Das Filtrat davon, theilweis mit Schwefelsäure neutralisirt, liefert einen ganz ähnlichen Niederschlag (B). Und das Filtrat davon, eben so behandelt, giebt ein Salz mit Ueberschuss von arseniger Säure.

Die Analyse geschah wie bei den alkalischen Salzen durch Fällen der arsenigen Säure mit Schwefelwasserstoff und des Zinks durch kohlensaures Natron.

Das Resultat der Analyse war:

	A.	B.	Berechnet für Zn_3As_2 .
Zn	55,29	54,74	55,23
As	44,55	44,99	44,77

Arsenigsaurer Ammoniak ist schon von Pasteur und de Luynes als NH_4As festgestellt. Der Verf. suchte ein noch basischeres Salz zu erhalten, indem er arsenige Säure in Ammoniak und Wasser löste und dann mit concentrirtem Ammoniak versetzte. Die dabei ausgeschiedenen kleinen Krystalle, schnell mit Weingeist gewaschen und zwischen Fliesspapier trocken gepresst, bestanden jedoch ebenfalls nur aus NH_4As . Sie zogen rasch Wasser an und entwickelten an der Luft Ammoniak.

Die Analyse geschah theils durch Lösen in Salzsäure, Ausfällen mit Schwefelwasserstoff und Ermittlung des Chlorammoniums durch Verdampfen; theils durch Titiren der arsenigen Säure mit übermangansaurem Kali und des Ammoniaks auf alkalimetrischem Wege.

XIV. Notizen.

1) Ueber die Radicale des Benzoë-, Cumin- und Anisalkohols.

Von S. Cannizzaro und A. Rossi.

(*Compt. rend. t. LIII, p. 541.*)

Die Wirkung der Alkalimetalle auf die Chlorwasserstoffäther des Benzoë- und Cuminalkohols ist ganz ähnlich

der Wirkung dieser Metalle auf die Chlorwasserstoffäther der Alkohole von der Formel $C_nH_{2n+2}O$. Man erhält durch diese Einwirkung die Radicale der aromatischen Alkohole.

Radical des Benzoëalkohols. *Benzäthyl* oder *Benzyl*. Wenn man überschüssiges Natrium bei 100° auf Benzochlorwasserstoffäther einwirken lässt, so wird das Metall blauviolett und die Flüssigkeit wird gelb und teigig. Durch Schütteln mit wasserfreiem Aether kann aus dieser Masse alle organische Substanz ausgezogen werden und es bleibt Natrium bedeckt mit der blauen Verbindung zurück. Diese letztere verliert durch Feuchtigkeit ihre Farbe und man erhält ein Gemenge von Natrium, Natronhydrat und Chlornatrium.

Die ätherische Lösung giebt beim Verdampfen eine ölige gelbliche Masse, welche nach einiger Zeit in Blättern und Nadeln krystallisirt. Diess ist das unreine Radical des Benzoëalkohols. Um es zu reinigen, presst man es zwischen Papier aus und krystallisirt es 2—3 Mal aus starkem Alkohol um.

Das Benzäthyl, $(C_7H_7)_2$, ist ein weisser, sehr schön krystallisirter Körper, es schmilzt und erstarrt zwischen $51,5$ und $52,5^{\circ}$, siedet ohne Zersetzung bei 284° und destillirt vollkommen farblos und rein.

Es ist unlöslich in reinem Wasser, ziemlich löslich in kaltem, noch besser in kochendem Alkohol und in grosser Menge löslich in Aether und Schwefelkohlenstoff. Aus der kochend gesättigten alkoholischen Lösung setzt es sich beim Erkalten in Nadeln ab, aus einem Gemenge von Alkohol und Aether beim freiwilligen Verdunsten in Blättern oder in zusammengewachsenen, gestreiften Prismen wie der Salpeter.

Radical des Cuminalkohols. *Cuminäthyl* oder *Cuminyl*. Natrium wirkt auf den Cuminochlorwasserstoffäther unter Wärmeentwicklung, das Metall bedeckt sich mit einer blauen Verbindung, die organische Substanz wird gelblich und krystallisirt beim Erkalten. Man löst sie in Aether und verdampft die Lösung, die mit etwas gelbem Oel ge-

tränkten Krystalle werden zwischen Papier gepresst und mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt.

