



This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

- + *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
- + *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
- + *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
- + *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at <http://books.google.com/>



Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

- + *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.
- + *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.
- + *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.
- + *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter <http://books.google.com> durchsuchen.

BIOCHEM.
LIBRARY



THE LIBRARY
OF
THE UNIVERSITY
OF CALIFORNIA

EMIL FISCHER COLLECTION

PRESENTED BY HIS SON



Prof. Hermann Fischer
Basel
Rottmeyerstr. 22



ANNALEN
DER
C H E M I E
UND
PHARMACIE.

HERAUSGEGEBEN

VON

FRIEDRICH WÖHLER, JUSTUS LIEBIG
UND HERMANN KOPP.

BAND CIX.

(MIT EINER FIGURENTAFEL.)

LEIPZIG UND HEIDELBERG.

C. F. WINTER'SCHE VERLAGSHANDLUNG.

1859.

Chemistry Lib.

1917

QD
J8
V.109-
CHEMIST
LIBRARY
BIG
LI

ANNALEN
DER
CHEMIE
UND
PHARMACIE.

HERAUSGEGEBEN

VON

FRIEDRICH WÖHLER, JUSTUS LIEBIG
UND HERMANN KOPP.

NEUE REIHE. BAND XXXIII.

(MIT EINER FIGURENTAFEL.)

LEIPZIG UND HEIDELBERG.

C. F. WINTER'SCHE VERLAGSHANDLUNG.

1859.

M644318



Inhaltsanzeige des CIX. Bandes.

Erstes Heft.

	Seite
Verhalten der Chloride des Schwefels gegen Amylalkohol; von L. Carius und E. Fries	1
Untersuchungen über die Aminsäuren; von A. Cahours	10
Ueber Trehalose und Mycose; nach M. Berthelot	34
Ueber Filtration der Luft in Beziehung auf Fäulniß, Gährung und Krystallisation; von H. Schröder	35
Ueber das Württembergische Kriegspulver; von Dr. J. Linck	53
Zur Nachweisung der Harnsäure; von Hugo Schiff	65
Vermischte Notizen; von Dr. Anton Geuther :	
1. Ueber wasserfreie Schwefelsäure	71
2. Ueber Oxamid	72
3. Ueber die Einwirkung von Kohlenoxydgas auf Natriumalkoholat	73
4. Ueber das Verhältniß des Aldehyds zum Glycol	76
Ueber einige Borverbindungen; von C. A. Martius	79
Ueber das Phosphorchrom; von Demselben	82
Ueber einige Vanadinverbindungen und die Stellung des Vanadins im Systeme; von Adalbert Schafarik	84
Untersuchungen aus dem academischen Laboratorium in Göttingen; Abtheilung des Prof. H. Limpricht :	
22. Ueber die Zersetzungsproducte des Cyanuräthers und über Biäthylcyanursäure; von A. Habich u. H. Limpricht	101

	Seite
Die Absorptionscoëfficienten des Aethylwasserstoffs; von Friedrich Schickendantz	116
Ueber die Einwirkung alkoholischer Kalilösung auf verschiedene Chlorverbindungen; von M. Berthelot	118
Glycerinsäure, ein Product der freiwilligen Zersetzung des Nitroglycerins; von Warren de la Rue und Hugo Müller	122
Notiz über Selencyanallyl	125
Ueber die Einwirkung von Kali auf Wolle; nach C. G. Williams	127

Z w e i t e s H e f t .

Ueber die Electrolyse der Schwefelsäure; von Dr. Anton Geuther	129
Ueber den Cresylalkohol und einige daraus entstehende Verbindungen; von Lucien Duclos aus Rouen	135
Beitrag zur Kenntnifs der Beryllerde; von G. Scheffer	144
Ueber die Einwirkung des Chloracetyls auf Aldehyd; nach M. Simpson	156
Untersuchung der Heilquellen von Schuls und Tarasp im Kanton Graubünden; von Dr. A. v. Planta	157
Neues Verfahren der Abscheidung der Phosphorsäure aus Ackererden zum Zwecke ihrer quantitativen Bestimmung; von F. Schulze in Rostock	171
Vorläufige Notiz über die durch Vermischen von Antimonsuperchlorid mit wässriger Phosphorsäure erhaltene Flüssigkeit als Reagens auf Alkaloïde; von Demselben	177
Ueber die Kieselerde in den Wurzeln der Gräser; von Demselben	180
Vertheilung des Stickstoffs und der Aschenbestandtheile des keimenden Waizens auf Plumula und Radicula; von Demselben	182
Ueber die Aschenbestandtheile eines leichten Moostorfs, einem Hochmoor im Kanton Zürich entnommen, und über die Einwirkung der Fäulnifs und Verwesung bei den Torfmoosen in Bezug auf ihre Aschenbestandtheile; von Dr. H. Vohl in Bonn	185
Ueber die Producte der trockenen Destillation eines leichten Moostorfs der obersten Schichte, einem Hochmoor des Kantons Zürich entnommen; von Demselben	192

	Seite
Ueber electrolytisch ausgeschiedenes Antimon; nach G. Gore . . .	203
Ueber die Verbindungen der Erdmetalle mit organischen Radicalen; von W. Hallwachs und A. Schafarik	206
Ueber die Constitution des Scammoniums; von Dr. Franz Keller in Speyer	209
Untersuchungen über organische Metallverbindungen; von G. B. Buckton	218
Ueber die Einwirkung des Kalihydrats auf glycerinsaures Kali; von Heinrich Debus	227
Ueber das einfach-essigsäure Glycol, und die Darstellung des Glycols; von Dr. E. Atkinson	232
Schwefligsaures Kupferoxydul-Eisenoxydul-Eisenoxyd-Natron; von August Stromeyer	237
Ueber die künstliche Nachbildung einiger phosphorsäurehaltiger Mi- neralien; von H. Sainte-Claire Deville und H. Caron	242
Ueber Solanin; von Prof. Zwenger in Marburg	244
Ueber Verbindungen von Kohlenwasserstoffen mit Pikrinsäure; nach J. Fritzsche	247
Ueber einen Kohlenwasserstoff aus Holztheer und seine Verbindung mit Pikrinsäure; nach Demselben	250
Bereitung von reinem Platinmohr; nach C. Brunner d. ä.	253
Ueber die Einwirkung von Jod-Aetherarten auf einige Cyanverbin- dungen; nach Schlagdenhauffen	254
Ueber die Zersetzung des Benzalkohols durch Kali; von C. Kraut	255
Ueber eine neue Bildungsweise des Chlorbenzoyls; von Beketoff	256

D r i t t e s H e f t .

Untersuchungen aus dem academischen Laboratorium in Marburg :	
I. Ueber die chemische Constitution der Milchsäure; von H. Kolbe	257
II. Umwandlung der Milchsäure in Propionsäure; von Dr. C. Ulrich	268
III. Ueber Thiacetsäure und Schwefelbuttersäure; von Dem- selben	272

	Seite
IV. Ueber Chlorpikrin; von Dr. L. Geiße	282
V. Ueber zwei neue Abkömmlinge der Phenylsäure; von Peter Griefs	286
VI. Ueber die Verbindungen des Valerals mit Säuren; von Dr. F. r. Guthrie und H. Kolbe	296
VII. Ueber die Analyse stickstoffhaltiger organischer Verbindungen; von Eduard Lautemann	301
Ueber das Verhalten des Kupfers zu Kohlensäure bei Glühhitze; nach Perrot	304
Ueber die Formeln des Kapnicits und Wavellits; von G. Städeler	305
Ueber die Anwendbarkeit des molybdänsauren Ammoniaks zur Nach- weisung von Phosphorsäure; von Demselben	313
Ueber die chlorige Säure; von J. Schiel	317
Ueber Volumveränderung bei Lösung von Salzen; von Dr. Hugo Schiff in Bern	325
Ueber das Hämatoxylin; von O. Hesse	332
Ueber die humusartigen Bestandtheile der Chinarinden; von Demselben	341
Ueber die Bestandtheile des Meteorsteines von Kaba in Ungarn; von F. Wöhler	344
Die organische Substanz im Meteorsteine von Kaba; von Demselben	349
Ueber die Einwirkung des Leuchtgases auf verschiedene Salzsolutio- nen, insbesondere auf eine ammoniakalische Kupferchlorürlösung; von Rud. Boettger	351
Ueber eine neue, aus Dreifach-Bromallyl und Ammoniak entstehende Base; von M. Simpson	362
Ueber zweifach-benzoësaures Cumol; nach J. Tüttscheff . . .	367
Untersuchungen über die Salicylsäure; von A. S. Couper . . .	369
Ueber das Phosphormolybdän	374
Ueber das Stickstoffselen	375
Ueber die Aequivalentgewichte der einfachen Körper; von J. Dumas	376



ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

CIX. Bandes erstes Heft.

Verhalten der Chloride des Schwefels gegen Amylalkohol;

von *L. Carius* und *E. Fries*.

In einer früheren Abhandlung*) hat der Eine von uns die Resultate mitgetheilt, welche sich ihm bei der Prüfung des Verhaltens der Chlorverbindungen des Schwefels gegen Salze, Säurehydrate und Aethylalkohol ergaben. Allen Erfahrungen zufolge kann man annehmen, dass die übrigen Alkohole, und besonders die dem Aethylalkohol homologen, ein ganz analoges Verhalten zeigen werden. Es waren indessen besonders zwei Gründe, welche uns veranlassten, das Verhalten der Chlorverbindungen des Schwefels gegen andere Alkohole zu untersuchen. Zunächst hofften wir, die Aether der schwefligen Säure darstellen zu können, von denen bis jetzt nur die Aethylverbindung gekannt war. Ausserdem war es wünschenswerth, um mit grösserer Bestimmtheit über die Art der Reaction entscheiden zu können, zwei Producte derselben, das Chlorthionyl und das Mercaptan, welche bei der

*) *L. Carius*, über die Chloride des Schwefels; diese Annalen CVI, 291.

	Seite
IV. Ueber Chlorpikrin; von Dr. L. Geifse	282
V. Ueber zwei neue Abkömmlinge der Phenylsäure; von Peter Griefs	286
VI. Ueber die Verbindungen des Valerals mit Säuren; von Dr. F. r. Guthrie und H. Kolbe	296
VII. Ueber die Analyse stickstoffhaltiger organischer Verbin- dungen; von Eduard Lautemann	301
Ueber das Verhalten des Kupfers zu Kohlensäure bei Glühhitze; nach Perrot	304
Ueber die Formeln des Kapnicits und Wavellits; von G. Städeler	305
Ueber die Anwendbarkeit des molybdänsauren Ammoniaks zur Nach- weisung von Phosphorsäure; von Demselben	313
Ueber die chlorige Säure; von J. Schiel	317
Ueber Volumveränderung bei Lösung von Salzen; von Dr. Hugo Schiff in Bern	325
Ueber das Hämatoxylin; von O. Hesse	332
Ueber die humusartigen Bestandtheile der Chinarinden; von Demselben	341
Ueber die Bestandtheile des Meteorsteines von Kaba in Ungarn; von F. Wöhler	344
Die organische Substanz im Meteorsteine von Kaba; von Demselben	349
Ueber die Einwirkung des Leuchtgases auf verschiedene Salzsolutio- nen, insbesondere auf eine ammoniakalische Kupferchlorürlösung; von Rud. Boettger	351
Ueber eine neue, aus Dreifach-Bromallyl und Ammoniak entstehende Base; von M. Simpson	362
Ueber zweifach-benzoësaures Cumol; nach J. Tüttscheff . .	367
Untersuchungen über die Salicylsäure; von A. S. Couper . . .	369
Ueber das Phosphormolybdän	374
Ueber das Stickstoffselen	375
Ueber die Aequivalentgewichte der einfachen Körper; von J. Dumas	376



ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

CIX. Bandes erstes Heft.

Verhalten der Chloride des Schwefels gegen Amylalkohol;

von *L. Carius* und *E. Fries*.

In einer früheren Abhandlung *) hat der Eine von uns die Resultate mitgetheilt, welche sich ihm bei der Prüfung des Verhaltens der Chlorverbindungen des Schwefels gegen Salze, Säurehydrate und Aethylalkohol ergaben. Allen Erfahrungen zufolge kann man annehmen, dass die übrigen Alkohole, und besonders die dem Aethylalkohol homologen, ein ganz analoges Verhalten zeigen werden. Es waren indessen besonders zwei Gründe, welche uns veranlassten, das Verhalten der Chlorverbindungen des Schwefels gegen andere Alkohole zu untersuchen. Zunächst hofften wir, die Aether der schwefligen Säure darstellen zu können, von denen bis jetzt nur die Aethylverbindung gekannt war. Ausserdem war es wünschenswerth, um mit gröfserer Bestimmtheit über die Art der Reaction entscheiden zu können, zwei Producte derselben, das Chlorthionyl und das Mercaptan, welche bei der

*) *L. Carius*, über die Chloride des Schwefels; diese Annalen CVI, 291.

Einwirkung der Chlorschwefel auf Aethylalkohol nur in kleiner Menge erhalten wurden, mit vollständiger Sicherheit nachweisen zu können.

Wir wählten zunächst den Amylalkohol zu unsern Versuchen, welcher zu diesem Zwecke aus käuflichem Kartoffel-fuselöl dargestellt, im vollkommen reinen und trockenen Zustande verwandt wurde.

1) *Einwirkung des braunen Chlorschwefels auf Amylalkohol.* Durch die in oben citirter Abhandlung mitgetheilten Versuche wurde es außer Zweifel gestellt, daß der braune Chlorschwefel keine einfache chemische Verbindung sei, und es wurde ferner wahrscheinlich gemacht, daß er ein Gemenge des im reinen Zustande noch unbekanntes, der schwefligen Säure entsprechenden Chlorschwefels, $\text{Cl}_2\text{S}_2\text{Cl}_2$, mit dem sogenannten Halbchlorschwefel, $\text{Cl}_2\text{S}_2\text{S}_2$, sei. Der Versuch lehrte uns, daß das Verhalten des Amylalkohols zu braunem Chlorschwefel dem des Aethylalkohols vollkommen analog ist, und damit also eine weitere Stütze für die gemachte Annahme gewonnen wird.

Die Ausführung der Versuche geschah ganz in derselben schon früher beschriebenen Weise und mit Hülfe desselben Apparates *). Die Einwirkung des braunen Chlorschwefels auf Amylalkohol ist nahezu eben so heftig, wie die auf Aethylalkohol; es entwickeln sich auch hier Ströme von Chlorwasserstoff und schwefliger Säure, und man muß daher während der Mischung sorgfältig abkühlen, und für Condensation und Zurückfließen des Verflüchtigten sorgen. Wir wandten ein Verhältniß von 90 Theilen Amylalkohol auf 200 Theile braunen, bei niederer Temperatur mit Chlor gesättigten Chlorschwefel an.

*) Diese Annalen CVI, 311.

Nach beendigter Mischung war eine klare gelbe Flüssigkeit entstanden, die durch allmähliges Erwärmen, wobei die Temperatur bis 101° C. stieg, fast vollständig von dem noch absorbirten Chlorwasserstoff- und schwefligsauren Gase befreit wurde. Durch Destillation wurde der Rückstand in zwei Theile getrennt. Der erste bis 110° überdestillirte Theil bestand fast ganz aus Chloramyl, enthielt aber außerdem noch etwas Halbchlorschwefel, und gab mit Wasser geschüttelt sofort und in der Kälte eine reichliche Entwicklung von schwefliger Säure. Da bekanntlich die Chlorschwefel die Entwicklung von schwefliger Säure bei Zersetzung mit kaltem Wasser fast gar nicht geben, so schlossen wir daraus auf einen Gehalt der Flüssigkeit an Chlorthionyl, und versuchten durch wiederholte Destillation diese Substanz abzuscheiden; wir erhielten indessen nur eine kleine Menge noch gelb gefärbter Flüssigkeit, die beim Schütteln mit kaltem Wasser unter Entwicklung von schwefliger Säure und Abscheidung von Schwefel und Chloramyl eine Lösung von Chlorwasserstoff und etwas unterschwefliger Säure gab, und also neben dem etwa vorhandenen Chlorthionyl noch Chloramyl und Halbchlorschwefel enthielt.

Durch Waschen mit verdünnter Natronlauge und Wasser, Trocknen und Destilliren erhielten wir aus dem unter 110° überdestillirten Theil des Destillates im Ganzen etwa 100 Theile reines Chloramyl, während die theoretische Menge etwa 110 Theile beträgt. Die Reinheit dieses Chloramyls wurde außer durch den Siedepunkt auch noch durch eine Analyse bestätigt, deren Resultate folgende sind.

