von Tiemann und Haarmann ¹⁾ gewordene, genauere Kenntniss des Vanillins wesentlich erleichtert. Bevor ich jedoch wagte, das erwähnte, mühselig gewonnene Rohzuckerextrakt in Angriff zu nehmen, war ich bemüht, die durch Tiemann und Haarmann ermittelten Thatsachen als Fingerzeige zu benutzen, um diejenige Muttersubstanz kennen zu lernen, aus welcher der Riechstoff offenbar durch Spaltung hervorgeht. Ich vermuthete diese Muttersubstanz (Coniferin?) namentlich in dem Mark der Rüben, weil grade die aus Macerationsfabriken, also aus der Verarbeitung sehr pülpereicher Säfte hervorgehenden Zucker den Geruch nach Vanillin zeigten. Allein alle meine dahin zielenden Versuche ergaben negative Resultate. Erst in den letzten Wochen machte ich eine Beobachtung, die Erfolge zu geben verspricht, und die mich veranlasst, das bisher Erreichte bekannt zu machen.

In der Hoffnung nämlich, die höchst interessante, von Hrn. von Lippmann gemachte Entdeckung der Tricarballylsäure in den Inkrustationen der Verdampfapparate ²⁾ durch den directen Nachweis dieser Säure in den Säften selbst zu vervollständigen, schüttelte ich eine grössere Menge von vorher mit verdünnter Schwefelsäure stark angesäuertem und filtrirten Rübensaft wiederholt mit Aether aus ³⁾, und destillirte die getrennte ätherische Lösung ab. Es hinterblieb hierbei eine winzige Menge eines schwach gelblich gefärbten Extrakts, das ich zuletzt auf einem Uhrglase verdunsten liess. Hierbei trübte sich die in der Wärme klare Extraktlösung bald durch Ausscheidung

¹⁾ Diese Berichte VII, 608.

²⁾ Diese Berichte XI, 707; Neue Zeitschrift für Rübenzuckerindustrie Bd. III, 175.

³⁾ Beim Durchschütteln von angesäuertem Rübensaft mit Aether scheidet sich der letztere nur sehr schwer oder gar nicht ab. Erst wenn man das Gefäss mit einer Wasserluftpumpe in Verbindung setzt und die Luft über dem Aether verdünnt, verlieren sich die Schaumblasen und der Aether setzt sich zum Theil klar ab. In der untern Aetherschicht befindet sich dann aber eine Aethersaftemulsion, welche das Aussehen einer Gallerte hat, und die es verhindert, allen Aether zu trennen.

eines flockigen Gerinsels; irgend welche Anzeichen von Krystallisation waren aber nicht wahrzunehmen. Dagegen zeigte der Rückstand nach längerem Stehen an der Luft einen deutlich ausgesprochenen Vanillegeruch.

Dieser Versuch scheint anzudeuten, dass die Muttersubstanz für das Rübenvanillin nicht in dem unlöslichen Rübenmark, sondern unter den löslichen Nichtzuckerbestandtheilen des Saftes zu suchen ist, was weiteren Forschungen zu entscheiden überlassen werden muss.

Das oben erwähnte, vor nunmehr 15 Jahren zu Stettin gesammelte Extrakt, dessen Untersuchung ich mich jetzt zuwandte, betrug seiner Menge nach 3.8 g. Es war in einem mit gut schliessenden, weiten Glasstöpsel versehenen Pulverglase aufbewahrt und sein Geruch hatte sich im Laufe der Jahre eher verstärkt als abgenommen. Er stellt eine salbenartige, halbfeste, mit krystallinischen Blättchen durchsetzte Masse dar, welche fett- oder ölbaltig zu sein scheint, offenbar in Folge der Aufwendung von Butter oder Fett beim Einkochen der Füllmasse in den Verdampfapparaten.

Dieses Extrakt war mit Hilfe des in umstehendem Holzschnitte abgebildeten Apparats wie folgt gewonnen worden: Das Gefäss *A* (entnommen dem bekannten Schlammapparat) wurde, nachdem dessen untere Spitze lose mit Baumwolle verstopft war, mit dem zu extrahirenden, vorher zerriebenen Zucker angefüllt; es fasste in jeder Beschickung etwa 3 Pfund Zucker. Die Ablaufspitze dieses Schlammtrichters führte in den Kolben *B*; seine Einfüllöffnung war mit einem Pfropfen versehen, der einen Rückflusskühler trug. Der obere Theil des Kolbens *B* stand mit dem oberen Theil des Gefässes *A* durch ein Rohr *m* in Verbindung. Der Kolben *B* befand sich auf einem Wasserbade.