Das Cuminäthyl, $(C_{10}H_{13})_2$, ist weiss, krystallisirt in breiten, dünnen und perlglänzenden Blättern aus der kochenden alkoholischen Lösung oder beim freiwilligen Verdampfen der ätherischen Lösung. Es ist unlöslich in Wasser, ziemlich gut löslich in kaltem, besser in kochendem Alkohol, sehr löslich in Aether und Schwefelkohlenstoff. Es siedet ohne wesentliche Veränderung bei einer über 360° liegenden Temperatur.

Radical des Anisalkohols. Der Anisochlorwasserstoffäther verhält sich gegen Natrium ebenso wie die vorhergehenden. Die Reaction geht in der Kälte vollständig vor sich und man erhält durch Ausziehen des Products mit Aether und Verdunsten desselben einen weissen krystallisirten Körper, der das sauerstoffhaltige Radical des Anisalkohols sein muss. Wegen Mangel an Material konnte das Product nicht analysirt werden.

[Hinsichtlich der ausführlichen krystallographischen Angaben über diese Producte verweisen wir auf das Original.]

2) Pyridin und Aethylenbibromid.

In ähnlicher Weise wie A. W. Hofmann die Monoamine und Monophosphine des Aethyls auf die Bromide zweiatomiger Radicale hat wirken lassen, hat J. Davidson diess mit dem Pyridin versuchte (*Quart. Journ. of the Chem. Soc. XIV. No. LIV. p. 161*).

Bei der Einwirkung des Pyridins (aus Steinkohlentheer dargestellt und von $118,5^{\circ}$ C. Siedepunkt) auf Aethylenbibromid in zugeschmolzenen Röhren bei 100° entsteht eine schwarze krystallinische Masse, aus welcher man durch Alkohol ein krystallisirtes Bromid ausziehen kann. Am besten ist, die zu vermischenden Massen mit Weingeist zu versetzen, ehe sie eingeschmolzen werden.

Das Bromid besteht aus $C_{24}H_{14}N_2Br_2 = C_4H_4Br_2 + 2.C_{10}H_5N$, rationell $(C_4H_4 \overset{C_{10}H_5N}{\underset{C_{10}H_5N}{|}})Br_2$. Es ist sehr leicht

löslich in Wasser und kochendem Weingeist, weniger leicht in kaltem Alkohol.

Zerlegt man dasselbe durch Chlorsilber, so bildet sich ein entsprechendes Chlorid, welches weiss krystallinisch, deliquescirend ist und mit Platinchlorid einen blassgelben, in Wasser unlöslichen, in concentrirter kochender Salzsäure leicht löslichen Niederschlag, $(C_4H_4 \overset{C_{10}H_5N}{\underset{C_{10}H_5N}{C_{10}H_5N}})Cl_2 + 2PtCl_2$, giebt.

Aus dem Bromid lässt sich auch mittelst Silberoxyds die Base als eine kräftige alkalische Flüssigkeit gewinnen — Aethylen-Dipyridyl-Diammoniumoxydhydrat.

Aber alle diese Verbindungen zersetzen sich viel leichter als die entsprechenden Aethylbasen.

3) Ueber Chlorjodäthylen.

Bei der Einwirkung des Chlorjods auf Jodäthylen hoffte M. Simpson (*Proceed. of the Roy. Soc. XI. No. 48. p. 590*) das Trijodid des Aldehydens, $C_4H_3J_3$, zu gewinnen; aber der Erfolg war ein anderer. Nach heftigem Schütteln der wässrigen Lösung von Chlorjod mit dem Jodäthylen entstand aus letzterem eine schwarze ölige Materie, die nach Waschen mit verdünnter Kalilauge bei der Destillation fast völlig zwischen 146 und 152° C. überging.

Das Destillat war ein farbloses Oel von süßem Geschmack und 147° C. Siedepunkt, ein wenig in Wasser löslich. Seine Zusammensetzung ist C_4H_4JCl . Betrachtet man das Jodäthylen als $C_4H_3J + HJ$, so besteht die Einwirkung des Chlorjods auf dasselbe in einer Substitution von 1 At. Cl an Stelle von 1 At. J, d. h. es ist entstanden $C_4H_3J + HCl$. Bemerkenswerth ist, dass weder diese Verbindung noch Chloräthylen entsteht, wenn man Jodäthylen mit Chlorwasser behandelt.

4) Die Trennung der äthylirten Basen von einander.