Die Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd ergab :
Angewandt 0,1904 Erhaltene Kohlensäure 0,3922
Wasser 0,1778.

Die Chlorbestimmung ergab :

Angewandt 0,3210	Erhaltenes Chlorsilber 0,4256
	„ met. Silber 0,0072.
	Gefunden Berechnet
Kohlenstoff	56,15 56,34
Wasserstoff	10,37 10,33
Chlor	33,51 33,33
	<hr/>
	100,03 100,00.

Da man bei dieser Reaction, wie das Mitgetheilte zeigt, mit grosser Leichtigkeit nahezu die theoretische Menge vollkommen reinen Chloramyls erhält, so giebt dieselbe ohne Zweifel die zweckmässigste Darstellungsweise für das Chloramyl. In Bezug darauf ist nur noch zu erwähnen, dass man einen Ueberschuss an Amylalkohol bei der Mischung mit braunem Chlorschwefel zu vermeiden hat.

Da wir durch diesen Versuch in den Besitz einer sehr grossen Menge vollkommen reinen Chloramyls kamen, so war es interessant, die schon von H. Kopp ausgeführte Bestimmung des Siedepunktes zu wiederholen. Die Resultate unter Benutzung der von H. Kopp vorgeschlagenen Correctionen sind folgende.

Beobachteter Siedepunkt : im Dampf 100°,3
 (i. d. Flüssigkeit 100,0 bis 100°,6).
 Barometerstand 0^m,7542. $N (T - t) *) = 0°,4$.

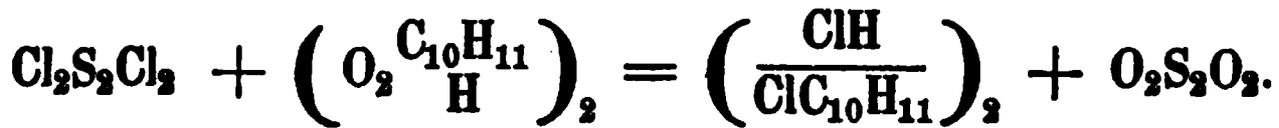
Daher ist der corrigirte Siedepunkt im Dampf beobachtet 100°,9 C., derselbe wie ihn H. Kopp fand.

Der zweite Theil des ersten Destillates, welcher unter Zurücklassung von etwas gelbem Schwefel (ohne Schwärzung) bis 150° C. überdestillirt war, erwies sich als reiner Halbchlorschwefel.

Demnach deuten die Resultate dieses Versuches, wie die früher mitgetheilten, darauf hin, dass der braune Chlor-

*) H. Kopp. Diese Annalen XCIV, 263.

schwefel als eine aus den beiden Chloriden gemengte Substanz zu betrachten sei. Machen wir diese Annahme, so ist die Reaction, abgesehen von dem Halbchlorschwefel und dem etwa auftretenden Chlorthionyl, analog der des Aethylalkohols durch folgende Gleichung wiedergegeben:



2) *Einwirkung von Halbchlorschwefel auf Amylalkohol.* Durch die früher mit Aethylalkohol sowie auch mit benzoësauren und essigsauen Salzen und besonders mit Benzoësäurehydrat ausgeführten Versuche hatte sich gezeigt, dafs in allen diesen Fällen, sobald der Halbchlorschwefel nicht im Ueberschufs angewandt wurde, schwefelhaltige organische Verbindungen entstehen. Darauf und besonders auch auf das zu gleicher Zeit nachgewiesene Verhalten des Chlorthionyls gegen Phosphorsupersulfid wurde die Annahme gestützt, der Halbchlorschwefel sei eine dem Phosphorsulfochlorid analog constituirte Verbindung*). In der That lassen sich unter Voraussetzung einer derartigen Constitution für den Halbchlorschwefel alle bekannten Reactionen desselben am ungezwungensten erklären, und die von uns mit Amylalkohol angestellten Versuche führen zu demselben Resultate.

Beim allmäligen Mischen von Amylalkohol und Halbchlorschwefel zeigen sich im Allgemeinen dieselben Erscheinungen, wie sie in der erwähnten Abhandlung schon bezüglich des Aethylalkohols mitgetheilt wurden; nur ist die Reaction weit weniger heftig, und man hat nicht einmal nöthig abzukühlen. Wie der Aethylalkohol so mischt sich auch der Amylalkohol in einer gewissen Menge mit Halbchlorschwefel zu einer klaren gelben Lösung, die erst beim Erwärmen Schwefel

*) Diese Annalen CVI, 332.

abscheidet; nur ist die Menge des so gelösten Alkohols hier verhältnismässig viel geringer. Setzt man nicht mehr Alkohol zu, als dem Verhältniss von 1 Mol. Alkohol auf 1 Mol. des Chlorides entspricht, und digerirt so lange, bis keine Entwicklung von Chlorwasserstoff und schwefliger Säure mehr stattfindet, wozu zuletzt eine Temperatur von etwa 110° C. erfordert wird, so erhält man eine gelbe Flüssigkeit und darunter ausgeschiedenen halbflüssigen Schwefel. Destillirt man die gelbe Flüssigkeit sofort, so erhält man Chloramyl; der Siedepunkt steigt alsdann sehr rasch bis 240° und darüber, wobei der Rückstand fast ganz unter Entwicklung schwefelhaltiger Producte von widerlichem Geruch, sowie unter Entwicklung von viel schwefliger Säure verkohlt. Setzt man dagegen die gelbe Flüssigkeit längere Zeit einer niederen Temperatur aus, so krystallisirt Schwefel aus, und die davon abgegossene Flüssigkeit lässt sich nun einem viel grösseren Theile nach unzer setzt destilliren. Bei dieser Destillation geht wieder unter 110° das Chloramyl mit schwach gelber Farbe über. Wir vermutheten in diesem ersten Destillat einen Gehalt an Chlorthionyl zu finden, es gelang uns aber nicht, eine bestimmte Reaction darauf zu erhalten; die Flüssigkeit bestand nur aus Chloramyl, gefärbt durch etwas mit übergegangene, Chlor und Schwefel enthaltende Substanz.

Bei weiterer Destillation der noch rückständigen Flüssigkeit destillirt unter 160° nur sehr wenig gelbe Flüssigkeit. Wir fingen daher das von 160° bis etwa 230° Destillirende für sich auf; der Rückstand verkohlt dann bei weiterem Erhitzen unter Entwicklung derselben stinkenden Flüssigkeit und der schwefligen Säure, wie vorhin bemerkt.

Das gelbe Destillat ist chlorhaltig, und giebt beim Schütteln mit Wasser unter Entwicklung von schwefliger Säure und Abscheidung von Schwefel und Amylalkohol eine

Lösung von Chlorwasserstoff und unterschwefliger Säure *), dagegen nicht, wie wir erwarteten, schwefligsaures Amyl, welche Aetherart sich erst bildet, wenn man den Halbchlorschwefel mit einem grossen Ueberschuss von Amylalkohol mengt. Diefs Verhalten ist also ebenfalls dem des Aethylalkohols analog. Mischt man den Halbchlorschwefel direct mit überschüssigem Amylalkohol, so wird nach langer Digestion, bis die Gasentwicklung aufgehört hat, die Flüssigkeit fast farblos. Auch hier darf aber nicht direct destillirt werden, da sonst fast gar kein schwefligsaures Amyl unzersetzt destillirt. Man läßt daher die Flüssigkeit in einem sorgfältig verschlossenen Gefässe lange Zeit bei einer niederen Temperatur stehen, giesst vom abgesetzten schmutzig braunen Schwefel ab und unterwirft der Destillation. Es destillirt zuerst Chloramyl, dann der überschüssige Amylalkohol, worauf der Siedepunkt des Rückstandes rasch steigt. Schon bei 150° beginnt der Rückstand sich zu bräunen, und man ist genöthigt, die Destillation in einem Strome von sorgfältig getrocknetem Wasserstoffgas vorzunehmen, da sonst fast alles schwefligsaure Amyl zersetzt wird.

Das so über 200° erhaltene Destillat enthält das schwefligsaure Amyl, gemengt aber mit viel Amylalkohol, der durch die Zersetzung bei der Destillation entstanden ist; diese Flüssigkeit muß vor Zutritt der Luft bewahrt rasch mit sehr verdünnter Lösung von kohlensaurem Natron und dann mit viel Wasser gewaschen werden, um den Amylalkohol und die schweflige Säure zu entfernen. Darauf trocknet man sie am besten im luftverdünnten Raum über Aetzkalk und Schwefelsäure. Sollte die Flüssigkeit sich wieder braun gefärbt

*) Diese Flüssigkeit enthält, wie spätere Versuche gezeigt haben, ein eigenthümliches Chlorid, mit dessen Untersuchung ich zur Zeit noch beschäftigt bin.

haben, was durch den Zutritt der Luft bewirkt wird und durch Feuchtigkeit, selbst durch eine zähflüssige Chlorcalciumlösung beschleunigt wird, so ist eine nochmalige Destillation nöthig, welche im Strome von Wasserstoffgas bei 220 bis 250° C. erfolgt. Dabei bleibt aber wieder ein kohliges Rückstand im Destillationsgefäß, und das Destillat enthält etwas Amylalkohol und schweflige Säure. Man erhält den Aether endlich rein, wenn dieses Product mehrere Tage über Aetzkalk und Schwefelsäure in den luftverdünnten Raum gestellt wird; die Ausbeute ist aber stets eine sehr geringe.

Die nachstehenden Analysen sind mit einer so dargestellten und gereinigten Substanz ausgeführt.

Die Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd und eingeschaltetem Bleisuperoxydrohr gab folgende Resultate :

	Vers. 1 *)	Vers. 2	Vers. 3
Angewandt	0,2659	0,1817	0,1839
Erhaltene Kohlensäure	0,5205	0,3607	0,3664
Erhaltenes Wasser	0,2374	0,1652	0,1663

Die Bestimmung des Schwefels durch Verbrennen mit Quecksilberoxyd und kohlen-saurem Natron ergab :

	Vers. 1	Vers. 2	Vers. 3
Angewandt	0,2156	0,1887	0,3025
Erhaltener schwefelsaurer Baryt . .	0,2250	0,1990	0,3150

Daraus ergibt sich folgende Zusammensetzung :

*) Die Röhre war unmittelbar vor Beendigung des Versuches am hinteren Ende zusammengefallen.

	Vers. 1	Vers. 2	Vers. 3	Berechnet nach der Formel S_2O_2 $O_4(C_{10}H_{11})_2$
Kohlenstoff	53,39	54,14	54,33	54,05
Wasserstoff	9,91	10,10	10,04	9,91
Schwefel	14,33	14,48	14,30	14,41
Sauerstoff				22,44
				100,00

Das so dargestellte schwefligsaure Amyl ist eine farblose, ölartig dickflüssige Substanz von einem an Amylalkohol und zugleich an schwefligsaures Aethyl erinnernden Geruch. An feuchter Luft entwickelt sie schweflige Säure und färbt sich dabei durch alle Abstufungen von Hellroth bis Dunkelbraun; in einer so zersetzten Flüssigkeit lassen sich nicht unbedeutende Mengen Schwefelsäure nachweisen. Beim Schütteln mit Wasser, besonders in der Wärme, entsteht nur wenig schweflige Säure, der Aether wird aber in Amylalkohol und amylschweflige Säure zerlegt. Dieselben Producte bilden sich bei der sehr rasch erfolgenden Zersetzung durch Alkalien, nur fehlt die schweflige Säure dabei fast ganz.

Beim Erwärmen bis 150° C. erleidet der Aether im ganz reinen Zustande keine Veränderung; bei höherer Temperatur bräunt er sich, entwickelt schweflige Säure und etwas Amylalkohol; bei 200° kommt die Flüssigkeit ins Sieden und destillirt unter fortwährendem Steigen des Siedepunktes bis über 250° , unter fast völliger Zerlegung in Amylalkohol und schweflige Säure. Im Strome eines indifferenten Gases dagegen destillirt die ganz reine Flüssigkeit bei einer Temperatur von 230 bis 250° C. zum größten Theil unverändert.

Eine Bestimmung der Dampfdichte ist hiernach natürlich nicht möglich; indessen beweisen die Entstehungsweise und das chemische Verhalten dieser Substanz vollkommen ihre Identität mit der dem schwefligsauren Aethyl homologen

Verbindung : $O_4 \begin{matrix} S_2O_2 \\ (C_{10}H_{11})_2 \end{matrix}$.

Bezüglich der Producte der Reaction, durch welche das schwefligsaure Amyl entsteht, haben wir noch beizufügen, daß der durch fractionirte Destillation zwischen 110 bis 150° erhaltene Antheil nach dem Waschen mit verdünnter Natronlauge einen deutlichen Geruch nach Amyl-Mercaptan zeigt, und mit Quecksilberoxyd behandelt eine in heißem absolutem Alkohol lösliche Verbindung giebt, die beim Erkalten dieser Lösung in kleinen glänzenden schmelzbaren Krystallen niederfällt.

Auch die Einwirkung des Halbchlorschwefels auf Amylalkohol läßt sich also nach derselben Gleichung veranschaulichen, wie sie früher für die Entstehung des schwefligsauren Aethyls gegeben wurde.

Heidelberg, den 8. September 1858.

Untersuchungen über die Aminsäuren;

von *A. Cahours* *).

Bei der Vergleichung des Glycocolls mit der von der Benzoësäure sich ableitenden Aminsäure fiel mir die Aehnlichkeit der Eigenschaften beider Körper auf. Gerade so wie das Glycocoll vereinigt sich auch die Benzaminsäure sowohl mit Basen als mit Säuren zu bestimmten und gut krystallisirenden Verbindungen, wie dies Gerland so gut beobachtet hat, welchem man die Entdeckung dieser interessanten Substanzen verdankt. Auch zeigen diese Verbindungen meistens

*) Ann. ch. phys. [3] LIII, 322. Einige Resultate dieser Untersuchungen wurden nach vorgängigen Anzeigen schon in diesen Annalen CIII, 87 und CVII, 147 kurz mitgetheilt.

denselben schwach zuckerigen Geschmack, welchen die Verbindungen des Glycocolls wahrnehmen lassen. Ich legte mir die Frage vor, ob sich nicht auch denen des Glycocolls entsprechende Verbindungen der Benzaminsäure mit anderen Säuren, als der Salpetersäure und der Schwefelsäure, darstellen lassen, und weiter, ob nicht auch die verschiedenen Homologen der Benzaminsäure, welche nach der Art der Bildung und der Zusammensetzung so große Analogie mit ihr zeigen, sich ähnlich verhalten.

Ich habe festgestellt, daß die Benzaminsäure in der That mit Phosphorsäure, Oxalsäure, Salzsäure, Bromwasserstoffsäure bestimmte Verbindungen bildet. Ich habe weiter leicht krystallisirende analoge Verbindungen dieser unorganischen Säuren mit Toluaminsäure, Cuminaminsäure und Anisaminsäure erhalten.

Ich will hier die Eigenschaften der Verbindungen beschreiben, welche diese verschiedenen Aminsäuren bilden, und dann einige Betrachtungen über ihre Constitution darlegen, wobei ich namentlich die Beziehungen dieser Säuren zum Glycocoll hervorheben werde, welches letztere, wie ich nachweisen will, als die der Essigsäure entsprechende Aminsäure zu betrachten ist.

Die Benzaminsäure, die Toluaminsäure und die Cuminaminsäure spielen meiner Ansicht nach in der Benzoësäurereihe dieselbe Rolle, wie das Glycocoll und die ihm homologen Substanzen in der von der Ameisensäure ausgehenden Reihe, und es läßt sich nicht bezweifeln, daß, sobald man Nitroessigsäure, Nitropropionsäure, Nitrobuttersäure u. s. w. darstellen kann, die Reduction derselben mittelst Schwefelwasserstoff oder essigsauren Eisens Glycocoll, Alanin u. s. w. ergeben wird. Folgende Zusammenstellung läßt die hier obwaltenden Analogieen deutlich ersehen :

zu beruhen. Die Zusammensetzung der Verbindung ist $C_{14}H_7NO_4, HCl + PtCl_2$:

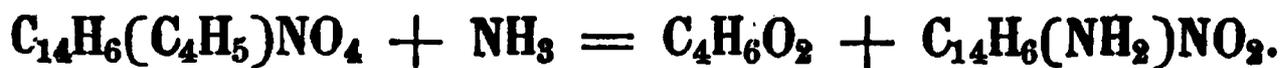
	Gefunden		Berechnet	
Kohlenstoff	24,71		C_{14} 84,0	24,52
Wasserstoff	2,46		H_8 8,0	2,34
Stickstoff	—		N 14,0	4,09
Sauerstoff	—		O_4 32,0	9,34
Chlor	31,45		Cl_3 106,5	31,10
Platin	28,33	28,49	Pt 98,0	28,61
			<hr/>	<hr/>
			342,5	100,00.

