wenn man den braunen Niederschlag auf ein Filter bringt und mit Wasser auswäscht oder in einem Porcellanschälchen mit Wasser verdünnt, oder das freie Jod mit Ammoniak vorsichtig (ein Ueberschuss löst Alles) bindet, so wird er blau, wenn auch die Farbe nicht immer ganz rein erscheint.

Die Färbung des trockenen Narceïns lässt sich auch erkennen, wenn es mit anderen, mehr oder weniger gefärbten Stoffen, z. B. dem oben angeführten amorphen Körper, gemischt ist, und sie lässt sich selbst, was noch werthvoller ist, zu seiner Erkennung benutzen, wenn es sich in Auflösung befindet. Zu dem Ende braucht man die Lösung nur mit Kaliumzinkjodid und einem Tropfen Jodlösung zu versetzen. Bei einer Verdünnung von 1 Narceïn : 2500 Wasser wird die Erscheinung nach einiger Zeit noch hervorgerufen, wenn man etwas Aether mit der Flüssigkeit schüttelt. Diese Verdünnung scheint aber die Grenze zu bilden.

XLVII.

Notizen.

1) Analyse eines Schmelzungsproducts aus Pompeji.

Von

Milan Nevole zu Prag.

Das untersuchte Schmelzproduct, das bei den Ausgrabungen in Pompeji gefördert wurde und sich dermalen in der Sammlung des Gymnasiums der Neustadt zu Prag befindet, stellt eine oberflächlich mit einer braungelben erdigen Schichte überzogene schlackenartige Masse dar, deren Kern von einer prächtig goldgelb gefärbten Metalllegirung gebildet wird. Diese Legirung, offenbar ein Product der Einwirkung bedeutender Temperaturerhöhungen auf Metallgeräthschaften die zu den Einrichtungsstücken eines pompejischen Hauses gehört haben mochten, wurde der Analyse unterworfen.

Die qualitative Analyse erwies die Gegenwart von Blei, Antimon, Zink, Eisen, Kupfer und Spuren von Kiesel.

Die Resultate der quantitativen Analyse sind folgende:

In 100 Th. wurden gefunden	
Kiesel	0,08
Blei	1,12
Kupfer	55,04
Eisen	29,56
Antimon	3,53
Zink	10,67
	<hr/> 100,00

Das spec. Gew. der Legirung wurde bei einer Temperatur von 13° C., im Mittel = 6,66 gefunden.

Der erdige Ueberzug der Masse bestand in Wesenheit aus Zinkoxyd, Eisenoxyd, etwas Kieselerde und Thonerde.

Prag, am 7. April 1869.

2) Ueber Dichloraldehyd.

Den Dichloraldehyd, welcher bis jetzt nicht direct dargestellt war, hat E. Poterno (Compt. rend. t. 67, p. 456) durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Dichloracetal erhalten.

Um den Körper zu bereiten, destillirt man ein Gemenge von Dichloracetal und 4—6 Vol. gewöhnlicher Schwefelsäure, indem man die Vorsicht gebraucht, in einem Oelbade von 130° C. zu erhitzen. Man fängt das Destillat in einer gut gekühlten Vorlage auf, rectificirt einige Mal und erhält dann in dem Theil, welcher bei 88—90° C. übergeht, reinen Dichloraldehyd. Frisch bereitet stellt derselbe eine sehr bewegliche Flüssigkeit dar, welche schwerer als Wasser ist und sich in demselben so wie auch in Alkohol und Aether löst. Er siedet bei 88—90° C. und greift sein Dampf die Augen stark an. In zugeschmolzenen Röhren erleidet er keine Veränderung; in einem Gefäß mit Glasstöpsel aufbewahrt, wird er dick und geht in eine weisse amorphe Substanz über, welche eine Modification des Dichloraldehyds ist, und bis zu 120° C. erhitzt, den flüssigen Körper regenerirt.

Für die Entstehung des Dichloraldehyds aus Dichloracetal und Schwefelsäure giebt Vf. folgende Gleichung:

3) Einwirkung von Arsen- und Antimonwasserstoff auf Jod.