Nachdem der mit Zucker beschickte Apparat zusammengefügt, wurde durch die obere Oeffnung *o* des Kühlers so viel Aether eingegossen, bis ein Theil desselben durch die Ablaufspitze des Schlammtrichters in den Kolben *B* übergetreten war. Alsdann wurde das Wasserbad erwärmt und dessen Temperatur so regulirt, dass der Aether im mässigen Sieden blieb. Die Aetherdämpfe strömten durch *m* in den Kühler, um von dort als wiederverdichteter Aether auf den Zucker zurückzutropfen. In Folge dessen floss constant so viel mit gelösten Stoffen beladener Aether aus der Spitze des Schlammtrichters in den Kolben *B* ab, als Aether aus diesem verdampfte. Nachdem in dieser Weise der Aether wiederholt seinen Weg durch den Zucker genommen hatte, liess man erkalten, um den Apparat auseinander zu nehmen und *A* mit frischem Zucker zu beschicken. Vorher wurde dabei der zuletzt in *A* verbliebene Aether abgelassen, und zum Auffüllen auf die neue Zuckermenge verwendet. In dieser Weise konnten an einem Tage leicht 15 bis 20 Pfund Zucker extrahirt werden. Nach

jedem Tage wurde der in *B* verbleibende Auszug in einen andern Kolben übergeführt, der Aether abdestillirt und so nach und nach in diesem besonderen Kolben die Rückstände der Einzelextrakte vereinigt

gesammelt. Nach Beendigung der ganzen Operationsreihe wurde dann der Gesamttinbalt des letzteren Kolbens nochmals in einer zur Lösung gerade ausreichenden Menge Aether aufgenommen, und eine nicht unbedeutende Menge einer schmierigen Substanz abfiltrirt. Der öligdicke Rückstand der beim Abdestilliren dieses Filtrats verblieb, bildete das oben erwähnte, zur Untersuchung vorliegende Extrakt. Im Laufe der Jahre hatte es sich bemerklich verdickt (durch Oxydation der Fette?) unter Entstehung zahlreich eingebetteter Kryställchen.

Indem ich nun bei Wiederaufnahme der Untersuchung dieses Extrakt nochmals in Aether löste und die Lösung in einem hohen Becher-

gläschen der langsamen Verdunstung an der Luft überliess, fanden sich am andern Tage auf dem Boden einige hübsche, grössere und ziemlich reine Krystalle, während die Hauptmasse in blumenkohlartig-schmierigen Efflorescenzen an den Wänden des Becherglases in die Höhe gestiegen war, in welcher sich die Hauptmenge der öligschmierigen Unreinigkeiten befanden. Die Krystalle wurden mit der Pincette herausgenommen und das Verfahren nochmals wiederholt, wobei neuerdings ein paar Kryställchen gewonnen wurden. Der Versuch, eine dritte Krystallisation zu erzielen, war erfolglos.

Die gesammelten Krystallmengen waren zu gering, um an eine Elementaranalyse derselben denken zu können. Ich musste mich daher anderer Hülfsmittel bedienen, um den Nachweis der Identität dieser Krystalle mit dem Vanillin zu führen. Zunächst war der starke charakteristische Vanillingeruch derselben von dem einer zu Vergleichen aus der Fabrik von Haarmann und Reimer in Holzminden a. W. bezogenen Probe reinen Vanillins aus Coniferin durchaus nicht zu unterscheiden. Eines der reinen, aber noch gelblich gefärbten Kryställchen des Riechstoffs aus Rohzucker schmolz in einem feinen Glasröhrchen bei $+79^{\circ}$ C. (uncorr.), während unter gleichen Umständen das Vanillin aus Coniferin von Haarmann und Reimer bei $+81^{\circ}$ C. schmolz. Zwischen zwei Uhrgläsern vorsichtig erhitzt, schmolz der riechende Körper des Rohzuckers zu einer öligen Flüssigkeit, die beim Erkalten langsam zu einer von einem Punkte ausgehenden, strahlig in Nadeln (wawellitartig) krystallisirenden Masse erstarrte. In völlig gleicher Weise erhielt sich das Vanillin von Haarmann und Reimer. Bei stärkerem Erhitzen zwischen den Uhrgläsern sublimirte der Riechstoff des Rohzuckers und verdichtete sich am oberen Uhrglase zu einem Beschlag von Oeltröpfchen, der beim Erkalten allmählich zu strahlenförmigen, farblosen, nur hier und da sehr schwach gelblich gefärbten Krystallnadeln (Eisblumen ähnlich) erstarrte, während die Unreinigkeiten auf dem untern Uhrglase zurückblieben. Dieselben Erscheinungen beim Sublimiren zeigte das Vanillin von Haarmann und Reimer. Eine Schmelzpunktbestimmung, ausgeführt mit dem nunmehr sublimirten, reinen Riechstoff des Rohrzuckers ergab nun ebenfalls 81° C. (uncorr.), wie das Vanillin von Haarmann und Reimer.