Die mit der Benzaminsäure isomere Anthranilsäure giebt mit Säuren gut krystallisirbare, den vorhergehenden ähnliche Verbindungen.

Benzaminsaures Aethyl und Verbindungen desselben. — Nitrobenzoësaures Aethyl giebt bei der Reduction durch Schwefelammonium eine röthliche Flüssigkeit, welche benzaminsaures Aethyl ist. Um dieses von dem etwa unzersetzt gebliebenen nitrobenzoësauren Aethyl zu befreien, kocht man es mit Salzsäure, in welcher es sich leicht auflöst, während das nitrobenzoësaure Aethyl unverändert bleibt. Bei Zusatz von überschüssigem Ammoniak zu der Lösung scheidet sich das benzaminsaure Aethyl aus. Man wäscht es mit vielem Wasser und trocknet es im luftleeren Raume über Schwefelsäure. Diese Verbindung, welche in wässerigen Alkalien unlöslich ist und sehr deutliche basische Eigenschaften besitzt, vereinigt sich leicht mit Säuren zu bestimmten Verbindungen, die meistens gut krystallisiren. Einige derselben sind zerfließlich.

Das benzaminsaure Aethyl löst sich nur wenig in Wasser, aber reichlich in Alkohol und in Aether und bleibt dann bei dem Verdunsten der Lösung als farbloses Oel zurück. Concentrirte Kalilösung wirkt in der Kälte darauf nicht ein, aber bei der Siedehitze tritt vollständige Zersetzung zu benzamin-

saurem Kali und Alkohol ein. Mit wässrigem Ammoniak in Berührung verschwindet es allmählig und wird es zuletzt zu dem Amid der Benzaminsäure, entsprechend der Gleichung :



Dieses Product ist nichts anderes als Phenylharnstoff.

Die Analyse des benzaminsauren Aethyls ergab 65,13 pC. Kohlenstoff und 6,85 Wasserstoff; nach der Formel $\text{C}_{14}\text{H}_6(\text{C}_4\text{H}_5)\text{NO}_4$ berechnen sich 65,45 pC. Kohlenstoff und 6,67 pC. Wasserstoff.

Von Verbindungen des benzaminsauren Aethyls will ich folgende hier beschreiben.

Das benzaminsaure Aethyl vereinigt sich unmittelbar mit Salzsäure, in welcher es sich in beträchtlicher Menge löst. Die Lösung giebt, unter eine Glocke neben Aetzkalk gestellt, bei langsamer Verdunstung Krystalle. Diese werden zwischen Fließpapier gepreßt und wieder in siedendem starkem Alkohol gelöst; aus der filtrirten Lösung krystallisiren bei langsamem Verdunsten schöne, kaum gefärbte Prismen der *salzsauren Verbindung des benzaminsauren Aethyls*. In Aether löst sich dieselbe weniger leicht als in Alkohol. Bei der Destillation wird sie theilweise zersetzt. Sie ergab die Zusammensetzung $\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{NO}_4, \text{HCl} = \text{C}_{14}\text{H}_6(\text{C}_4\text{H}_5)\text{NO}_4, \text{HCl}$.

	Gefunden	Berechnet		
• Kohlenstoff	53,21	C_{18}	108,0	53,59
Wasserstoff	6,11	H_{12}	12,0	5,95
Stickstoff	—	N	14,0	6,95
Chlor	17,82	Cl	35,5	17,62
Sauerstoff	—	O_4	32,0	15,89
			<hr/>	<hr/>
			201,5	100,00.

Aus der Mischung concentrirter Lösungen dieser Verbindung und von Platinchlorid scheidet sich bald ein krystallinischer Niederschlag aus. Der letztere löst sich in siedendem Alkohol und krystallisirt bei dem Verdunsten dieser

Lösung in orangefarbenen prismatischen Nadeln, die, wenn die Verdunstung sehr langsam vor sich ging, ziemlich voluminös werden können. Diese Platinverbindung ergab 29,08 pC. Kohlenstoff, 3,48 Wasserstoff, 26,21 Platin; die Formel $C_{18}H_{11}NO_4$, $HCl + PtCl_2$ verlangt 29,15 pC. Kohlenstoff, 3,24 Wasserstoff, 26,45 Platin.

Benzaminsaures Aethyl löst sich mit größter Leichtigkeit in Salpetersäure von mittlerer Concentration. Die Lösung giebt nach mehrtägigem Stehen über Aetzkalk bräunliche faserige Krystalle, die nach jedem Verhältniss in Alkohol und in Wasser löslich sind. Auch in Aether sind sie leicht löslich. Zur Reinigung dieser Krystalle der *salpetersauren Verbindung des benzaminsauren Aethyls* presst man sie zwischen Fließpapier, löst sie in möglichst wenig Wasser und läßt die Lösung im leeren Raum verdunsten. So erhält man diese Verbindung in dünnen an einander gewachsenen Prismen, welche bei schwachem Erwärmen schmelzen, bei stärkerer Hitze zersetzt werden und die Zusammensetzung $C_{18}H_{11}NO_4$, HO , NO_5 haben (gefunden 47,08 pC. Kohlenstoff, 5,40 Wasserstoff, 12,15 Stickstoff; berechnet 47,87 pC. Kohlenstoff, 5,26 Wasserstoff, 12,28 Stickstoff).

Benzaminsaures Methyl. — Nitrobenzoësaures Methyl giebt bei Einwirkung von Schwefelammonium benzaminsaures Methyl, dessen Eigenschaften denen des benzaminsauren Aethyls sehr ähnlich sind. Es ist ein bräunliches Oel, welches bei dem Reinigen farblos wird. Auch es bildet mit Säuren bestimmte Verbindungen, die sich den entsprechenden der Aethylverbindung ganz ähnlich verhalten; sie sind gleichfalls sehr leicht löslich, theilweise selbst zerfließlich.

Ein mit der größten Sorgfalt bereitetes Präparat von benzaminsaurem Methyl ergab 63,62 u. 63,47 pC. Kohlenstoff und 6,04 u. 5,86 Wasserstoff. Nach der Formel $C_{16}H_9NO_4$

= $C_{14}H_6(C_2H_3)NO_4$ berechnen sich 63,57 pC. Kohlenstoff und 5,96 Wasserstoff.

Toluaminsäure.

Bei der Reduction der Nitrotoluylsäure durch Schwefelammonium entsteht eine als Toluaminsäure bezeichnete Aminsäure, deren Entdeckung man Bouilhet verdankt. Diese Verbindung, welche die deutlichsten Analogieen mit der Benzaminsäure zeigt, vereinigt sich auch, ebenso wie letztere, nach bestimmten Verhältnissen mit Säuren.

Da ich nur über eine ziemlich kleine Menge Toluaminsäure verfügen konnte, begnügte ich mich, die salzsaure Verbindung und die Verbindung der letzteren mit Platinchlorid darzustellen, welche beide sehr deutlich krystallisiren. Die Analyse und die Eigenschaften dieser Producte zeigen sehr deutlich die Analogie der Toluaminsäure mit der ihr homologen Benzaminsäure.

Salzsaure Toluaminsäure. — Salzsäure bildet mit Toluaminsäure eine der der Benzaminsäure vollkommen analoge Verbindung. Die salzsaure Toluaminsäure ist wenig löslich in kaltem mit Salzsäure angesäuertem Wasser, löslicher in dieser Flüssigkeit bei der Siedehitze, und scheidet sich bei langsamem Erkalten der Lösung in kleinen perlmutterartigen Nadeln ab. In Alkohol ist sie löslicher als in Wasser. Ihre Zusammensetzung ist $C_{16}H_9NO_4, HCl$:

	Gefunden		Berechnet	
Kohlenstoff	52,00	C_{16}	96,0	51,20
Wasserstoff	5,25	H_{10}	10,0	5,33
Stickstoff	—	N	14,0	7,46
Chlor	18,81	Cl	35,5	18,93
Sauerstoff	—	O_4	32,0	17,08
			187,5	100,00.

Fügt man Alkohol zu einem Gemenge von Salzsäure, Toluaminsäure und Platinchlorid und erhitzt zum Kochen, so löst sich Alles; die Flüssigkeit giebt bei dem Verdunsten rothbraune Nadeln der *Verbindung der salzsauren Toluaminsäure mit Platinchlorid*, $C_{16}H_9NO_4, HCl + PtCl_2$ (gefunden 27,16 pC. Kohlenstoff, 3,09 Wasserstoff, 27,42 Platin; berechnet 26,93 pC. Kohlenstoff, 2,80 Wasserstoff, 27,49 Platin).

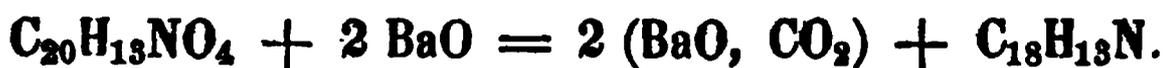
Cuminaminsäure.

Bei der Reduction des nitrocuminsäuren Ammoniaks durch überschüssigen Schwefelwasserstoff entsteht eine Aminosäure, welche zu der Cuminsäure in derselben Beziehung steht, wie die Benzaminsäure zu der Benzoësäure. Um die Cuminaminsäure rein zu erhalten, dient ein analoges Verfahren wie das zur Darstellung der Benzaminsäure: Concentriren der Flüssigkeit bei gelinder Wärme bis zum Verjagen alles überschüssigen Ammoniaks, damit sich der Schwefel abscheide; Zersetzen der concentrirten Flüssigkeit durch Essigsäure, die in sehr geringem Ueberschusse zuzufügen ist, und Waschen des so entstandenen Niederschlages mit kaltem Wasser. Man löst denselben dann nach vorgängigem Trocknen in Alkohol und überläßt die Lösung der freiwilligen Verdunstung. Man erhält auf diese Art farblose oder schwach gelb gefärbte Krystalle, die in kaltem Wasser wenig, in siedendem bei weitem mehr löslich sind. Alkohol und Aether sind dafür noch bessere Lösungsmittel; bei dem Verdunsten dieser Lösungen erhält man tafelförmige Krystalle, welche an die der Cuminsäure erinnern.

So gereinigt vereinigt sich die Cuminaminsäure, gerade so wie die ihr homologe Benzaminsäure, sowohl mit Säuren als mit Basen zu bestimmten und krystallisirbaren Verbindungen.

Die Cuminaminsäure ergab 66,80 pC. Kohlenstoff und 7,13 Wasserstoff; nach der Formel $C_{20}H_{13}NO_4$ berechnen sich 67,04 pC. Kohlenstoff und 7,26 Wasserstoff.

Bei der Destillation mit wasserfreiem Baryt oder festem Aetzkali zersetzt sich die Cuminaminsäure; kohlensaures Salz bildet sich während eine zugleich ammoniakalisch und aromatisch riechende Flüssigkeit übergeht, welche die Eigenschaften und die Zusammensetzung des Cumidins besitzt; die Identität mit Cumidin wurde noch durch die Analyse des sehr gut krystallisirenden Platindoppelsalzes dargethan, welches 32,00 pC. Kohlenstoff, 4,26 Wasserstoff, 28,83 Platin ergab (die Formel $C_{18}H_{13}N, HCl + PtCl_2$ verlangt 31,72 pC. Kohlenstoff, 4,11 Wasserstoff, 28,79 Platin). Die Bildung des Cumidins unter diesen Umständen erklärt sich nach der Gleichung :



Salzsaure Cuminaminsäure. — Die Cuminaminsäure löst sich in geringer Menge in siedender Salzsäure und bei dem Erkalten scheiden sich dünne Nadeln ab. Setzt man Alkohol zu dieser Mischung, so löst sich die salzsaure Cuminaminsäure in größerer Menge, und bei allmählichem Verdunsten erhält man diese Verbindung in Form dünner glänzender Prismen. Wasser löst dieselbe ziemlich leicht; auf Zusatz von Salzsäure wird ein Theil des Gelösten ausgefällt. Diese Verbindung ist $C_{20}H_{13}NO_4, HCl$ (gefunden 55,56 pC. Kohlenstoff, 6,56 Wasserstoff, 16,28 Chlor; berechnet 55,68 pC. Kohlenstoff, 6,49 Wasserstoff, 16,47 Chlor).

Die *Verbindung der salzsauren Cuminaminsäure mit Platinchlorid* wird erhalten durch Mischung concentrirter Lösungen dieser beiden Substanzen und Zusatz von gewöhnlichem Weingeist, Erhitzen bis zu vollständiger Lösung, Filtriren und freiwilliges Verdunstenlassen der erkalteten Flüssigkeit. Sie krystallisirt in röthlichen Nadeln, die, wenn die Verdunstung der alkoholischen Flüssigkeit langsam vor sich ging, ziemlich groß werden können; sie ergab 31,00 pC. Kohlenstoff, 3,79 Wasserstoff, 25,37 u. 25,66 Platin, während sich

nach der Formel $C_{20}H_{13}NO_4$, HCl + PtCl₂ 31,21 pC. Kohlenstoff, 3,64 Wasserstoff, 25,48 Platin berechnen.

Schwefelsaure Cuminaminsäure. — Schwefelsäure bildet mit Cuminaminsäure eine in seideartigen Nadeln krystallisirende, der schwefelsauren Benzaminsäure sehr ähnliche Verbindung. Zur Darstellung derselben läßt man Schwefelsäure, die mit einem gleichen Volum Wasser verdünnt ist und in schwachem Ueberschusse angewendet wird, bei gelinder Wärme auf Cuminaminsäure einwirken und setzt Alkohol bis zu vollständiger Auflösung hinzu. Die Verbindung scheidet sich bei dem Erkalten bald in dünnen weissen seideartigen Nadeln ab, die in kaltem Wasser wenig, in siedendem leicht löslich sind. Der schwach zuckerige Geschmack dieser Krystalle ist dem der schwefelsauren Benzaminsäure und des schwefelsauren Glycocolls ähnlich. Die Verbindung ist $C_{20}H_{13}NO_4$, HO, SO₃ :

	Gefunden	Berechnet	
Kohlenstoff	53,01	C ₂₀	120 52,64
Wasserstoff	6,22	H ₁₄	14 6,14
Stickstoff	—	N	14 6,14
Sauerstoff	—	O ₅	40 17,54
Schwefelsäure	17,28	SO ₃	40 17,54
			<hr/> 228 100,00.

Die *salpetersaure Cuminaminsäure* krystallisirt in schönen Prismen.

Oxycuminsäure. — Löst man die Cuminaminsäure in überschüssiger Salpetersäure von mittlerer Concentration und läßt durch diese Lösung einen Strom von Stickoxydgas streichen, so entwickelt sich Stickgas und man erhält nach längerer Einwirkung eine stickstofffreie, in kleinen bräunlichgelben Prismen krystallisirende Säure, welche zu der Cuminensäure in derselben Beziehung steht, wie die Oxybenzoësäure zu der Benzoësäure, die Glycolsäure zu der Essigsäure

u. s. w. Diese neue Säure, welche ich als Oxycuminsäure bezeichne, ist wenig löslich in kaltem, löslicher in siedendem Wasser, noch leichter löslich in Alkohol. Sie vereinigt sich mit Basen und bildet mit mehreren derselben gut krystallisirende Verbindungen. Ihre Zusammensetzung ist $C_{20}H_{12}O_6$:

	Gefunden	Berechnet	
Kohlenstoff	66,18	C_{20}	120 66,66
Wasserstoff	6,81	H_{12}	12 6,66
Sauerstoff	—	O_6	48 26,68
			<hr/> 180 100,00.

Das Silbersalz ergab 37,41 pC. Silber; nach der Formel $C_{20}H_{11}AgO_6$ berechnen sich 37,63 pC.