Da Arsen und Antimonwasserstoff sehr leicht auf Jod unter Bildung der betreffenden Arsen- und Antimonverbindung einwirken, so hat O. Husson (Compt. rend. t. 67, p. 56) eine Methode darauf gegründet, die beiden Elemente von einander zu unterscheiden.

Bringt man nämlich eine Spur Jod in die Entwicklungsröhre eines Apparats von Marsh, erwärmt gelinde und leitet dann Arsenwasserstoff durch die Röhre, wenn dieselbe noch ganz wenig warm ist, so entsteht an der Stelle, wo sich das Jod befindet, ein gelber Ring, welcher nach und nach die Länge von 3—4 Cm. erreicht, und der aus kleinen, dem Jodoform ähnlichen Flittern besteht. Das Jod verschwindet vollständig.

Beim Ueberleiten von Antimonwasserstoff bildet sich ein Ring, welcher nach der Seite des Apparats hin orangegebläut ist und nach der offenen Seite der Röhre allmählich in braun übergeht. Dieser Ring breitet sich nicht aus und wird auch nicht alles Jod in Antimonjodür umgewandelt.

Die Einwirkung von Wärme unterscheidet die beiden Verbindungen ebenfalls.

1) Das Arsenjodür zersetzt sich zum Theil in eine rothe Jodverbindung unter Entwicklung von Joddämpfen; zum Theil verflüchtigt es sich als gelber Dampf, welchen man auf ein ungeleimtes Papier auffangen kann; dieselben Erscheinungen treten ein, wenn man einen Ueberschuss von Arsenwasserstoff über das Jod leitet.

2) Das Antimonjodür verflüchtigt sich mit rothen Dämpfen, und lässt ein wenig reducirtes Antimon in der Röhre zurück.

4) Analysen einiger zum Färben dienender Insecten.

Von

Cl. Mène.

(Compt. rend. t. 68, p. 666.)

Die folgenden Analysen sind in der Absicht unternommen, die Zusammensetzung verschiedener im Handel vorkommender Insecten und ihren Handelswerth kennen zu

lernen und scheinen mir deshalb allgemeines Interesse zu bieten, weil die Insecten bis jetzt noch nicht zum Gegenstand einer derartigen Untersuchung gemacht sind.

	Cochenillen			
	von Guatemala	von den Canaren	sogenannte Tödtle (mortes)	von Ja a
Wasser und Verlust	4,700	6,060	4,135	8,033
Stearin	8,155	10,131	3,090	4,255
Margarin (Palmitin)	8,451	8,293	3,007	3,108
In Wasser unlösliche Substanzen	6,172	6,004	12,712	14,159
Stickstoffhaltige Substanzen . . .	7,115	7,152	15,145	12,182
In Wasser lösliche Substanzen . .	13,208	10,031	30,674	17,617
Farbegebende Substanzen . . .	48,823	49,007	26,172	33,795
Asche (PO_5 . CaO . Cl . KO) . . .	3,376	3,322	5,065	6,210
	100,000	100,000	100,000	100,000

	Kermes			
	von Chine-Vert.	aus der Provence	aus Spanien	aus Polen
Wasser und Verlust	7,214	6,435	6,855	6,217
Stearin	3,108	2,925	2,935	3,120
Margarin (Palmitin)	1,435	1,409	1,517	2,006
In Wasser unlösliche Substanzen	12,735	11,728	11,892	14,445
Stickstoffhaltige Substanzen . . .	15,355	14,915	14,925	13,277
Farbegebende Substanzen . . .	26,955	24,190	20,975	15,100
Asche	6,233	8,150	7,060	8,080
In Wasser lösliche Substanzen . .	25,965	30,248	33,841	37,755
	100,000	100,000	100,000	100,000

Die Menge der fetten Körper, welche in den Cochenillen enthalten sind, hat zu Guatemala zu Versuchen geführt, dieselben für die Industrie zu gewinnen. Ich kenne nicht das Resultat dieser Unternehmung, obgleich ich einige Proben davon empfangen habe.

