Wägeröhrchen gewogen und dieses unter chemisch reiner Natronlauge im Schiessrohr zertrümmert, um Verluste an Gas beim Zersetzen der Substanz zu vermeiden. Der sich dabei zunächst ausscheidende Schwefel konnte durch langsames Erhitzen des Rohres im Wasserbade leicht in Lösung gebracht werden. Der Rohrinhalt wurde dann mit Wasser ausgespült, auf 250 ccm aufgefüllt, und in aliquoten Theilen derselben Arsen, Fluor, Chlör und Schwefel bestimmt.

Das Arsen war nur in 3-werthiger Form vorhanden und konnte direct aus salzsaurer Lösung als Trisulfid gefällt werden. Der Schwefel wurde nach Oxydation mit Brom als Baryumsulfat gefällt und das Chlör als Chlör Silber zur Wägung gebracht. Das Fluor wurde aus der carbonathaltigen Lösung mit etwas Calciumcarbonat und Calciumsulfat zusammen als Calciumfluorid gefällt. Das Gemisch wurde stark geglüht und dann mit verdünnter Essigsäure ausgelaugt, bis im Filtrat keine Schwefelsäure mehr nachweisbar war.

0.4474 g Sbst.: 0.2517 g As_2S_3 . — 0.3242 g Sbst.: 0.1827 g As_2S_3 . —
 0.4605 g Sbst.: 0.2566 g BaSO_4 . — 0.3062 g Sbst.: 0.1774 g BaSO_4 . —
 0.1218 g Sbst.: 0.1623 g AgCl . — 0.2121 g Sbst.: 0.2758 g AgCl . — 0.3640 g
 Sbst.: 0.1952 g CaF_2 . — 0.2858 g Sbst.: 0.1521 g CaF_2 .

$2\text{AsF}_3 \cdot \text{SCl}_4$.

Ber. As 34.25, S 7.30, Cl 32.42, F 26.03.
 Gef. » 34.28, 34.33, » 7.65, 7.95, » 32.15, 32.95, 32.43, » 26.11, 25.92.

Die erhaltenen Zahlen sprechen eindeutig für die Zusammensetzung der Verbindung nach der Formel $2\text{AsF}_3 \cdot \text{SCl}_4$.

Alle anderen von uns untersuchten Fluoride, wie vor allem das Antimontrifluorid, Titan- und Zinn-Tetrafluorid, zeigten keine Neigung zur Reaction mit Schwefeltetrachlorid und ebenso erwiesen sich auch alle untersuchten Chloride zwei- (ZnCl_2 , CaCl_2 , CuCl_2) und einwerthiger Metalle als unwirksam in dieser Richtung.

Danzig, den 6. November 1904.

696. Edmund O. von Lippmann: Ueber ein Vorkommen von Vanillin.

(Eingegangen am 15. November 1904.)

Dass in der Nähe mancher Gradirwerke zuweilen ein ausgesprochenen Geruch nach Vanille bemerklich ist, soll, wie mir von verschiedenen Seiten mitgetheilt wurde, eine schon längst bekannte Thatsache sein.

In besonders auffälliger Weise bemerkte ich diese Erscheinung eines Morgens nach einem kurzen Gewitter an der, aus rohen Brettern

zusammengefügten Abschlusswand des Kissinger Gradirwerkes. Schon auf 8–10 Schritte konnte man den Vanilleduft wahrnehmen und in nächster Nähe der Wand war er so stark, dass sich Aussicht bot, seinem Träger weiter nachzuforschen. Mittels eines Glasscherbens wurde daher ein grösseres Stück der Bretteroberfläche möglichst rasch abgekratzt; die Holzschliff-ähnliche Masse blieb in einer Glasflasche aufbewahrt, und lieferte bei der Extraction mit Aether einige ölige, herrlich nach Vanille riechende Tropfen, die erst nach mehrjährigem Stehen erstarrten. Nach dem Absaugen auf Fliesspapier liess sich der feste Rückstand mit Leichtigkeit umkrystallisiren und ergab eine kleine Menge der für Vanillin charakteristischen, schneeweissen, sternförmig angeordneten Nadeln; zu einer Analyse reichte das Quantum nicht aus, aber die Krystallform, der Geruch, die Löslichkeits-Verhältnisse, der bei 81° liegende Schmelzpunkt, die Sublimirbarkeit, und die blaue Farbenreaction mit Eisenchlorid lassen an der Natur der Substanz keinen Zweifel.

Ob das Vanillin, unter dem Einfluss äusserer Verhältnisse, aus einer complicirten Verbindung abgespalten wird und efflorescirt, oder ob es im Holze, bis zu einer gewissen Menge, schon als solches vorhanden ist, muss vorerst dahingestellt bleiben; erinnert sei daran, dass in neuerer Zeit Seidel¹⁾ aus alkalisch gemachter Sulfitlauge Vanillin in Substanz gewann, und dass Bräutigam²⁾ es auch aus dem Zellgewebe der Linde, also aus einem Laubholze, in reiner Gestalt abzuscheiden vermochte.

Nachschrift: Die soeben ausgegebene Nummer der »Monatshefte für Chemie« (Bd. 25, S. 987) enthält einen sehr interessanten Aufsatz von Grafe; nach diesem Autor ist Vanillin in kleiner Menge im Holz präformirt und daher auch als solches in der Sulfitlauge enthalten, ferner scheint nach ihm die Holzsubstanz ein Conglomerat von Vanillin, Brenzcatechin und Methylfurol zu sein.

¹⁾ Zeitschr. f. angewandte Chemie 1898, 876.

²⁾ Chem. Centralbl. 1900, I, 728; ibid. II, 983. Chemikerzeitung 24, 369.