Cuminaminsaures Aethyl. — Nitrocuminsäures Aethyl wird in alkoholischer Lösung durch Schwefelammonium rasch reducirt. Bei dem Verdunsten der Flüssigkeit entsteht eine reichliche Ausscheidung von Schwefel; die davon abfiltrirte Flüssigkeit scheidet bei dem Concentriren eine dunkelgefärbte ölartige Substanz aus. Durch wiederholtes Auflösen in Alkohol und Ausscheiden durch Wasser gereinigt, ist das cuminaminsaure Aethyl ein schweres Oel von der Zusammensetzung $C_{24}H_{17}NO_4 = C_{20}H_{10}(NH_2)(C_4H_5)O_4$ (gefunden wurden darin 69,36 pC. Kohlenstoff und 8,34 Wasserstoff; es berechnen sich 69,56 pC. Kohlenstoff und 8,21 Wasserstoff). Es löst sich in Salzsäure, Bromwasserstoffsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure, mit welchen es sehr leicht lösliche und krystallisirbare Verbindungen bildet. Ammoniak wirkt auf es langsam ein, unter Bildung eines Amides, welches wahrscheinlich mit Phenylharnstoff homolog ist.

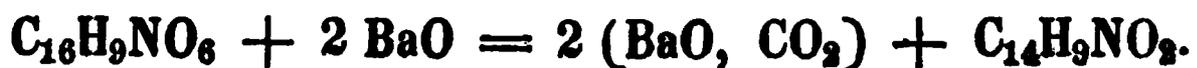
Anisaminsäure.

Eine wässrige Lösung von nitranissaurem Ammoniak wird bei dem Sättigen mit Schwefelwasserstoff rasch reducirt, namentlich bei dem Erwärmen. Es scheidet sich Schwefel

aus, dessen Menge bei dem Erhitzen der Flüssigkeit zum Kochen zunimmt; in Lösung bleibt anisaminsaures Ammoniak, aus welchem sich nach ziemlich starkem Concentriren der Lösung die Säure mittelst schwach überschüssiger Essigsäure abscheiden läßt. Es entsteht so ein bräunlicher Niederschlag, welchen man abfiltrirt und mit Wasser wascht; nach beendetem Auswaschen trocknet man den Niederschlag erst auf Fließpapier, dann im Wasserbad, und löst ihn in siedendem Alkohol, aus welcher Lösung er sich größtentheils beim Erkalten, der Rest bei freiwilligem Verdunsten abscheidet. Die durch Auspressen zwischen Fließpapier und Umkrystallisiren gereinigten Krystalle bilden schöne harte amberfarbige Prismen; es ist mir bis jetzt noch nicht gelungen, sie farblos zu erhalten.

Die in dieser Weise dargestellte Anisaminsäure schmilzt bei wenig erhöhter Temperatur zu einer klaren, bei dem Erkalten krystallinisch erstarrenden Flüssigkeit; bei stärkerem Erhitzen wird sie theilweise zersetzt. Wasser löst sie in geringer Menge; in Alkohol und in Aether ist sie namentlich in der Wärme leicht löslich, und sie scheidet sich aus diesen Lösungen in schönen Krystallen ab. Sie löst sich sehr leicht in alkalischen Flüssigkeiten und in Säuren, mit welchen sie bestimmte, meistens gut krystallisirende Verbindungen bildet.

Mit überschüssigem Baryt oder Aetzkali destillirt zersetzt sie sich unter Bildung von Anisidin, welches übergeht, und von kohlensaurem Salz:



Das Destillat gab bei Behandlung mit überschüssiger Salzsäure ein krystallisirbares, in Alkohol leicht lösliches Salz. Eine Lösung dieses Salzes giebt bei Zusatz von Platinchlorid einen Niederschlag, welcher sich bei Siedehitze wieder auflöst und bei dem Erkalten in schönen Krystallen

abscheidet; in diesem Platindoppelsalz wurden 30,05 pC. Platin gefunden; nach der Formel $C_{14}H_9NO_2, HCl + PtCl_2$ berechnen sich 29,87 pC.

Wird die Anisaminsäure in überschüssiger Salpetersäure von mittlerer Concentration gelöst und ein Strom von Stickoxydgas hindurchgeleitet, so entwickelt sich Stickgas und es entsteht eine stickstofffreie krystallisirbare Säure. Diese Einwirkung ist der bei der Benzaminsäure und der Cuminaminsäure stattfindenden ganz entsprechend.

Die Anisaminsäure zeigt also Eigenschaften, die sie der Benzaminsäure und den Homologen derselben ganz an die Seite stellen. Ihre Zusammensetzung, $C_{16}H_9NO_6 = C_{16}H_7(NH_2)O_6$ wurde durch folgende Analysen festgestellt :

	Gefunden			Berechnet	
Kohlenstoff	57,74	57,19	C_{16}	96,0	57,48
Wasserstoff	5,49	5,52	H_9	9,0	5,38
Stickstoff	8,26		N	14,0	8,38
Sauerstoff . . .	—		O_6	48,0	28,76
				167,0	100,00.

Salzsaure Anisaminsäure. — Salzsäure bildet mit Anisaminsäure eine selbst in der Kälte in Wasser ziemlich lösliche Verbindung, die indessen in überschüssiger Salzsäure kaum löslich ist; setzt man Salzsäure zu einer wässerigen Lösung dieser Verbindung, so wird dieselbe fast vollständig krystallinisch abgeschieden. Diese Verbindung löst sich ziemlich leicht in siedendem Alkohol, und scheidet sich bei dem Erkalten in weissen feinen Nadeln aus. In Aether löst sie sich nur in geringer Menge. Sie ist $C_{16}H_9NO_6, HCl$:

	Gefunden			Berechnet	
Kohlenstoff	46,98		C_{16}	96,0	47,11
Wasserstoff	4,99		H_{10}	10,0	4,91
Stickstoff	6,67		N	14,0	6,88
Chlor	17,14		Cl	35,5	17,43
Sauerstoff	—		O_6	48,0	23,67
				203,5	100,00.

Die *Verbindung der salzsauren Anisaminsäure mit Platinchlorid* scheidet sich bei langsamem Verdunsten ihrer alkoholischen Lösung in schönen bräunlichen Prismen, bei rascherem Verdunsten in dünnen goldgelben, büschelförmig vereinigten Nadeln ab. Sie ist in Alkohol und in Wasser in der Wärme leicht löslich. Sie ergab die Zusammensetzung $C_{16}H_9NO_6, HCl + PtCl_2$:

	Gefunden			Berechnet	
Kohlenstoff	25,81	25,54	C_{16}	96,0	25,77
Wasserstoff	2,77	2,62	H_{10}	10,0	2,68
Stickstoff	—	—	N	14,0	3,76
Chlor	28,77	—	Cl_3	106,5	28,55
Platin	26,40	26,08	Pt	98,0	26,31
Sauerstoff	—	—	O_6	48,0	12,93
				372,5	100,00.

Schwefelsaure Anisaminsäure. — Schwefelsäure bildet mit Anisaminsäure eine Verbindung, welche in siedendem Alkohol leicht löslich ist und sich bei dem Erkalten der Lösung in schönen seideartigen Nadeln ausscheidet. Diese Verbindung ist leichtlöslich in Wasser; sie schmeckt zuckerig; sie ergab 44,62 pC. Kohlenstoff, 4,71 Wasserstoff, 18,8 Schwefelsäure, während sich nach der Formel $C_{16}H_9NO_6, HO, SO_3$ 44,44 pC. Kohlenstoff, 4,63 Wasserstoff, 18,50 Schwefelsäure berechnen.

Salpetersaure Anisaminsäure. — Mit Salpetersäure bildet die Anisaminsäure eine Verbindung, die in Wasser und in Alkohol bei der Siedehitze leicht löslich ist; geringere Löslichkeit zeigt dieselbe bei Zusatz von Salpetersäure. Löst man die Anisaminsäure in überschüssiger heißer Salpetersäure und läßt die Lösung langsam erkalten, so krystallisirt die Verbindung in bündelförmig zusammengewachsenen, oft ziemlich großen Prismen. Die Verbindung ergab 41,47 pC. Kohlenstoff, 4,31 Wasserstoff, 12,04 Stickstoff; nach der

Formel $C_{16}H_9NO_6$, HO, NO_5 berechnen sich 41,74 Kohlenstoff, 4,35 Wasserstoff, 12,17 Stickstoff.

Anisaminsaures Aethyl. — Nitranissaures Aethyl wird in alkoholischer Lösung durch Schwefelammonium rasch, wie die Nitranissäure selbst, reducirt und zu anisaminsaurem Aethyl. Die bei gelinder Wärme concentrirte Lösung scheidet viel Schwefel aus; die davon abfiltrirte Flüssigkeit giebt bei dem Verdunsten ein dickes Oel, welches nach einiger Zeit, manchmal erst nach mehreren Tagen, krystallinisch erstarrt. Das anisaminsaure Aethyl vereinigt sich, wie die Anisaminsäure, mit Säuren unter Bildung gut krystallisirender Verbindungen, die sich leicht durch Wiederauflösen in Alkohol und freiwilliges Verdunsten der Lösungen rein erhalten lassen. Wiederholt umkrystallisirt bildet das anisaminsaure Aethyl schöne farblose Prismen. Es löst sich leicht in Alkohol, namentlich in der Wärme. In Aether ist es weniger löslich; die Lösung hinterläßt bei dem Verdunsten einen syrupartigen Rückstand, der im Verlauf einiger Stunden zu einer Masse von Krystallnadeln erstarrt. In Kali, Natron und Ammoniak ist es unlöslich. Salzsäure, Bromwasserstoffsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure bilden damit gut krystallisirende Verbindungen; die salpetersaure Verbindung zersetzt sich rasch und schwärzt sich. Das anisaminsaure Aethyl löst sich leicht in einer siedenden Lösung von Oxalsäure; bei dem Erkalten der Flüssigkeit scheiden sich Würzchen aus, die aus vielen kleinen concentrisch gruppirten Nadeln bestehen. Auch die Weinsäure bildet mit anisaminsaurem Aethyl eine gut krystallisirende Verbindung. Die Lösungen dieser verschiedenen Verbindungen werden durch Ammoniak oder Kali unter Fällung des anisaminsauren Aethyls zersetzt.

Das anisaminsaure Aethyl ergab die Zusammensetzung $C_{20}H_{13}NO_6 = C_{16}H_6(NH_2)(C_4H_5)O_6$:

	Gefunden			Berechnet	
Kohlenstoff	61,35	61,41	C ₂₀	120	61,53
Wasserstoff	6,79	6,67	H ₁₈	13	6,67
Stickstoff	7,05		N	14	7,18
Sauerstoff	—		O ₆	48	24,62
				195	100,00.

Das anisaminsaure Aethyl verbindet sich unmittelbar mit Salzsäure. Die *salzsaure Verbindung des anisaminsauren Aethyls* ist wenig löslich in kaltem, leicht in siedendem Wasser und noch leichter in Alkohol; aus der alkoholischen Lösung scheidet sie sich bei freiwilligem Verdunsten derselben in schönen hell-amberfarbigen Krystallen aus, und durch Umkrystallisiren erhält man sie ganz farblos. In Aether ist sie leicht löslich. Sie schmilzt bei schwachem Erwärmen und zersetzt sich bei stärkerem Erhitzen. Sie ergab 51,43 u. 51,65 pC. Kohlenstoff, 5,97 u. 6,01 Wasserstoff, 15,07 Chlor; nach der Formel C₂₀H₁₈NO₆, HCl berechnen sich 51,83 pC. Kohlenstoff, 6,05 Wasserstoff, 15,33 Chlor.

Bei der Mischung concentrirter Lösungen dieser Verbindung und von Platinchlorid entsteht ein Niederschlag, welcher sich in Alkohol bei gelindem Erwärmen auflöst; die alkoholische Lösung giebt bei freiwilligem Verdunsten durchsichtige bräunlichrothe, manchmal ziemlich grofse Prismen, die an trockener Luft bald matt werden und in Aether unlöslich sind. Die Analyse ergab darin 30,19 pC. Kohlenstoff, 3,62 Wasserstoff, 24,37, 24,28 u. 24,66 Platin; nach der Formel C₂₀H₁₈NO₆, HCl + PtCl₂ berechnen sich 29,96 pC. Kohlenstoff, 3,49 Wasserstoff, 24,46 Platin.

Anisaminsaures Methyl. — Nitranissaures Methyl verhält sich, wenn in alkoholischer Auflösung mit Schwefelammonium behandelt, in ganz analoger Weise wie die entsprechende Aethylverbindung. Man erhält ein ganz ähnliches Product,

welches genau eben so aussieht, in denselben Formen krystallisirt und dasselbe chemische Verhalten zeigt.

Auch das anisaminsaure Methyl vereinigt sich nicht mit Basen, löst sich aber sehr leicht in Säuren und bildet mit diesen bestimmte und krystallisirbare Verbindungen, wie aus den sogleich anzuführenden Analysen der salzsauren Verbindung und des Platindoppelsalzes derselben hervorgeht.

In Alkohol und in Aether löst es sich leicht und scheidet sich bei dem freiwilligen Verdunsten dieser Lösungen in schwach gelblich gefärbten sich durchkreuzenden Prismen ab.

Seine Zusammensetzung ist $C_{18}H_{11}NO_6$:

	Gefunden		Berechnet	
Kohlenstoff	59,41	C_{18}	108	59,67
Wasserstoff	6,16	H_{11}	11	6,07
Stickstoff	7,58	N	14	7,73
Sauerstoff	—	O_6	48	26,53
			<hr/>	<hr/>
			181	100,00.

Das anisaminsaure Methyl löst sich leicht in siedender Salzsäure; bei dem Verdunsten der Lösung scheidet sich die *salzsaure Verbindung des anisaminsauren Methyls* in lebhaft glänzenden kleinen Prismen ab. Dieselbe löst sich wenig in kaltem, leichter in siedendem Wasser und noch leichter in Alkohol.

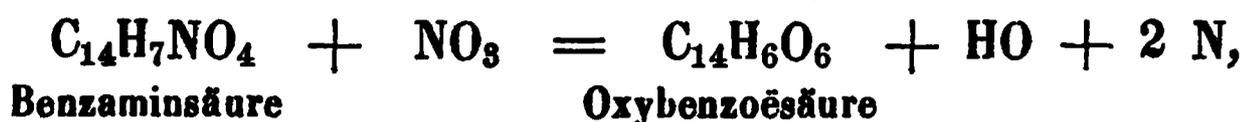
Setzt man zu der Lösung dieser Verbindung eine concentrirte Lösung von Platinchlorid, so bildet sich ein Niederschlag, welcher sich in Alkohol namentlich beim Erwärmen leicht auflöst. Die Lösung giebt bei freiwilligem Verdunsten röthliche durchsichtige Prismen, die an trockener Luft bald undurchsichtig werden. Dieselben haben die Zusammensetzung $C_{18}H_{11}NO_6$, $HCl + PtCl_2$ (gefunden 28,14 pC. Kohlenstoff, 3,16 Wasserstoff, 25,50 u. 25,28 Platin; berechnet 27,94 pC. Kohlenstoff, 3,10 Wasserstoff, 25,35 Platin).

Ich will am Schlusse der Mittheilung dieser Untersuchungen noch die Analogieen hervorheben, welche die im Vorhergehenden beschriebenen Verbindungen mit der Gruppe interessanter Körper zeigen, an deren Spitze das Glycocoll steht.

Wie diese letztere Substanz spielen auch die Aminosäuren, welche ich hier beschrieben habe, sowohl die Rolle von Säuren als auch die von Basen, sofern sie sich gleich gut mit Basen und mit Säuren zu Verbindungen nach bestimmten Proportionen vereinigen.

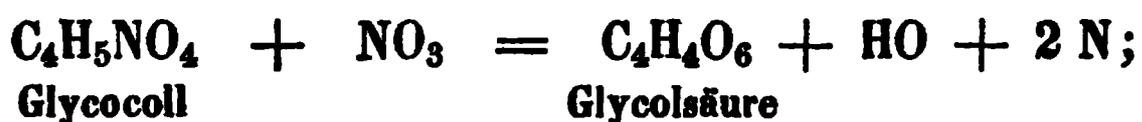
Wie das Glycocoll verlieren auch diese Aminosäuren bei der Einwirkung von salpetriger Säure allmähig ihren Gehalt an Stickstoff und werden sie zuletzt zu stickstofffreien Säuren, deren Zusammensetzung von der der Säuren, aus welchen sie sich ableiten, nur durch einen Mehrgehalt an 2 Aeq. Sauerstoff unterscheidet.