In einer früheren Mittheilung (s. dies. Journ. LXXXIII, 191) hatte A. W. Hofmann vorgeschlagen, zur Reinigung nach Trennung des Diäthyloxamids vom diäthyloxaminsauren Aether durch Filtration, das erstere aus Wasser umzukrystallisiren, das letztere auf 0° zu erkalten. Jetzt empfiehlt er als einfachere und bessere Methode, das Gemisch beider mit siedendem Wasser zu behandeln, worin das Diäthyloxamid sich löst, und den als unlösliche Schicht obenaufschwimmenden diäthyloxaminsauren Aether mittelst eines Scheidetrichters zu trennen.

(*Proceed. of the Roy. Soc. XI. No. 48. p. 526.*)

5) Einwirkung des Jodwasserstoffs auf Mannit.

Das Resultat der Einwirkung des Jodwasserstoffs auf Mannit geht nach J. A. Wanklyn und Dr. Erlenmeyer (*Proceed. of the Royal Soc. XI. No. 47. p. 448*) in folgender Art vor sich:

Die Verf. betrachten daher den Mannit als einen sechsatomigen Alkohol oder als das Hexylhydrid, in welchem 6 Atome Wasserstoff durch eine gleiche Atomenzahl von Wasserstoffsuperoxyd ersetzt sind: $\text{C}_{12}\text{H}_8(\text{HO}_2)_6$.

Das *Hexyljodid*, $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{J}$, welches beim Destilliren von etwa 8 Grm. Mannit mit 100 C.C. concentrirtester Jodwasserstoffsäure im Kohlensäurestrom übergeht, ist eine schwere ölartige Flüssigkeit, welche bei Behandlung mit Wasser und Silberoxyd Hexylalkohol, $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_2$, liefert.

Bei Behandlung mit weingeistiger Kalilösung zerspaltet sich das Hexyljodid in Jodwasserstoff und Hexylen, von denen ersteres weiter auf das Kali einwirkt. Das auf diese Weise erhaltene *Hexylen* ist ölig, leichter als Wasser, von höchst durchdringendem Geruch und etwa 68° C. Siedepunkt. Seine Constitution wurde erhärtet theils durch die Bestimmung der Dampfdichte, theils durch sein Verhalten

gegen Brom, mit welchem es sich unter heftiger Einwirkung und ohne Gasentwicklung zu $C_{12}H_{12}Br_2$ verbindet.

Die Ausbeute an Hexyljodid in dem oben angeführten Zersetzungsprocess war so gross, dass sie beinahe dem theoretischen Werth entsprach, denn die Verf. erhielten aus 96 Grm. Mannit 83 Grm. fast völlig reinen Jodids; sie hätten 111,8 erhalten sollen.

6) Ueber den Sombrierit.

Dieses wegen seines grossen Phosphorsäuregehalts bemerkenswerthe Mineral findet sich sehr reichlich auf einigen kleinen Inseln Westindiens, namentlich auf Sombbrero ($18^{\circ} 35'$ nördl. Br. und $3^{\circ} 28'$ westl. L.), westlich von St. Thomas. Es hat nach T. L. Phipson folgende Zusammensetzung (*Journ. of the Chem. Soc.* XV. p. 277):

Wasser	9,00
$\dot{C}a_3\ddot{P}$	65,00
$\ddot{A}l_2\ddot{P}_3$	17,00
$\dot{C}a\ddot{C}$	5,00
NaCl	1,44
$\dot{C}a\ddot{S}$	1,36
$\ddot{S}i$	1,00
Quells. Ammoniak	0,20
Spec. Gew. =	2,52.

Der Verf. bildet daraus die Formel:

Die Substanz ist weiss bis röthlich, dicht, hornartig und sieht aus wie ein zu hoher Temperatur erhitztes gelatinöses Phosphat. Es schliesst fossile Knochen und einige Muscheln ein. Einige Proben enthalten Eisenoxyd, andere nicht. An der Zunge klebt es wie Thon, in der Hitze phosphorescirt es nicht.

Der Verf. betrachtet dieses Gestein als ein bei hoher Temperatur in Berührung mit Wasser oder Dampf an die Oberfläche gestiegenes. Einige sehen es als fossilen Guano

an oder Guano, der durch vulkanische Thätigkeit modificirt ist. Harnsäure enthält dasselbe keine Spur.

Anwendbarkeit kann der Sombrerit in der Landwirthschaft finden, da er sich leicht pulverisiren lässt, aber das mit Schwefelsäure Aufgeschlossene zieht sehr stark Feuchtigkeit an und lässt sich nur schwierig trocknen. Man hat ihn bisher zur Fabrikation des Phosphors benutzt.

7) Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf ameisen-saures Bleioxyd in hoher Temperatur.

Den von Limpricht 1856 zuerst beobachteten krystallinischen Körper $C_2HO_2HS_2$ (s. dies. Journ. LXVIII, 157) hat W. J. Hurst einer näheren Untersuchung unterwerfen wollen, aber seine Bemühungen sind von keinem Erfolg gekrönt worden (*Journ. of the Chem. Soc.* XV. p. 278).

Behandelt man trockne Ameisensäure mit Phosphorsulfid, PS_5 , so destillirt eine Flüssigkeit über von genau 101° C. Siedepunkt, die keinen Schwefel in Verbindung enthält. Erhitzt man die Mischung in verschlossenen Röhren auf 106° C., so tritt Zersetzung ein, aber keine Bildung von Sulfoameisensäure. Unter 3 Atmosphärendruck erhitzt, stösst das Gemisch Ströme von Schwefelwasserstoff und Kohlensäure aus, aber der bei 101° destillirende Rückstand enthält keinen Schwefel.

Ein gleiches Resultat ergibt sich, wenn sowohl ein trocknes wie feuchtes Gemenge von ameisen-saurem Bleioxyd mit Phosphorsulfid destillirt wird.

Also kann auf die Art, wie Kekulé die Sulfoessigsäure (Thiacetsäure) erhielt, die Thioformsäure (Sulfoameisensäure) nicht dargestellt werden.

Der nach Limpricht's Methode aus ameisen-saurem Blei und Schwefelwasserstoff bei $200-300^\circ$ C. — in höchst spärlicher Menge — erhaltene Körper krystallisirt in langen weissen Nadeln und wurde nach wiederholtem Umkrystallisiren aus heisser Ameisensäure im Vacuo über Schwefelsäure getrocknet. Seine Zusammensetzung war in 100 Th.:

C	27,93	29,25	28,21	
H	4,77	4,83	5,23	
S	58,11	52,87	56,7	55,15

Dieser Körper kann nicht Thioformsäure, $C_2HO_2HS_2$, sein, denn deren Formel verlangt: C 19,3; S 51,6; H 3,2. Seine Analyse wurde mit chromsaurem Blei nach Carius bewerkstelligt und das Wasser des Chlorcalciumrohrs war frei von schwefliger Säure. Der Schwefel wurde mit Salpetersäure oxydirt und besondere Sorgfalt auf die Bestimmung des $Ba\ddot{S}$ verwendet.

Die gereinigte Substanz erwies sich unter dem Mikroskop völlig homogen, die alkoholische Lösung derselben reagirt neutral. Die Lösung in Aether, Essig- oder Ameisensäure gab immer wieder dieselben glänzenden Nadeln. Diese schmelzen bei 120^0 C. und sublimiren in höherer Temperatur unverändert. Sie haben trocken einen nur schwachen, aber in Ameisensäure gelöst einen durchdringenden Schwefelgeruch. Sie werden nicht durch Salzsäure, Kali oder kohlen-saures Kali und Schwefelammonium, aber leicht durch Salpeter- oder Schwefelsäure angegriffen. Ihre alkoholische Lösung giebt mit Silbernitrat einen schweren weissen in Ammoniak und siedendem Alkohol löslichen Niederschlag, aus dessen Analyse sich keine befriedigende Formel entwickeln lässt.

8) Ueber die Wanderung des Phosphors in den Pflanzen

hat Benjamin Corenwinder (*Compt. rend. t. L, p. 1135*) Versuche gemacht, deren Resultate folgende sind:

1) Die jungen Pflanzen geben immer an Phosphorsäure reiche Aschen.

Nach der Reife der Samen oder Früchte enthalten Stengel und Blätter nur geringe Mengen Phosphorsäure, eine Beobachtung, welche mit der von Saussure und von Garreau gemachten übereinstimmt. Wenn die Pflanze unter normalen Umständen wächst, wenn alle ihre Samen vollständige Reife erlangt haben, enthalten Stengel, Blätter und Wurzeln gewöhnlich keine Spur Phosphorsäure.