5) Vorkommen von Stärkemehl im Eigelb.

C. Dorest theilt (Compt. rend. t. 66, p. 1125) genaueres über von ihm schon früher im Eigelb beobachtete, mikroskopische Körner mit, welche von Jod gebläut werden und in ihren Eigenschaften mit dem Stärkemehl übereinstimmen.

Um dieselben in reinem Zustand darzustellen, wäscht man zur Entfernung des gelben Oels das Eigelb sehr rasch mit Aether, um die Coagulation des in Wasser löslichen Ei-

weiss zu vermeiden, darauf mit Wasser, welches Eiweiss und Zucker löst. Das Zurückbleibende wird mit Essigsäure behandelt, nach Vf. 3 Monate, und bildet sich während dieser Zeit ein Niederschlag, der zum grössten Theil aus stärkemehlhaltiger Substanz besteht.

Die mikroskopische Untersuchung zeigte, dass die Materie die optischen Eigenschaften besitzt, welche Biot für das Stärkemehl angiebt.

Mit Schwefelsäure behandelt, blähen sich die Körner auf und platzen endlich, wie auch Payen für Stärkemehl beobachtete. Was die Form betrifft, so kommt das animalische Stärkemehl nicht immer in Körnern, sondern zuweilen in krummen Platten vor, die man jedoch auch bei dem vegetabilischen aufgefunden hat.

Als Hauptbeweis für die dem Stärkemehl ähnliche Natur seines Körpers, führt Vf. die Umwandlung in Zucker an. Zu dem Zweck wurde die sorgfältig gereinigte Substanz mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, die überschüssige Säure mit kohlensaurem Baryt neutralisirt, die filtrirte Flüssigkeit im Wasserbad zur Trockne verdampft, mit Alkohol aufgenommen, wieder eingedampft und in destillirtem Wasser gelöst. Diese Lösung reducirte leicht die Fehling'sche Flüssigkeit. Die ganze Operation wurde, um keinen Zweifel aufkommen zu lassen, zweimal wiederholt.

6) Ueber die Zersetzbarkeit des Schwefelkohlenstoffs in der Hitze.

Von

W. Stein.

Um über die näheren Bestandtheile des Ultramarins ins Klare zu kommen, machte sich die Darstellung von Schwefelaluminium nöthig, welche auf verschiedene, u. A. auch nach der von Fremy angegebenen Weise, jedoch unter Anwendung von Porcellanschiffchen, versucht wurde. Hierbei zeigte sich, dass das bei Hellrothglühhitze erhaltene Präparat, welches wenig zusammengesintert und von kokesähnlichem Aussehen war, reichlich freien Kohlenstoff enthielt. Auch hatte sich

während der Arbeit in der Röhre, welche die Glühröhre von Porcellan mit einem Kühler zur Verdichtung des Schwefelkohlenstoffdampfes verband, viel Schwefel abgeschieden; ebenso war das Destillat von aufgelöstem Schwefel gelb gefärbt.

Da die, wie es scheint, allgemein angenommene Voraussetzung, dass der Schwefelkohlenstoff durch Glühhitze nicht zersetzt werde, weil er sich bei einer solchen Temperatur bildet, mit diesen Beobachtungen im Widerspruche stand, so wurde der zu den Versuchen benutzte Schwefelkohlenstoff zuerst sorgfältig gereinigt, und dann das specifische Gewicht, der Siedepunkt und die Zusammensetzung unter der Leitung des Herrn Assistenten Naschold von dem Polytechniker Herrn Pfund bestimmt.

Spec. Gew. bei $+ 17^{\circ}$ C. 1,2684. Siedepunkt $46,5^{\circ}$ C.

Die Schwefelbestimmung war nach Carius auf die Weise ausgeführt worden, dass man den in Glaskügelchen eingeschlossenen Schwefelkohlenstoff mit doppeltchromsaurem Kali und Salpetersäure von 1,4 spec. Gew. in zugeschmolzener Röhre auf $160\text{--}170^{\circ}$ erhitze.