So wird die Benzaminsäure unter diesen Umständen zu Oxybenzoësäure, entsprechend der Gleichung :



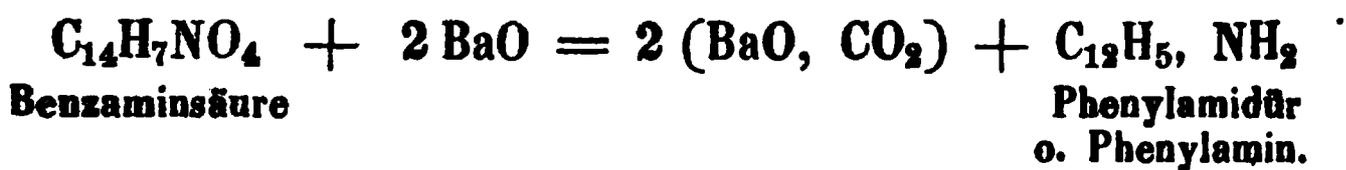
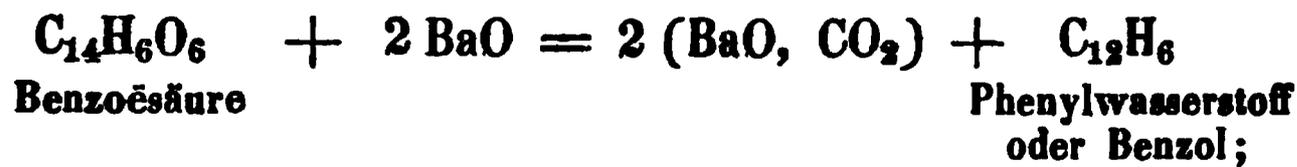
und die Oxybenzoësäure unterscheidet sich von der Benzoësäure $\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_4$ nur durch den Mehrgehalt an 2 Aeq. Sauerstoff.

Dieser Vorgang ist ganz vergleichbar der Umwandlung des Glycocolls zu Glycolsäure und des Alanins zu Milchsäure :

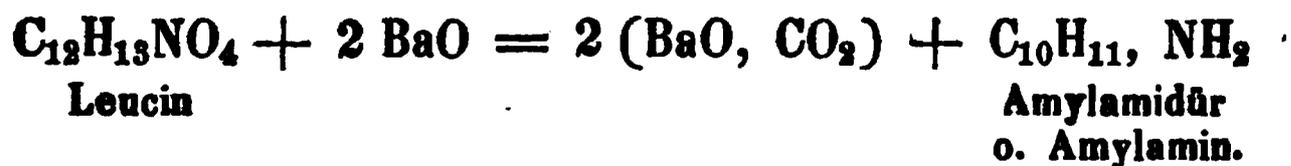
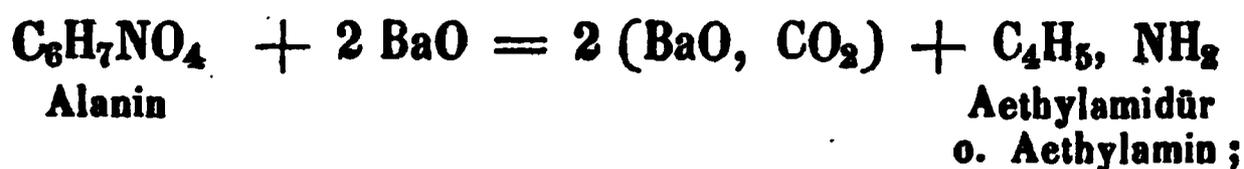


Werden die im Vorhergehenden beschriebenen Aminosäuren bei etwa 300° über Aetzalkalien destillirt, so zersetzen sie sich zu Kohlensäure und substituirten Ammoniaken,

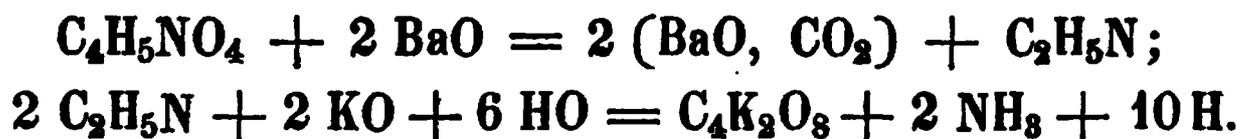
gerade so wie die ursprünglichen Säuren, von welchen sie sich ableiten, unter denselben Umständen sich zu Kohlensäure und entsprechenden Kohlenwasserstoffen zersetzen :



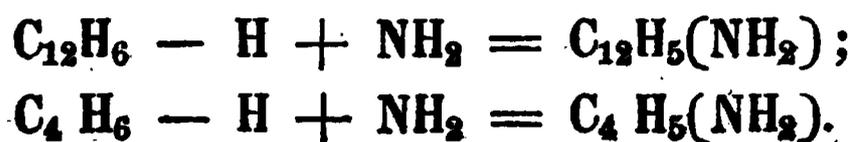
Dieser Vorgang ist vergleichbar demjenigen, welchen das Alanin und das Leucin nach den neueren Untersuchungen von Schwanert und Limpricht zeigen :



Ich habe mich überzeugt, daß trockenes Glycocoll bei der Destillation mit wasserfreiem Baryt, entsprechend dem Verhalten der vorstehend genannten Verbindungen, Methylamin giebt; doch ist dieser Base stets Ammoniak beigemischt. Wendet man an der Stelle des Baryts Kalihydrat an, so erhält man nur Ammoniak; der Destillationsrückstand enthält dann außer kohlsaurem Kali auch viel oxalsaures Salz; es entwickelt sich auch viel Wasserstoff. Die Bildung dieser Producte läßt sich erklären nach den Gleichungen :



Das Phenylamin (Anilin) und das Aethylamin unterscheiden sich in der That von dem Benzol und von dem Kohlenwasserstoff C_4H_6 nur dadurch, daß sich in ihnen NH_2 an der Stelle von H in den letzteren Substanzen befindet :



Aber was in der klarsten und unbestreitbarsten Weise die Analogie der Benzaminsäure und der mit ihr homologen Säuren mit dem Glycocoll nachweist, das ist, daß das Glycocoll, wie ich dieß schon früher andeutete, Nichts anderes ist als die Acetaminsäure selbst. Diese Identität ist jetzt durch meine eigenen Untersuchungen und durch die von Perkin und Duppa über die bromhaltigen Substitutionsproducte der Essigsäure*) aufser Zweifel gesetzt.

Die Monochloressigsäure und die Monobromessigsäure zersetzen sich bei Einwirkung von Hitze und Basen nicht in derselben Weise wie die Essigsäure. Da die letztere unter diesen Umständen zu Kohlensäure und Sumpfgas wird, hätte sich erwarten lassen, daß die ersteren Säuren, welche 1 Aeq. Chlor oder Brom an der Stelle von 1 Aeq. Wasserstoff in der Essigsäure enthalten, hierbei Chlormethyl oder Brommethyl gäben. Aber hier bewährt sich wie in so vielen Fällen die Analogie nicht; indem zugleich Wasser zersetzt wird, bilden sich ein Chlor- oder Brommetall und Glycolsäure $C_4H_4O_6$:



Da die Nitroessigsäure noch nicht dargestellt ist, so benutzte ich diese von R. Hoffmann**) entdeckte Zersetzungsweise, um an der Stelle der fixen Basen Ammoniak einwirken zu lassen; denn wenn dann an die Stelle des Chlors die Atomgruppe NH_2 trat, mußte sich Glycocoll oder eine damit isomere Substanz bilden.

Der Versuch hat diese Erwartung bestätigt. Erhitzt man Monochloressigsäure mit einer Lösung von Ammoniak in verdünntem Alkohol, so scheiden sich Chlorammonium und

*) Diese Annalen CVIII, 106.

**) Diese Annalen CH, 11 f.; vgl. CV, 286.

eine weniger lösliche, in schönen Prismen krystallisirende Substanz aus, welche letztere sich sowohl mit Silberoxyd als mit Salzsäure und Salpetersäure vereinigt, mit welchen letzteren sie sehr leicht krystallisirende Verbindungen bildet. Um die Identität dieser Substanz mit Glycocoll noch vollständiger darzuthun, habe ich ein schön krystallisirtes Präparat analysirt; es ergab 31,69 pC. Kohlenstoff und 6,75 Wasserstoff, während sich nach der Formel $C_4H_5NO_4$ 32,00 pC. Kohlenstoff und 6,67 Wasserstoff berechnen.

Diese Versuche zeigen somit in deutlichster Weise, dass das Glycocoll identisch ist mit Acetaminsäure, und es erklärt sich so die große Analogie, welche das Glycocoll und die Aminsäuren der Benzoësäurereihe zeigen.

Bekanntlich giebt das Glycocoll, indem an die Stelle von 1 Aeq. Wasserstoff in ihm 1 Aeq. Benzoyl oder Salicyl treten, Benzursäure (Hippursäure) und Salicylursäure. Ich habe gefunden, dass bei Einwirkung von Cumyl- oder Anisylchlorür auf die Silberverbindung des Glycocolls entsprechende Verbindungen unter gleichzeitiger Bildung von Chlorsilber entstehen.

Das bei Einwirkung von Cumylchlorür auf die Silberverbindung des Glycocolls entstehende Product ist löslich in Alkohol, namentlich in der Wärme. Bei dem Erkalten und noch besser bei langsamem Verdunsten der Lösung scheidet es sich in bräunlichgelben Prismen ab, welche durch Auspressen zwischen Fließpapier und Umkrystallisiren rein erhalten werden. Die so gereinigte Säure, die ich als *Cuminsäure* bezeichne, zeigt die größte Aehnlichkeit mit den ihr homologen Substanzen, der Hippursäure und der Tolorsäure. Die Analyse der freien Säure, die Art wie dieselbe sich bei Einwirkung von Säuren zersetzt, und die Bestimmung des Metallgehalts im Silbersalz setzen die Analogie der

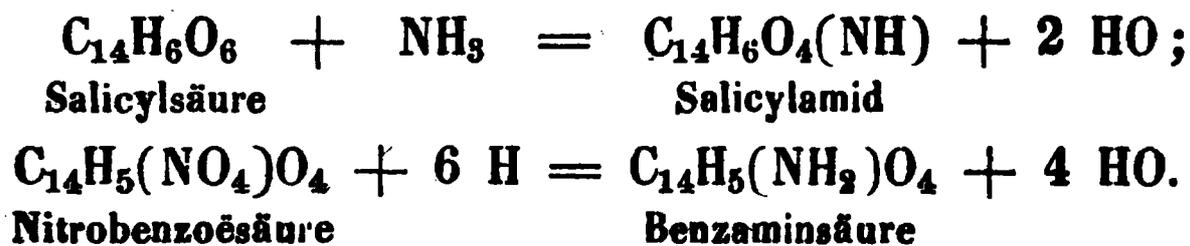
Zusammensetzung außer Zweifel. Die freie Säure ergab 64,91 pC. Kohlenstoff und 6,65 Wasserstoff, während die Formel $C_{24}H_{15}NO_6$ 65,15 pC. Kohlenstoff und 6,78 Wasserstoff verlangt; das Silbersalz gab 32,61 pC. Silber, während sich nach der Formel $C_{24}H_{14}AgNO_6$ 32,92 pC. Silber berechnen. Bei dem Kochen mit Salzsäure zersetzt sich die Cuminursäure unter Regenerirung von Cuminsäure und Bildung von salzsaurem Glycocoll, entsprechend der Gleichung :



Das Anisylchlorür wirkt auf die Silberverbindung des Glycocolls in ganz entsprechender Weise ein, wie das Benzoyl- und das Cumylchlorür; es bildet sich gleichfalls Chlor-silber und eine der Hippursäure ähnliche Säure, welche ich deshalb als *Anisursäure* benenne. Diese Säure, welche sich mittelst Alkohol isoliren und durch wiederholtes Umkrystallisiren reinigen läßt, bildet farblose prismatische Nadeln, wird bei dem Erhitzen zersetzt und giebt bei der Einwirkung von Säuren Anissäure und Glycocoll. Sie ergab 57,59 pC. Kohlenstoff, 5,41 Wasserstoff, 6,87 Stickstoff; nach der Formel $C_{20}H_{11}NO_8$ berechnen sich 57,41 pC. Kohlenstoff, 5,26 Wasserstoff, 6,70 Stickstoff. Ihr Silbersalz ergab 34 pC. Silber; für $C_{20}H_{10}AgNO_8$ berechnen sich 34,17 pC.

Die Aminsäuren, welche den Gegenstand dieser Abhandlung ausmachen, bilden sich in wesentlich anderer Weise als die gewöhnlichen, bei Einwirkung des Ammoniaks auf die entsprechenden Säuren entstehenden Amide. Bei der Bildung der letzteren werden 2 Aeq. Sauerstoff in der Form von Wasser eliminirt und dann durch die Atomgruppe NH ersetzt; bei den hier betrachteten Aminsäuren hingegen bleibt der Sauerstoffgehalt ungeändert und 1 Aeq. Wasserstoff wird durch die Atomgruppe NH_2 ersetzt.

So läßt sich die Bildung des Salicylamids und die der Benzaminsäure, zweier isomerer Körper, durch folgende Gleichungen ausdrücken :



Diese Körper, welche wie hier ersichtlich eine wesentlich verschiedene Constitution besitzen, müssen nothwendig, wie die Erfahrung auch gelehrt hat, grofse Verschiedenheit in ihrem ganzen chemischen Verhalten zeigen.

Was die zweifache Rolle betrifft, welche die Aminsäuren den Säuren und den Basen gegenüber spielen können, so läßt sich diese leicht erklären, wenn man bedenkt, dafs in ihnen NH_2 an die Stelle eines Theils von dem in den ursprünglichen Säuren enthaltenen Wasserstoff getreten ist, welcher durch nicht metallische Körper (Chlor, Brom u. a.) vertreten werden kann, und nicht an die Stelle des durch Metalle ersetzbaren Wasserstoffs; die Haupteigenschaften der ursprünglichen Säure müssen somit in der Aminsäure noch erhalten sein, während andererseits das Eintreten von NH_2 ihr einen basischen Character aufzuprägen strebt. Deshalb mufs man bei der Destillation einer dieser Aminsäuren mit einem Ueberschufs von einer starken Base an der Stelle einer neutralen Substanz, die sich unter diesen Umständen aus der ursprünglichen Säure bildet, eine basische erhalten, welche NH_2 an der Stelle von 1 Aeq. Wasserstoff in der neutralen Substanz enthält. Die Erfahrung hat diefs vollkommen bestätigt; die Benzoësäure und die Benzaminsäure geben dafür Beispiele ab.

Die Aether der Aminsäuren, welche sich durch Eintreten der Atomgruppen C_4H_5 und C_2H_3 an die Stelle des durch Metalle vertretbaren Wasserstoffs bilden, müssen die

Eigenschaften einer Säure ganz verloren haben, wie man es auch an allen diesen zusammengesetzten Aetherarten beobachtet, während die basischen Eigenschaften an ihnen in erhöhtem Grade hervortreten müssen', was durch die Erfahrung gleichfalls bestätigt worden ist.

Ueber Trehalose und Mycose; nach *M. Berthelot* *).

Berthelot hat die Trehalose **) nochmals untersucht und speciell mit der von Mitscherlich als besondere Zuckerart nachgewiesenen Mycose ***) verglichen. Die Trehalose hat frisch krystallisirt die Zusammensetzung $C_{12}H_{18}O_{18}$; sie enthält 2 Aeq. Krystallwasser, welches bei 25 bis 30° theilweise, bei 97 bis 100° vollständig entweicht. Werden Krystalle der Trehalose rasch auf 100° erhitzt, so schmelzen sie; werden sie aber allmähig, so dafs vorher das Krystallisationswasser entweicht, auf diese Temperatur gebracht, so ist die dann rückständige undurchsichtige Masse bei 100° und selbst bei 180° (wo sie in Folge beginnender Zersetzung sich zu färben beginnt) unschmelzbar. — Die Krystallform der Trehalose stimmt nach Berthelot's Messungen mit der der Mycose überein. Beide Substanzen zeigen als vorherrschende Form ein durch ∞P und $\bar{P} \infty$ gebildetes Rectangulär - Octaëder; Berthelot fand an der Trehalose $\infty P : \infty P = 111^{\circ}15'$ bis $111^{\circ}46'$ (Mitscherlich an der Mycose $110^{\circ}6'$), $\bar{P} \infty : \bar{P} \infty$ an der Hauptaxe

*) Instit. 1858, 361.