2) Die Phosphorsäure ist in den Pflanzen in inniger Verbindung mit der stickstoffhaltigen Substanz enthalten. Löst man diese mit Wasser oder anderen Reagentien, so gehen gleichzeitig die Phosphate in Lösung; während sie unlöslich gemacht werden, wenn man durch Eintauchen der Pflanzen in kochendes Wasser die stickstoffhaltige Substanz coagulirt.

3) Die stickstofffreien und nicht nährenden Organe der Pflanzen scheinen auch frei von Phosphaten zu sein. Man findet keine Spur dieser Salze in dem holzigen Pericarpium gewisser Früchte, wie den Mandeln, Haselnüssen, Nüssen etc., deren Asche zum grössten Theil aus Kieselsäure und Kalk besteht.

4) Die von den Pflanzen ausgeschiedenen organischen Stoffe enthalten gewöhnlich keine Phosphorsäure. Wenigstens bestätigt sich diess bei der Manna und dem arabischen Gummi, wenn man von den zufällig in derselben vorhandenen Stickstoff und Phosphorsäure enthaltenden fremden Bestandtheilen absieht. Aller Phosphor wird also während des Reifens der Pflanze absorbirt.

5) Man weiss, dass man durch Zerreiben junger Pflanzen und Wurzeln, wie Rüben und Waschen des Breies mit Wasser Faserstoff erhält, der noch Pektose und die incrustirenden Substanzen enthält. Das Skelett der Pflanze verdankt also nicht den Phosphaten seine Festigkeit wie das der Thiere.

Die trocknen Blätter, welche während des Winters in den Wäldern liegen bleiben, geben Asche, die reich an Eisen, Kieselsäure und Kalk, aber frei von Phosphorsäure ist.

6) Die Meerespflanzen, welche auf Felsen wachsen enthalten beträchtliche Mengen Phosphate. Sie können in der Regel diese Salze nur aus dem Meerwasser entnehmen, obwohl die Analyse sie bis jetzt noch nicht darin nachgewiesen hat. Der Verf. hat vergebens Phosphorsäure im Wasser der Nordsee und im Kesselstein der Dampfschiffe gesucht, welche den Canal und den grossen Ocean befahren.

7) Der Pollen der Blumen und die Sporen der Cryptogamen enthalten bedeutende Mengen Phosphorsäure, ganz besonders reich ist der Pollen von *Lilium candidum*. Bemerk-

kenswerth ist, dass die Asche der Samenflüssigkeit der Thiere gleichfalls sehr reich an Phosphorsäure ist, ja dass die chemischen Charaktere der Asche des Pollen und der der Samenflüssigkeit fast dieselben sind.

9) Zubereitung der Stärke zur Untersuchung auf Jod.

Die Stärke enthält eiweissähnliche Stoffe, welche die Einwirkung des Jods verdecken können; nach A. Béchamp (*Compt. rend. t. LII, p. 864*) macht man dieselbe zur Aufsuchung des Jods sehr empfindlich nach folgendem Verfahren:

Man kocht reinsten Stärkekleister mit $\frac{1}{10}$ seines Gewichts gesättigter Aetzkalkilösung so lange, bis der Kleister ganz flüssig geworden ist, verdünnt mit etwas Wasser, übersättigt mit Essigsäure und giesst die Flüssigkeit in Alkohol. Der voluminöse Niederschlag von Stärke wird zuerst vollständig mit 60 grädigem reinen Alkohol, dann mit solchem, der etwas Schwefelsäure enthält und zuletzt wieder mit reinem Alkohol von derselben Stärke gewaschen. Auf solche Weise präparirte Stärke giebt mit warmem Wasser zu Kleister angerührt mit der kleinsten Menge Jod eine rein blaue, nicht violette Färbung.

Zum Freimachen des Jods wendet der Verf., besonders bei Auffindung von Spuren, salpetrigsaures Bleioxyd an. Als 0,1 Grm. Jodblei in 1000 C.C. Wasser gelöst wurde und von dieser Lösung 1 C.C. mit 1 Milligrm. salpetrigsaurem Bleioxyd, etwas Kleister und 1 Tropfen verdünnter Schwefelsäure oder besser verdünnter Salpetersäure versetzt wurde, trat eine intensiv blaue Färbung ein. Durch weitere Verdünnung dieser Flüssigkeit mit Wasser fand Béchamp, dass $\frac{1}{200000}$ Jod die Flüssigkeit noch himmelblau färbt, bei $\frac{1}{300000}$ Jod die Färbung noch deutlich sichtbar ist und erst bei $\frac{1}{400000}$ undeutlich wird.