1) 0,1093 Schwefelkohlenstoff lieferte 0,670 schwefelsauren Baryt, entsprechend 84,18 p.C. Schwefel.

2) 0,1102 Schwefelkohlenstoff lieferte 0,6755 schwefelsauren Baryt, entsprechend 84,17 p.C. Schwefel.

Von diesem Schwefelkohlenstoff, welcher, wie aus dem Angeführten ersichtlich ist, vollkommen rein war, wurde nun

1) der Dampf durch eine mit Meissener Porcellanscherben gefüllte böhmische Röhre geleitet, bis die Luft verdrängt war, diese alsdann mittelst Bunsen'scher Brenner zum angenehmen Rothglühen erhitzt und längere Zeit bei dieser Temperatur erhalten. Nach Beendigung des Versuchs hatte sich weder Kohlenstoff auf dem Porcellan abgelagert, noch Schwefel abgeschieden.

2) Der vorhergehende Versuch wurde wiederholt, die Röhre jedoch in einem Verbrennungsofen mit Kohlen bis zur Hellrothgluth erhitzt, wobei sie erweichte. Diesmal war die Oberfläche der Porcellanscherben mit Kohlenstoff bedeckt und sowohl in der Verbindungsröhre als in dem Destillate war Schwefel vorhanden.

Ausser bei diesen, mit specieller Absicht angestellten Versuchen, ist bei der Darstellung von Schwefelaluminium die Abscheidung von Kohlenstoff und Schwefel aus dem Schwefelkohlenstoff so oft von uns beobachtet worden, dass über die Zersetzbarkeit desselben bei Hellrothglühhitze kein Zweifel bestehen kann. Wenn diese Resultate mit den Versuchen von Berthelot (Will, Jahresber. 1859, p. 83) und Playfair (Ebend. 1860, p. 82) im Widerspruche zu stehen scheinen, so liesse sich dies allenfalls aus einem Rückhalte an Luft in dem von beiden angewendeten Bimstein oder einer nicht genügend hohen Temperatur erklären. Anders verhält sich der Schwefelkohlenstoffdampf allerdings gegen glühende Kohle.

3) Holzkohle in haselnussgrossen Stücken wurde in einer böhmischen Röhre zuerst im Wasserstoffstrome vollständig ausgeglüht, der Wasserstoff dann durch Schwefelkohlenstoffdampf verdrängt und endlich zum hellen Rothglühen erhitzt, wobei die Röhre wieder erweichte. Da eine Abscheidung von Schwefel in der Verbindungsröhre nicht bemerkbar war, so wurde der verdichtete Schwefelkohlenstoff bei möglichst niedriger Temperatur vollständig abdestillirt. Hierbei blieb eine sehr geringe Menge Schwefel zurück und es hatte sonach eine, allerdings nur sehr unbedeutende Zersetzung des Schwefelkohlenstoffs auch hier stattgefunden.

Der letzte Versuch zeigt, dass der Schwefelkohlenstoff in Gegenwart von glühenden Kohlen nicht zersetzt wird, oder, was wahrscheinlicher ist, sich immer wieder neu bildet. Bedingung ist dabei allerdings, dass der ganze glühende Raum, durch welchen der Dampf passirt, mit Kohlen gefüllt ist. Wenn nämlich die Darstellung von Schwefelaluminium unter Anwendung von Kohlenschiffchen, wie Fremy es beschreibt, ausgeführt wurde, so fand die Zersetzung zwar an der Stelle des Schiffchens nur unbedeutend statt, denn das gebildete Schwefelaluminium enthielt nur wenig freien Kohlenstoff; im übrigen Theil der Röhre aber wurde der Schwefelkohlenstoff zerlegt, denn in der Verbindungsröhre und im Destillate war reichlich Schwefel enthalten.

Für die Praxis der Schwefelkohlenstoffbereitung dürften die vorstehenden Beobachtungen insofern einiges Interesse

haben, als sich daraus ergibt, dass Verluste an Schwefelkohlenstoff entstehen, wenn der Apparat nicht fortwährend mit Kohlen gefüllt erhalten wird.