**) Vgl. diese Annalen CVIII, 118.

***) Vgl. daselbst CVI, 15.

= 115°41' bis 116°11' (Mitscherlich an der Mycose 116°32'). — Die Zusammensetzung der Trehalose und der Mycose ist dieselbe, ihre Krystallform gleichfalls; über ihr Verhalten in der Wärme sind die Beobachtungen von Berthelot und Mitscherlich nur bezüglich der Temperatur, wo das Krystallwasser weggeht, unter einander abweichend. Berthelot glaubt, auch diese Verschiedenheit sei vielleicht nicht eine wesentliche. Ein erheblicherer Grund, die Trehalose nicht als identisch mit der Mycose zu betrachten, liegt nach ihm in der Verschiedenheit des Rotationsvermögens beider Substanzen. Er fand das der Trehalose genau dreimal so groß als das des Rohrzuckers, erheblich stärker, als Mitscherlich es für die Mycose gefunden.

Ueber Filtration der Luft in Beziehung auf Fäulniß,
Gährung und Krystallisation;
von *H. Schröder*.

1) Im Band LXXXIX, S. 232 u. d. f. dieser Annalen habe ich in Gemeinschaft mit Dr. Th. von Dusch eine vorläufige Mittheilung über eine Reihe von Versuchen gemacht, durch welche wir constatirt hatten, daß in durch Baumwolle filtrirter Luft frisch abgekochte Fleischbrühe nicht fault, frisch abgekochte Bierwürze nicht gährt, Schimmelbildung nicht eintritt. Aehnliche Versuche mit Fleisch ohne Zusatz von Wasser und Milch hatten uns bis dahin nur ein negatives Resultat gegeben. Nach meines Freundes von Dusch Uebersiedelung nach Heidelberg habe ich diese Versuche allein fortgesetzt. Obwohl es mir nun bis dahin noch nicht ge-

lungen ist, die geheimnisvolle Wirkung, welche die nicht erhitzte oder nicht filtrirte frische Luft bei jeder Fäulnis und Gährung, und fast eben so bei allen Krystallisationen ausübt, genügend aufzuklären, so will ich doch nicht länger anstehen, einige dieser weiteren Versuche selbst mitzutheilen, um so mehr, als ich, anderweitig vielfach in Anspruch genommen, und der Schwierigkeit der Sache selbst wegen, nicht so bald hoffen darf, dem gesuchten theoretischen Ziele um einen bedeutenden weiteren Schritt näher zu kommen.

2) Frisches Eiweiß wurde in einem Glaskolben mit Wasser vermischt und über der Spituslampe unter beständigem Schütteln bis zum Kochen erhitzt. Der Kolben wurde kochendheiß mit Baumwolle nur lose verpfropft, so daß die Baumwolle etwa eine zolllange Schicht in dem Kolbenhalse bildete. Nach 28 Tagen, bei einer Temperatur von 10 bis 15° R. im geheizten Laboratorium vom 10. December bis 8. Januar sich selbst überlassen, wurde der Kolben geöffnet. Das Eiweiß hatte das Aussehen in nichts verändert; es war vollkommen geruchlos; unter dem Mikroscope war nichts Organisirtes zu erkennen. Dasselbe Eiweiß nun am 8. Januar im offenen Kolben hingestellt, fing erst am 17. Januar an schwachen Fäulnisgeruch zu entwickeln. Frisches Eiweiß, eben so mit Wasser gekocht und im Controlkolben offen neben dem obigen am 10. December hingestellt, hatte am 18. December angefangen, Fäulnisgeruch zu entwickeln. Das 28 Tage lang in filtrirter Luft geschützte Eiweiß faulte demnach hinterher an offener Luft nicht schneller, als frisches eben abgekochtes Eiweiß. Ich habe den Versuch mit Eiweiß in ähnlicher Weise mehrmals wiederholt; er hat immer das gleiche Resultat gegeben.

3) Es war von Interesse, zu untersuchen, ob vielleicht das Ozon die Fäulnis einleite. Zur Untersuchung dieser Frage versah ich einen Kolben mit frischer Eiweißlösung mit

einem doppelt durchbohrten, in Wachs getränkten, luftdicht schließenden Kork. Durch beide Bohrungen ging eine unter einem rechten Winkel gebogene Glasröhre. Die eine derselben wurde mittelst eines Caoutchoucrohres mit der Röhre eines zweiten Kolbens verbunden, der eben so mit einem doppelt durchbohrten Kork versehen und mit verdünnter Schwefelsäure zum Theil gefüllt war. Durch seinen Kork gingen außerdem luftdicht zwei bis in die verdünnte Schwefelsäure tauchende Platindrähte, deren hervorragende Enden mit einer Sme'e'schen Batterie verbunden werden konnten, um durch den galvanischen Strom ozonhaltiges Knallgas entwickeln und zugleich mit filtrirter Luft in den Eiweißkolben saugen zu können. Der Schwefelsäurekolben war andererseits mit dem mit Baumwolle gefüllten Filtrationsrohre, der Eiweißkolben ebenfalls mit einem Filtrationsrohre, und dieses mit einem Aspirator in Verbindung gesetzt. Die angesaugte Luft mußte also erst durch Baumwolle passiren, trat dann in den Schwefelsäurekolben, mischte sich hier mit ozonhaltigem Knallgas, trat von hier in den Eiweißkolben, und von da wieder durch eine Schicht Baumwolle in den Aspirator. Die zweite Filtration war zur Vorsicht angebracht, weil der Aspirator nicht Tag und Nacht ununterbrochen saugte. Die Vorrichtung wurde am 1. Juni aufgestellt, nachdem der luftdichte Verschluss aller Verbindungen hergestellt war, die Eiweißlösung zum Kochen gebracht, auch die Schwefelsäure und die Verbindungsröhren des Eiweiß- und Säurekolbens erhitzt, nochmals auf den luftdichten Verschluss geprüft, und dann der Aspirator und die Batterie täglich während ein paar Stunden in Gang gesetzt. Am 18. Juli, also nach 38 Tagen, erwies sich das Eiweiß unverändert; das Aussehen war völlig das anfängliche, keine Spur von Geruch, nichts Organisirtes unter dem Mikroskop.

Es ist durch diesen Versuch wohl außer Zweifel gesetzt, daß es das Ozon nicht ist, welches die Fäulnis einleitet.

4) Auch reines Eiweiß, ohne Wasserzusatz, in einem Kolben zum Gerinnen gebracht und bis zu anfangender Bräunung an der Berührungsfläche mit dem Glase vorsichtig erhitzt, wenn der Kolben heiß mit Baumwolle verpfropft wurde, erhielt sich unverändert.

Ich werde im Folgenden der Kürze wegen nur sagen : „unter Baumwolle“, um damit anzudeuten, daß eine Substanz im Glaskolben bis zum Kochen erhitzt, heiß mit Baumwolle lose verpfropft und dann sich selbst überlassen wird.

5) Eigelb, mit Wasser angerührt, erhielt sich bei wiederholten Versuchen unter Baumwolle nicht. Es zersetzte sich meist eben so schnell, als an offener Luft, entwickelte fauligen Geruch, und unter dem Mikroscope waren sogar mehrmals Fibrionen wahrzunehmen. Es waren einmal die längsten, die ich bisher sah, bis 0,09 Millimeter lang.

Ich versuchte nun Eigelb auf eine höhere Temperatur als Siedehitze zu erhitzen. Eigelb mit Wasser wurde in ein Glasrohr eingeschmolzen und im Oelbad längere Zeit bis 160° C. erhitzt. Nach der Abkühlung wurde das Glasrohr geöffnet, das Eigelb in einen Kolben geleert, wieder aufgekocht und heiß mit Baumwolle lose verpfropft. Es blieb vom 27. Juli bis 20. September sich selbst überlassen und zeigte sich beim Öffnen am 20. September völlig frisch und unverändert. Bei einem gleichzeitigen Versuche blieb jedoch nun auch eine Probe Eigelb, mit Wasser im Kolben nur bis 100° C. längere Zeit erhitzt und heiß mit Baumwolle verpfropft, ebenfalls unverändert. Der Geruch beim Öffnen war völlig der von frisch gekochtem Hühnerfleisch.

Mit Eigelb gelingt der Versuch demnach nur ausnahmsweise. Ob ein sehr lange fortgesetztes Kochen, oder eine Erhitzung auf mehr als 100° dasselbe regelmässig gegen

Zersetzung in filtrirter Luft schützt, habe ich noch nicht durch hinreichend oft wiederholte Versuche außer Zweifel setzen können.

6) Eben so wie Eigelb verhält sich auch die Milch. Milch in einem Kolben einige Zeit gekocht, gerinnt und fault unter Baumwolle in der Regel eben so schnell als an offener Luft. Nur tritt keine Schimmelbildung ein. Gleichwohl gelang ein andermal der Versuch vollkommen, und zwar in der nämlichen Zeit, Juli, August und September 1855, in welcher oben erwähnte Versuche mit Eigelb ausgeführt wurden. Am 24. Juli abgekocht und heiß mit Baumwolle lose verpfropft blieb Milch bis zum 20. September sich selbst überlassen. Der Rahm hatte sich natürlich auf der Oberfläche gesammelt, sonst war ihr Aussehen völlig unverändert; sie war ganz geruchlos, hatte den Geschmack frischer süßer Milch, war nicht geronnen und reagirte nicht stärker sauer, als von Anfang.

7) Ich glaubte zunächst untersuchen zu müssen, ob gewisse Bestandtheile der Milch vorzugsweise der Zersetzung auch in filtrirter Luft unterworfen seien und andere nicht.

Frische Milch wurde mit Essigsäure gefällt, der gefällte fetthaltige Käsestoff abfiltrirt und so lange mit destillirtem Wasser ausgewaschen, bis er nicht mehr sauer reagirte. Dieser Käsestoff wurde mit destillirtem Wasser nach dem Kochen am 16. Mai unter Baumwolle hingestellt und am 18. Juli geöffnet. Er war von völlig unverändertem Aussehen; das nach dem Oeffnen vom Casein abfiltrirte völlig geruchlose Wasser reagirte neutral; Essigsäure brachte in demselben keine Fällung hervor. Fettes Casein erhält sich daher absolut unverändert in durch Baumwolle filtrirter Luft.

8) Von eben so mit Essigsäure coagulirter Milch wurde das Filtrat gekocht, der coagulirte Zieger (das beim Kochen des Filtrats sich ausscheidende eiweisartige Casein) abfiltrirt und so lange ausgewaschen, bis er nicht mehr sauer reagirte.

Dieser Zieger mit destillirtem Wasser gekocht blieb unter Baumwolle vom 17. Mai bis 18. Juli völlig unverändert und geruchlos.

9) Frische Milch ward wie oben mit Essigsäure coagulirt. Das Filtrat, welches den Zieger, den Zucker, etwas Essigsäure und die Salze enthielt, wurde der Probe in filtrirter Luft unterworfen. Der Zieger fiel natürlich beim Kochen als ein Coagulum heraus. Die Substanz blieb vom 16. Mai bis 18. Juli völlig geruchlos und von ganz unverändertem Aussehen. Nach dem Oeffnen wurde das Filtrat durch Gerbsäure, und durch Chlorcalcium im Kochen, präcipitirt; durch Ferrocyankalium nur beim Kochen, wodurch sich der Zieger vom gewöhnlichen Casein unterscheidet; auf dem Wasserbade eingedampft gab das Filtrat einen beträchtlichen Rückstand von Zieger. Mit der Trommer'schen Probe zeigte dasselbe die Gegenwart von Krümelzucker durch eine hellgelbe Färbung an. Es war dieß zu erwarten, da Milchzucker durch Digestion mit Essigsäure allmählig in Krümelzucker übergeht. Der alkoholische zur Trockne verdampfte Auszug des ziegerhaltigen Rückstandes dieses Filtrats reagierte ebenfalls auf Krümelzucker; er war süß und klebrig, mit Wasser versetzt reagierte er völlig neutral. Hieraus glaube ich auf die gänzliche Abwesenheit von Milchsäure schließen zu können. Ganz eben so verhielten sich die süßen, essigsäurehaltigen Molken ohne Zieger in durch Baumwolle filtrirter Luft.

10) Es geht aus diesen Versuchen hervor, daß alle einzelnen Bestandtheile der Milch, der fetthaltige Käsestoff, der eiweißartige Zieger und der Zucker für sich in durch Baumwolle filtrirter Luft völlig unverändert bleiben. Worin liegt die Ursache, daß der Versuch mit der Milch selbst nur in seltenen Fällen in gleicher Weise gelingt? — Ich habe bis

jetzt keinerlei Andeutung zur Beantwortung dieser Frage gewinnen können.

11) Frische Milch wurde mit Essigsäure coagulirt, das Casein abfiltrirt und so lange ausgewaschen, bis es nicht mehr sauer reagirte. Dieses fette Casein wurde mit Rohrzuckerlösung versetzt und auf sein Verhalten unter Baumwolle geprüft. Vom 16. Mai bis 18. Juli sich selbst überlassen blieb es völlig unverändert. Es hatte keine Gasentwicklung stattgefunden; die Flüssigkeit schmeckte beim Oeffnen unverändert süß, wie frisches Zuckerwasser; sie war ganz geruchlos und völlig neutral. In filtrirter Luft gährt also Zucker nicht mit Casein. Es war gleichzeitig eine Partie desselben Caseins mit Rohrzuckerlösung in einem offenen Kolben hingestellt worden. Die Masse wurde nach und nach von Schimmel überwuchert. Sie reagirte am 18. Juli stark sauer; das Filtrat liefs beim Eindampfen einen syrupartigen, süß und scharf schmeckenden Rückstand. Das Destillat des Filtrats war völlig neutral, der Rückstand von der Destillation sehr sauer. Der Zucker ist also unter dem Einflusse des Caseins und der Schimmelbildung theilweise in Milchsäure übergegangen und es war keine flüchtige Säure gebildet.

12) Fleisch wurde an einem Leinen- oder Seidenfaden in einem Glaskolben an darüber gebundenem Draht aufgehängt. Das Dampfentwickelungsrohr eines zweiten Kolbens, in welchem Wasser zum Kochen gebracht wurde, ward eingeführt und das hängende Fleisch längere Zeit im Dampf gekocht, dann unter Baumwolle sich selbst überlassen. Mehrere in dieser Art ausgeführte Versuche mislangen. Das Fleisch erhielt sich nicht unverändert; es hatte beim Oeffnen einen unangenehmen Talggeruch; auf der Oberfläche bildeten sich nach langer Zeit kleine weisse halbkugelförmige Concretionen, die, Anfangs für Schimmel gehalten, jedoch unter

dem Mikroscope keinerlei Organisation erkennen liessen. Diese Versuche mit Fleisch mislangen auch an den nämlichen Tagen, an welchen die oben erwähnten Versuche mit Eigelb und Milch ausnahmsweise von Erfolg waren. Aber merkwürdiger Weise ist auch von den Versuchen mit hängendem in Dampf gekochtem Fleisch Einer gelungen. Den 10. December unter Baumwolle in einem geheizten Zimmer hingestellt und am 8. Januar geöffnet, zeigte sich das Fleisch völlig unverändert und geruchlos, beim Zerreißen ganz wie frisches gekochtes Rindfleisch riechend; es war weich und wasserhaltig, nicht ausgetrocknet.

Ich glaube bei dieser Gelegenheit in mehreren an offener Luft hingestellten Controlkolben die Beobachtung gemacht zu haben, dass gekochtes Fleisch, wenn es an einem Faden in frischer Luft aufgehängt ist, erst etwas später in Fäulnis übergeht, als liegendes Fleisch, welches mit fremden Körpern in Berührung ist. Eine ähnliche Bemerkung hat bekanntlich schon Matteucci gemacht.