Dieses Gesamtverhalten des aus Rohzucker extrahirten Körpers, sowie sein unverkennbarer Geruch, charakterisiren denselben unzweifelhaft als Vanillin, $C_8H_8O_3$, so dass jetzt nur noch diejenige Substanz der Rüben, aus welcher dieses interessante Spaltungsprodukt hervorgeht, zu isoliren bleibt, was zweifellos auch gelingen wird.

Augenblicklich bin ich übrigens damit beschäftigt, das Vanillin des Restes des unreinen Extraktes durch Ueberführung in die Ver-

bindung mit saurem, schwefligsaurem Natron zu reinigen ¹⁾, in der Hoffnung, noch so viel reines Vanillin zu gewinnen, um eine Elementaranalyse ausführen zu können, worüber ich dann berichten werde.

94. K. Preis und B. Rayman: Ueber einige dichromsaure Salze.

[Mitgetheilt aus den Sitzungsberichten der k. böhm. Gesellschaft der Wissenschaften.]

(Eingegangen am 20. Februar 1880; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Unter dem Titel „Ueber chromsaure und dichromsaure Salze“ hat Hr. L. Schulerud (Journal f. prakt. Chem. N. F. 19, 36) Resultate veröffentlicht, welche theilweise den früheren Angaben anderer Chemiker (Bahr, Zettnow) widersprechen, und wurden wir dadurch veranlasst, gestützt auf eigene frühere Beobachtungen, die einschlägigen Versuche zu wiederholen, deren Resultate den Gegenstand vorliegender Mittheilung bilden.

Dichromsaures Barium.

Nach Bahr ²⁾ bildete sich sowohl beim Auflösen von Bariumchromat in Chromsäure, als auch bei einer theilweisen Zersetzung desselben mit verdünnter Schwefelsäure dichromsaures Barium, $\text{BaO} \cdot 2\text{CrO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$. Dasselbe Salz erhielt Zettnow ³⁾ beim Lösen von Bariumchromat in kochender Chromsäurelösung.

Behandelt man frisch gefälltes chromsaures Barium mit einer concentrirten, überschüssigen Chromsäurelösung, so verwandelt sich dasselbe allmählig schon bei gewöhnlicher Temperatur, viel rascher jedoch beim Erwärmen, in ein schweres, krystallinisches, aus feinen Nadeln bestehendes Pulver. Am besten verfährt man auf die Weise, dass in das frisch gefällte und ausgewaschene, also von Wasser durchtränkte chromsaure Barium feste Chromsäure ⁴⁾ eingetragen wird. Das Krystallpulver wurde vorerst durch Absaugen von dem grössten Theil der Mutterlauge befreit und sodann auf einer grösseren Thonplatte getrocknet.

Die Analyse ergab:

	Gefunden		Berechnet für BaCr_2O_7
CrO_3	57.71		56.65
BaO	42.50	42.69	43.35
			100.00.

¹⁾ Nach der von Tiemann und Haarmann in diesen Berichten VIII, 1117 beschriebenen Methode.

²⁾ Oefors. af k. So. Vet. Akad. förh. 1852, 156. Jhrsb. 1853, 358.

³⁾ Pogg. Ann. 145, 167. Jhrsb. 1872, 250.

⁴⁾ Zu diesen Versuchen wurde ausschliesslich nach Bunsen's Angabe mit Salpetersäure gewaschene und sodann getrocknete Chromsäure angewendet.