7) Darstellung einiger Schwefelverbindungen des Eisens und Mangans.

Sidot beschreibt (Compt. rend. t. 66, p. 1257) die künstliche Darstellung von Einfach-Schwefeleisen, der correspondirenden Manganverbindung und eines magnetischen Schwefeleisens.

Um die Eisenverbindungen zu erhalten, lässt man über weissglühendes künstlich bereitetes magnetisches Eisenoxyd trocknen Schwefelwasserstoff streichen. Es entwickelt sich Wasser und Schwefelsäure und in 2 Stunden ist das Eisenoxyd in geschmolzenes Schwefeleisen umgewandelt. Erhitzt man jetzt stärker, so entweicht Schwefel, ein Zeichen, dass die Verbindung sich zersetzt, und nach dem Erkalten findet man den kälter gebliebenen Theil der Porcellanröhre mit schönen hexagonalen Krystallen von Schwefeleisen bekleidet, während in dem heisseren Theil sich noch eine geschmolzene Masse vorfindet.

Die Krystalle haben eine schwarze bis citronengelbe Farbe und lösen sich in Salzsäure unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff, ohne Schwefel abzuscheiden, zeigen also die Eigenschaften von Einfach-Schwefelverbindungen, mit denen sie isomorph sind.

Die geschmolzene Verbindung ist graugelb, von metallischem Aussehen, wie natürlicher Pyrit. Von Salzsäure wird sie unter Abscheidung von Schwefel und Entwicklung von Schwefelwasserstoff zersetzt. Nach ihrer Bildung betrachtet Vf. sie als eine Schwefelverbindung von der Zusammensetzung Fe_3S_4 . Sie ist magnetisch und zwar mit doppelter Polarität begabt. Beim Erhitzen verliert sie ihre magnetischen Eigenschaften.

Das Manganprotosulfür entsteht beim Ueberleiten von Schwefelwasserstoff über Mangansulfür, auf gleiche Weise wie die Blende. Es krystallisirt in gelbgrünen hexagonalen

Prismen. Zu gleicher Zeit mit dieser Verbindung bilden sich kleine glänzende glatte Krystalle, unter der Form eines Kreuzes oder Vierecks, die noch nicht näher untersucht sind.

8) Isocitronsäure.

Zu den Angaben von Hermann Kämmerer über Citronsäure (Ann. d. Chem. 148, 294; im Ausz. dies. Journ. 106, 214) bemerkt Rochleder in dem Anzeiger der Wiener Akademie Folgendes:

Da ich mich mit der Einwirkung von Natriumamalgam auf Citronsäure in sauren Lösungen ebenfalls beschäftigt habe, so will ich mit ein paar Worten das Hauptergebniss meiner Versuche hier anführen. Die Citronsäure wird bei der Behandlung mit Natriumamalgam in wässriger Lösung bei saurer Reaction der Flüssigkeit, die man durch Zusatz von Schwefelsäure bleibend erhält, in eine Säure umgewandelt, welche dieselbe Zusammensetzung besitzt wie die Citronsäure. Diese Isocitronsäure ist leicht rein zu erhalten, indem man die wässrige Lösung von dem Quecksilber trennt, im Wasserbade stark einengt, um das meiste Glaubersalz durch Krystallisation zu entfernen, die Mutterlauge mit Bleizuckerlösung fällt, die von dem Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit mit Bleiessig versetzt und das Bleisalz der Isocitronsäure nach dem Auswaschen mit Wasser durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Die vom Schwefelblei abfiltrirte Lösung, stark eingengt im Wasserbade, erstarrt alsbald zu einer farblosen Masse von dünnen, sehr langen Krystallen, die von einem Punkte am Rande der Flüssigkeit ausgehen und fächerförmig die Flüssigkeit durchziehen. Die Salze dieser Säure sind noch nicht so weit untersucht, dass ich über die Natur dieser Säure etwas Bestimmtes angeben kann. Bei der trockenen Destillation liefert sie Citraconsäure, aber wenig von anderweitigen Producten.