13) Die im Bd. LXXXIX, S. 237 u. 239 dieser Annalen mit Fleisch und Fleischbrühe in filtrirter Luft von uns erwähnten Versuche wurden noch mehrfach wiederholt. Sie geben nicht immer ganz den gleichen Erfolg. In der That scheint, auch wenn keine Art von eigentlicher Fäulnis eintritt, in längerer Zeit mit dem Fleische doch eine Veränderung vorzugehen, indem die Faser zerfällt und die weissen sehnigen Theile nach und nach sichtbar werden. Nicht selten nimmt die Fleischbrühe in längerer Zeit einen widerlichen Fettgeruch an; die Fleischfaser zerfällt rascher; Fleischflocken steigen unter Gasentwicklung wie bei Obergährung an die Oberfläche der Flüssigkeit und sinken wieder unter, oder es bildet sich eine weisse Haut auf der Oberfläche der Flüssigkeit; die Brühe riecht dann nach dem Oeffnen beim Kochen nicht wie frische Fleischbrühe, sondern es ist ein

unangenehmer Leimgeruch beigemischt; sie giebt ein ammoniakalisches Destillat und einen sauren Rückstand. Dafs die Veränderung, welche sie erlitten hat, eine eigenthümliche, von der gewöhnlichen Fäulnifs verschiedene Gährung ist, geht daraus hervor, dafs eine solche Fleischbrühe, welche Monate unter Baumwolle aufbewahrt war und den widerlichen Fettgeruch angenommen hat, dann, der frischen Luft ausgesetzt, in kurzer Zeit diesen Geruch gänzlich verliert, nach 4 bis 5 Tagen einen angenehmen äpfelartigen Mostgeruch entwickelt und ganz wie frische Fleischbrühe erst nach etwa 8 oder 9 Tagen in stinkende Fäulnifs übergeht.

14) Frisch geschlagener Faserstoff von Kalbsblut wurde wiederholt mit Wasser geknetet und gereinigt, bis er möglichst weifs erschien, dann in bekannter Weise mit verdünnter Schwefelsäure, starkem Alkohol und Aether gereinigt und schliesslich wieder mit Wasser ausgewaschen. In Wasser nach dem Kochen unter Baumwolle hingestellt blieb dieser reine Blutfaserstoff anderthalb Jahre stehen und zeigte sich völlig unverändert.

15) Frisches Hühnerblut, mit dem Dampfrohre gekocht und coagulirt, blieb unter Baumwolle 41 Tage sich selbst überlassen. Dann geöffnet zeigte es sich völlig unverändert, der Geruch war der von frisch gekochtem Hühnerfleisch; es reagirte fast völlig neutral; hinterher an die frische Luft gestellt nahm es erst nach 11 Tagen Fäulnifsgeruch an.

16) Harn, nach dem Kochen unter Baumwolle hingestellt, blieb anderthalb Jahre sich selbst überlassen. Er war, die Concentration durch Verdunstung abgerechnet, von unverändertem Aussehen; er hatte sich nicht getrübt, die Reaction war schwach sauer, wie von Anfang. Die bekannten Reactionen auf Harnstoff traten unverändert ein. Der Versuch

mit Harn wurde mit dem gleichen Resultate ein zweitesmal wiederholt.

17) Stärkekleister, nach dem Kochen unter Baumwolle vom 27. Juli bis 20. September hingestellt, blieb völlig unverändert, war beim Oeffnen ohne Geruch und von völlig neutraler Reaction.

18) Vorstehende Versuche lassen sich dahin zusammenfassen, daß fast alle organischen Körper, als Blut und Blutfaserstoff, Eiweiß, Casein, Zieger, Molken, Milchzucker, Krümelzucker und Rohrzucker, Stärkekleister, Harn u. s. w., bis zum Kochen in einem Kolben erhitzt und heiß mit Baumwolle lose verpfropft, Monate und Jahre lang völlig unverändert bleiben, obgleich die Luft, nachdem sie durch die Baumwolle filtrirt ist, ungehinderten Zutritt hat. Nur Fleisch und Fleischbrühe, Eigelb und Milch erhalten sich in der Mehrzahl der Fälle nicht. Schimmelbildung tritt niemals ein. Die Gährung, welche unter Baumwolle in Fleisch und Fleischbrühe entsteht, ist von der Fäulnis an offener Luft verschieden.

19) Den Versuch einer theoretischen Erklärung dieser Thatsachen wage ich nicht. Es liegt nahe, anzunehmen, daß die frische Luft eine active Substanz enthalte, welche die Erscheinungen der Gährung und Fäulnis einleitet, welche durch Hitze zerstört und durch Filtration der Luft über Baumwolle aus derselben zurückgehalten wird. Ob man sich unter dieser activen Substanz in der Luft schwebende kleine mikroskopische organisirte Keime im Sinne der bekannten Hypothese Schwann's zu denken habe, oder eine bis jetzt unerkannte chemische Substanz, welche durch höhere Temperatur verändert und auf der Baumwollfaser durch Contactwirkung ausgeschieden und fixirt wird, mag dahin gestellt bleiben. Die vorstehenden Versuche setzen im Speciellen außer Zweifel, daß Schimmelbildung nur durch aus der Luft zugeführte Keime

•

oder Sporen entsteht und daſs dieſe durch Baumwolle zurückgehalten werden. Sie ſprechen dafür, daſs eine Reihe ſpecifiſcher Gährungs- und Fäulniſſerscheinungen durch ſpecifiſche, von der Luft zugeführte miasmatische Keime eingeleitet wird. Aber die Reſultate vorſtehender Verſuche, namentlich die Beobachtungen an Milch und Eigelb, an Fleisch und Fleischbrühe, laſſen ſich nicht vollſtändig durch die Annahme ſolcher miasmatischer Keime erklären. Ueberdieſs giebt bei unzähligen Krystallisationserscheinungen die friſche, nicht erhitzte und nicht filtrirte Luft in ähnlicher Weiſe den erſten Anlaſs, wie zu den Gährungs- und Fäulniſſerscheinungen, und es zeigen ſich biſ jetzt nicht zu löſende Schwierigkeiten, auch dieſe Wirkung der friſchen Luft den von ihr zugeführten Miasmen oder mikroſcopiſchen Keimen zuzuschreiben.

Ich gehe daher zunächſt zu dieſen Krystallisationserscheinungen über.

20) In Betreff der Krystallisationserscheinungen habe ich im Allgemeinen zu bemerken, daſs, ſo weit ich ſie wiederholt habe, alle die zahlreichen biſ jetzt veröffentlichten Verſuche mit überſättigten Löſungen, welche bei ſorgfältigem *Abschluss* der Luft nach dem Kochen ausgeführt wurden, ganz eben ſo gut, ja viel leichter und ſicherer anzustellen ſind, wenn man lediglich mit einem loſen Baumwollpfropfen heiß verſchließt, und ſonach zu den vorher erwärmten Löſungen nur filtrirte Luft treten läſt. Ueberſättigte Löſungen von Glaubersalz, Soda, Bittersalz und Alaun erhalten ſich unter Baumwolle ſehr lange Zeit und ſind eben ſo ſicher geſchützt, als wenn ſie ſorgfältig verkorkt wären. Mit Glaubersalz, mit Soda, mit Bittersalz ſcheiden ſich unter Baumwolle die verſchiedenen Hydrate und Modificationen aus, welche Loewel mit dieſen Salzen unter entſprechenden

Verhältnissen bei sorgfältigem Abschluss der Luft erhalten hat.

21) Das Phänomen der Uebersättigung scheint in gewissem Sinne ein allgemeines Phänomen. Auch bei solchen Salzen, welche unter gewöhnlichen Umständen keine übersättigten Lösungen geben, tritt es ein, wenn man nur die Temperaturen, bei welchen beobachtet wird, hinreichend zu modificiren im Stande ist. So hat z. B. das Kochsalz zwischen 0 und 100° nahe gleiche Auflöslichkeit im Wasser; innerhalb dieses Temperaturintervalls bietet es kein Uebersättigungsphänomen dar. Bei niederer Temperatur habe ich dasselbe jedoch wahrgenommen, wie folgt. Gesättigte Kochsalzlösung wurde in einem Reagensrohre zum Kochen erhitzt und mit Baumwolle lose verpfropft. Nach dem Abkühlen wurde sie in eine Frostmischung von Schnee und Kochsalz von -19° C. eine Zeit lang eingesenkt, dann rasch herausgenommen und die Baumwolle ausgezogen. Es bildeten sich beim Zutritt der frischen Luft augenblicklich Krystalle von Chlornatriumhydrat, welche sich rasch vermehrten, und so wie sie gebildet waren mit der zunehmenden Erwärmung der Flüssigkeit sogleich wieder verschwanden. Unter -10° bietet daher das Kochsalz das Phänomen der Uebersättigung in sehr auffallendem Grade dar. Nicht immer jedoch gelingt der Versuch in angegebener Weise, weil meistens das Wasser an der inneren Wand des Reagensrohres gefriert, ehe die Lösung hinreichend abgekühlt ist.

22) Ein interessanter Versuch ähnlicher Art, den ich noch in Gemeinschaft mit meinem Freunde von Dusch ausgeführt habe, gelingt mit gewöhnlichem Brunnenwasser. Brunnenwasser wird in einem Glaskolben gekocht und heiß mit Baumwolle lose verpfropft, dann bei einer Winterkälte von -6 bis -9° C. über Nacht ins Freie vor's Fenster gestellt. Nimmt man den Kolben ins warme Zimmer und

zieht sogleich die Baumwolle aus, so erstarrt in diesem Momente das Wasser theilweise zu Eis. Mit reinem destillirtem Wasser ist uns der Versuch nicht gelungen. Dieses krystallisirt bei der gleichen Temperatur auch unter Baumwolle.

23) Es ist bekannt, das übersättigte Lösungen sowohl als überschmolzene Körper, wie Schwefel, Phosphor u. s. w., nicht immer sogleich beim Zutritt frischer Luft, oft erst nach einiger Zeit, vorzugsweise aber dann sogleich krystallisiren, wenn sie mit irgend einem an der Luft gelegenen festen Körper berührt werden. Diese Versuche schienen dafür zu sprechen, das kleine in der Luft schwebende feste Körper es seien, welche den ersten Anlaß zur Krystallisation geben, und in der That ist schon dem von der Luft zugeführten *Staub* die ganze Wirkung zugeschrieben worden. — Eine übersättigte Lösung von 2 Theilen krystallisirter Soda auf einen Theil Wasser erhält sich lange unverändert unter Baumwolle und krystallisirt auch beim Oeffnen und selbst beim Schütteln in der Regel erst nach längerer Zeit, so das man Muse hat, verschiedene feste Körper auf ihr Vermögen, die Krystallisation einzuleiten, zu prüfen. Ich habe viele Versuche gemacht in der Hoffnung, irgend eine Klasse von Körpern zu finden, welchen dieses Vermögen vorzugsweise zukommt. Die verschiedensten Krystalle und amorphen Pulver, Säuren und Basen, Oxyde und Superoxyde, viele organische Körper aus der Reihe der Kohlehydrate und der Proteinstoffe, Blütenstaub, Schimmelsporen, verwesende und faulende Materien wurden geprüft; aber alle zeigten ein bestimmtes specifisches Vermögen, die Krystallisation einzuleiten, nicht; es war immer mehr oder weniger Zufall, ob ein Körnchen derselben den Anlaß gab, oder nicht; und die einzige Regel, welche sich deutlich herausstellte, war: das sie alle wirkungslos sind, wenn ihre Oberfläche nicht einige Zeit mit

frischer Luft in Berührung war, wenn ihre Oberfläche vorher erhitzt wurde, wenn sie lange in Wasser gelegen hatten, oder nur in abgesperrter Luft getrocknet waren, mit einziger Ausnahme des Krystalles der Substanz selbst, welche in Lösung war, also hier des Sodakrystalles. Dieser kann oberflächlich erhitzt und selbst oberflächlich geschmolzen sein, gleichwohl leitet er die Erstarrung regelmässig ein.

24) Obige Thatsachen bringen nun eine grosse Schwierigkeit für die theoretische Erklärung dieser Erscheinungen bei. Die frische Luft soll die krystallerregende Wirkung dadurch üben, dass sie kleine feste Körperchen zuführt; und alle festen Körper, die man prüft, mit einziger Ausnahme des ursprünglichen Krystalles selbst, haben diese Wirkung nur, wenn sie mit frischer Luft in Berührung waren. Es ist offenbar, dass man sich hier in einem Zirkel bewegt, wenn man nicht annehmen will, dass die Luft zu jeder der mannigfaltigen Krystallisationen, welche aus unzähligen übersättigten Lösungen herausfallen, irgend einen isomorphen kleinen Krystall herbeiführe, mit welchem die Substanz wie mit ihrem eigenen Krystalle zusammenwächst. Aber selbst wenn man diese unwahrscheinliche Annahme machen wollte, so müsste noch die weit unwahrscheinlichere weitere Annahme hinzukommen, dass alle diese mannigfaltigen in der Luft schwebenden Krystallisationen bei einer 100° noch nicht einmal erreichenden Temperatur vollständig zerstört werden. Ich sehe deshalb vorerst nicht ab, wie die krystallerregende Wirkung der frischen Luft auf kleine in ihr schwebende feste Körperchen sich soll zurückführen lassen. Sind aber zur Erklärung dieser bis jetzt geheimnissvollen Wirkung der Luft auf die Erscheinungen der Krystallisation unsere bisherigen Kenntnisse ungenügend, — sind es nicht miasmatische kleine Körper, welche sie veranlassen, so wird es sehr wahrscheinlich, dass auch die gährung- und fäulniserregende

Wirkung der frischen Luft nicht allein und ganz auf solche kleine Miasmen zurückzuführen ist; denn beide Wirkungen der frischen Luft haben so viel Uebereinstimmendes, die Bedingungen, durch welche beiderlei Wirkungen verhindert werden, sind so vollständig analog, daß man schwerlich umhin kann, sie einer gemeinschaftlichen, wenn auch bis jetzt noch völlig unbekanntem Ursache zuzuschreiben.

25) Wenn ich diese krystallerregende Wirkung Induction nennen darf, so sprechen die mir vorliegenden Thatsachen dafür, daß es schwächer und stärker inducirende Wirkungen giebt, und daß die schwächer inducirenden im Stande sind, die Krystallisation der löslicheren Hydrate hervorzurufen, während nur die stärker inducirende Wirkung die minder löslichen Hydrate zur Krystallisation bringt. Die minder lösliche Krystallisation ist diejenige, deren Cohäsion der Auflösung einen kräftigeren Widerstand entgegensetzt; sie erstmalig hervorzurufen, dazu scheint auch eine kräftigere Induction nöthig.

Aus concentrirteren Lösungen, in welchen die auflösende Kraft des Wassers der Krystallbildung einen geringeren Widerstand entgegensetzt, bilden sich auch in filtrirter Luft die nämlichen Krystallisationen, welche aus verdünnteren Lösungen nur an offener Luft herausfallen; und aus letzteren fallen sie auch in filtrirter Luft heraus bei solchen gewöhnlich niedrigeren Temperaturen, in welchen die auflösende Kraft des Wassers vermindert ist. Alle Erscheinungen sprechen dafür, daß die inducirende Wirkung unter Baumwolle nicht völlig aufgehoben, sondern nur beträchtlich geschwächt ist. Zur Bestätigung dieser Ansicht dient außerdem die nachfolgende Zusammenstellung von Thatsachen.

26) Aus übersättigten Glaubersalzlösungen krystallisirt bei schwächerer Induction in filtrirter Luft das löslichere

Hydrat $\text{NaO}, \text{SO}_3 + 7 \text{HO}$ (Loewel). An frischer Luft führt die stärkere Induction unmittelbar die Krystallisation des minder löslichen gewöhnlichen Salzes $\text{NaO}, \text{SO}_3 + 10 \text{HO}$ herbei. Aus übersättigten Lösungen von kohlensaurem Natron bilden sich bei schwächerer Induction in filtrirter Luft zweierlei Modificationen des Salzes $\text{NaO}, \text{CO}_2 + 7 \text{HO}$ (Loewel). Bei sehr niedriger Temperatur oder an offener Luft bei kräftigster Induction bildet sich das gewöhnliche Salz $\text{NaO}, \text{CO}_2 + 10 \text{HO}$ mit kleinster Löslichkeit.

Dafs auch die Modification a des Salzes $\text{NaO}, \text{CO}_2 + 7 \text{HO}$ (Loewel) einer Induction, eines ersten Anlasses zur Krystallisation bedarf, geht aus folgendem Versuche hervor. Hat man eine Reihe von Kolben mit übersättigten Lösungen von kohlensaurem Natron in solcher Concentration (etwa 2 Theile krystallisirtes kohlensaures Natron auf 1 Theil Wasser), dafs beim Oeffnen nicht sogleich Krystallisation eintritt, und Einen Kolben, in welchem die erwähnte Modification ausgeschieden ist, so kann man, wenn man vorsichtig öffnet und mit einem vorher erhitzten, also inactiv gemachten Glasstabe die Flüssigkeit, in welcher die Krystalle ausgeschieden sind, etwas aufrührt, mit diesem Glasstabe die Krystallisation der gleichen Modification in allen anderen Kolben hervorrufen. Es gelang mir einmal mit sechs Kolben hintereinander. Nicht regelmäfsig jedoch ist der Erfolg der gleiche, da häufig sogleich die Krystallisation des gewöhnlichen Salzes eintritt. Sehr oft bildet sich auch jene Modification a von $\text{NaO}, \text{CO}_2 + 7 \text{HO}$ statt des gewöhnlichen 10atomigen Salzes bei Berührung der geöffneten Lösung mit irgend einem an der Luft gelegenen festen Körper. Oft erst nach Stunden, ja Tagen, tritt dann die gewöhnliche Krystallisation ein.

27) Aus übersättigten Bittersalzlösungen wird das löslichere Hydrat $\text{MgO}, \text{SO}_3 + 6 \text{HO}$ (Loewel) nach längerer Zeit, oder bei niederer Temperatur, oder bei sehr starker Concentration der Lösungen u. s. w. auch in filtrirter Luft unter Baumwolle reducirt; dieses geht nicht selten in Folge weiterer Induction in die minder lösliche Modification b des Salzes $\text{MgO}, \text{SO}_3 + 7 \text{HO}$ (Loewel) auch in filtrirter Luft über. An frischer Luft, bei kräftigster Induction, entsteht endlich das gewöhnliche Salz $\text{MgO}, \text{SO}_3 + 7 \text{HO}$, welches die kleinste Löslichkeit hat.

Aus übersättigten Lösungen von Zinkvitriol krystallisirt, wie ich beobachtet habe, unter Baumwolle eine leichter lösliche Modification b des Salzes $\text{ZnO}, \text{SO}_3 + 7 \text{HO}$ heraus; beim Oeffnen oder bei längerer Berührung mit der stärker inducirenden frischen Luft, oder bei Berührung mit einem an der Luft gelegenen festen Körper scheidet sich sodann die minder lösliche Modification a des gewöhnlichen Zinkvitriols $\text{ZnO}, \text{SO}_3 + 7 \text{HO}$ aus der Flüssigkeit aus, und die früher gebildete Modification b setzt sich in diese um. Drei wiederholte Analysen haben den Wassergehalt der in filtrirter Luft sich ausscheidenden Krystalle übereinstimmend zu 7,07, zu 6,99 und zu 6,96 Atomen ergeben.

28) Die in filtrirter Luft gemachten Beobachtungen über Gährung und Fäulnis gehen den Krystallisationserscheinungen offenbar ganz parallel. Der Zerstörung durch Fäulnis minder leicht unterliegende Körper, welche der Zersetzung einen größeren Widerstand entgegensetzen, erhalten sich in filtrirter Luft Jahre lang unverändert. Bei den leichter zerstörbaren, wie bei Milch und Eigelb, wird die Zersetzung in der Regel auch durch die schwächere Induction in filtrirter Luft eingeleitet. Bei Fleisch und Fleischbrühe leitet die schwächere Induction in filtrirter Luft in der Regel eine besondere Art

von Gährung ein, welche an der stärker inducirenden frischen Luft der gewöhnlichen Fäulnis Platz macht. Die mir vorliegenden Beobachtungen über Gährung und Fäulnis sprechen daher eben so wie die Krystallisationserscheinungen dafür, daß die inducirende Wirkung in filtrirter Luft nicht völlig aufgehoben, sondern nur beträchtlich abgeschwächt sei.

29) Welcher Substanz oder Eigenschaft diese inducirende Kraft der Luft zuzuschreiben sei, darüber enthalte ich mich vorerst jeder Meinung. Eine nähere Einsicht in diese Vorgänge würde unsere Erkenntnis jedoch auch auf anderen Gebieten von höchster practischer Wichtigkeit nicht unwesentlich fördern. Auch auf die Entwicklung und Gesundheit des Menschen hat die frische Luft eine *positive*, theoretisch noch nicht begriffene, anregende Wirkung. Der Aufenthalt in eingeschlossener Luft ist nicht allein durch einen Ueberschufs von Kohlensäure oder durch die Beimengung anderer schädlicher Gase von Nachtheil; seine verderblichen Folgen sind unzweifelhaft auch der Entbehrung einer für die Gesundheit nothwendigen anregenden Wirkung zuzuschreiben, welche die frische freie Luft in kräftigster Weise, die eingeschlossene oder abgesperrte Luft jedoch nur in sehr abgeschwächtem Grade auszuüben scheint.

Ich spreche schliesslich meinem Assistenten, Herrn Cherdron, für seine unermüdete Unterstützung bei den mitgetheilten Versuchen meinen freundlichsten Dank aus.

Mannheim, den 3. September 1858.

Ueber das Württembergische Kriegspulver;

von Dr. *J. Linck.*

Bei der nachfolgenden, in Professor Bunsen's Laboratorium ausgeführten Untersuchung, welche, abgesehen von einem neuen Verfahren zur Analyse von Schießpulver, nach der in Poggendorff's Annalen Bd. CII, Seite 325 bis 343 angegebenen Methode angestellt ist, wurde Württembergisches Musketenpulver benutzt. Dasselbe wird aus einem Gemische von 75 Theilen Salpeter, 11,5 Theilen Schwefel und 13,5 Theilen Kohle bereitet. Da indessen diese Materialien in einem von dem Wassergehalte des fertigen Pulvers abweichenden Feuchtigkeitsgrade abgewogen werden und außerdem bei der Fabrikation leicht Verluste stattfinden können, die das Verhältniß der Gemengtheile stören, so war zunächst eine genaue Analyse des Pulvers unerläßlich. Ich habe mich dazu folgenden Verfahrens bedient, welches mir vor den bisherigen Methoden den Vorzug größerer Schärfe und Einfachheit zu haben scheint, und durch welches namentlich der Wassergehalt, den ich bei der Zersetzung des Pulvers berücksichtigt habe, einer sehr genauen Bestimmung fähig ist.

Zum Extrahiren und Trocknen des Pulvers wurde eine 0,9 Cm. im Lichten weite, 14 Cm. lange, im Drittel ihrer Länge zu einer 0,2 Cm. weiten Spitze ausgezogene Glasröhre benutzt, die, wo der weite Theil in den ausgezogenen überging, mit einem 1,5 Cm. hohen, ausgeglühten, locker eingestampften Asbestpfropf versehen war. Um zunächst das hygroskopische Wasser zu bestimmen, wurde die so hergestellte Röhre zuerst leer, dann mit dem zu untersuchenden Pulver gefüllt gewogen, und, nachdem vermittelt einer Aspiratorvorrichtung bei gewöhnlicher Temperatur ein vollkommen

trockener Luftstrom, bis keine Gewichtsabnahme mehr stattfand, hindurchgesogen war, zum dritten Mal gewogen. Die beiden ersten Wägungen gaben das Gewicht des angewandten Pulvers, die beiden letzten den unter angegebenen Umständen wegführbaren Wassergehalt desselben. Ich habe es vermieden, das Austrocknen bei einer höheren Temperatur zu bewerkstelligen, weil sonst sogar schon unter der Temperatur des kochenden Wassers durch Verdampfung erhebliche Schwefelmengen verloren gehen und die Bestimmung des Wassers ungenau machen.

4,4668 Grm. Pulver verloren auf diese Weise nach zehn Stunden, wo kein Gewichtsverlust mehr eintrat, 0,0230 Grm. oder 0,52 pC. Wasser.

Zerreibt man das Pulver, so zieht es eine zwar unerhebliche, aber noch immer nachweisbare Menge Feuchtigkeit an, wie ein anderer Versuch mit 2,9524 Grm. zerriebenem Pulver zeigte, welches 0,0188 Grm. oder 0,63 pC. Wasser unter denselben Umständen verlor. In den zur weiteren Analyse benutzten 2,9524 Grm. Substanz wurden daher 0,52 pC. dem ursprünglichen Pulver wesentliches, durch trockene Luft bei gewöhnlicher Temperatur wegführbares Wasser angenommen und die gefundenen Mengen der übrigen Gemengtheile auf 2,9493 Grm. ursprüngliches Pulver bezogen.

Die übrigen Gemengtheile der angewandten 2,9524 Grm. zerriebenen Pulvers bestimmte ich auf folgende Weise: Ich steckte die, die getrocknete Substanz enthaltende Röhre a (Fig. 1 auf Tafel I) mittelst des Korkes b auf das gewogene Kölbchen c und übergoss die Substanz mit sorgfältig rectificirtem Schwefelkohlenstoff, der rasch und ohne die geringste Trübung durch die Spitze der Röhre a in das Kölbchen c filtrirte. Sobald durch Wiederholung dieses Auswaschens das Kölbchen zu ein Drittel mit etwa 8 CC. Flüssigkeit angefüllt war, wurde dasselbe in einem 70 bis 80° warmen

Wasserbade erhitzt, wobei der Schwefelkohlenstoff in die trockene Vorlage d abdestillirte. Das Destillat diente zur Wiederholung derselben Operation, bis nach etwa sechsmaligem Aufgießen von 8 CC. aller extrahirbare Schwefel aus dem Pulver entfernt war. Der in dem Kölbchen c befindliche Schwefel wurde in einem Thermostaten bis eben zum Schmelzen erhitzt und gewogen. Sein Gewicht betrug 0,3639 Grm. oder 12,34 pC. In einem Kohlensäurestrom verflüchtigt hinterließ derselbe eine kohlige Materie, welche nur 0,0005 Grm. wog und deshalb bei der Analyse vernachlässigt werden konnte.

Um zu sehen, ob das Pulver noch unextrahirbaren Schwefel enthielt, wurde die Röhre a, worin die Masse mit Schwefelkohlenstoff behandelt worden war, mit einer Aspiratorvorrichtung verbunden und so lange bei 100° trockene Luft durchgeleitet, bis dieselbe nicht mehr an Gewicht abnahm. Eine abermalige Wägung der Röhre ergab nun für die extrahirte Masse ein Gewicht von 2,5673 Grm. Hiervon gaben 0,6523 Grm. nach der Oxydation mit Königswasser 0,0062 Grm. schwefelsauren Baryt, was 0,0033 Grm. ungewaschenem Schwefel auf die ganze Masse, oder einem Procentbetrag desselben von 0,11 entspricht.

Um jeden Zweifel über die Schärfe dieser Schwefelbestimmungen zu beseitigen, wurde von demselben zerriebenen Pulver wie oben 1,6800 Grm. wiederholt mit rauchender Salpetersäure, dann zur Zerstörung der freien Salpetersäure mit Salzsäure niedergedampft und das Filtrat der so behandelten Masse mit Chlorbaryum versetzt. Der gefällte schwefelsaure Baryt wog 1,5186 Grm. und entspricht 0,2086 Grm. oder 12,43 pC. Schwefel im ursprünglichen Pulver. Nach den vorhergehenden Bestimmungen sollte der Schwefelgehalt 12,45 pC. betragen. Bringt man von den 2,9524 Grm. zerriebenen Pulvers die extrahirten 0,3639 Grm. Schwefel und

die weggeführten 0,0188 Grm. Wasser in Abzug, so findet man 2,5697 Grm. als das Gewicht der trockenen, mit Schwefelkohlenstoff ausgezogenen Masse, also 0,0024 Grm. mehr als oben gefunden wurde. Dieser Ueberschufs entspricht dem Wasserverlust, welchen das bei gewöhnlicher Temperatur getrocknete Pulver bei der Erhitzung auf 100° erleidet und muß deshalb dem obigen hygroscopischen Wassergehalt zugefügt werden. Der Procentbetrag dieses zweiten Theils des hygroscopischen Wassergehaltes ist 0,08. Die rückständigen noch in der Röhre befindlichen, 1,9150 Grm. Masse wurden auf folgende Weise zur Bestimmung des Salpetergehaltes benutzt.

Nachdem das Rohr a (Fig. 2) nebst dem Gefäß d vermittelt der Caoutchoucverbindung e luftdicht auf eine Luftpumpenglocke b, unter der sich das Kölbchen c befand, aufgesteckt war, wurde die im Rohr a befindliche Masse mit kaltem Wasser übergossen und dasselbe durch äußerst langsames Auspumpen der Glocke a tropfenweise in das Kölbchen c geprefst. Diese Operation wurde, um das Auskrystallisiren von Salpeter an der Spitze der Röhre a zu vermeiden, mit allmählig immer wärmerem bis zu möglichst heißem Wasser wiederholt, wobei das mit warmem Wasser gefüllte Gefäß d vor Abkühlung schützte. Ein besonderer Versuch zeigte, daß man auf diese Weise mit der ungewöhnlich geringen Wassermenge von 18 bis 24 Grm. fast 2 Grm. Pulver vollständig bis zur Entfernung der letzten Spur des Salpeters auswaschen kann, was von großem Werth ist, da bei Anwendung großer Wassermassen erhebliche Fehler verursachende Mengen organischer Materie mit dem Salpeter extrahirt werden.

Die Salpeterlösung, in einem Platintiegel eingedampft, hinterließ nach längerem Erhitzen im Thermostaten bei 120°

1,6434 Grm. wasserfreien Salpeter, welche 74,70 pC. des ursprünglichen Pulvers entsprechen.

Nachdem der Asbestpfropf von dem verengten Theile der Röhre aus, um ihn aufzulockern, mittelst eines kleinen Drahtes ein wenig emporgeschoben war, konnte der Inhalt der Röhre wiederum mit Hilfe einer Aspiratorvorrichtung durch einen trockenen Luftstrom bei 100° getrocknet werden. Er wog, als keine Gewichtsabnahme mehr stattfand, 0,2729 Grm. Dieses Gewicht müßte dem Gewichte des Gemisches von Salpeter und Kohle weniger dem des gefundenen Salpeters, nämlich 0,2716 Grm., gleich sein. Die Differenz von 0,0013 Grm. hat ihren Grund unstreitig in dem Umstande, daß die ausgewaschene Kohle mechanisch beigemengtes Wasser hartnäckiger zurückhält, als die noch mit Salpeter gemischte. Obige 0,0013 Grm. wurden daher als Wasser betrachtet und von dem bei der späteren Verbrennung der Kohle erhaltenen Wasser abgezogen.

Die in der Röhre befindliche Kohle konnte nun ohne Weiteres zur Analyse verwendet werden.

Ich mischte sie unmittelbar in der Röhre ihres Schwefelgehaltes wegen mit etwas chromsaurem Bleioxyd, schnitt die ausgezogene Spitze derselben ab, verschob und mischte den Asbestpfropf mit dem Inhalt so lange, bis ein Luftstrom frei über die Masse wegstreichen konnte, schob das Ganze in eine mit oxydirten Kupferspännen auf gehörige Weise angefüllte Verbrennungsröhre und vollführte die Verbrennung mit Sauerstoff unter Beobachtung aller nöthigen Vorsichtsmaßregeln. Die Analyse gab 0,7298 Grm. Kohlensäure und 0,0837 Grm. Wasser. Dies entspricht 9,05 pC. Kohlenstoff, 0,41 pC. Wasserstoff und 2,78 pC. Sauerstoff auf 12,24 pC. Kohle.

Nach allen diesen Versuchen bestand das Pulver aus :

Salpeter		74,70
Schwefel	{ ausgewaschen	12,34
	{ ungewaschen	0,11
Kohle	{ Kohlenstoff	9,05
	{ Wasserstoff	0,41
	{ Sauerstoff	2,78
Wasser	{ bei 20° bestimmt	0,52
	{ bei 100° bestimmt	0,08
		99,99.

Zur Controle wurden noch folgende Versuche angestellt :

	I. Grm.	II. Grm.	III. Grm.
1) Zerriebenes Pulver	2,6584	2,5878	2,2262
2) Wasserverlust bei 20°	0,0129	0,0150	0,0245
3) Gewicht des extrahirten Schwefels	0,3302	0,3216	0,2733
4) Gewicht der trockenen, mit CS ₂ ausgezogenen Masse	2,3121 *)	2,2512 **)	1,9284 **)
5) Von dieser Masse gaben schwefelsauren Baryt	0,4201 0,0023	2,2512 0,0103	1,9284 0,0121
6) Von derselben Masse gaben ferner	1,8920	—	—
Salpeter	1,6270	—	—
bei 100° getrocknete Kohle	0,2666	—	—

Man hat daher für das zerriebene Pulver :

Salpeter	74,61	—	—
Schwefel	{ ausgewaschen	12,42	12,42
	{ ungewaschen	0,06	0,05
Kohle	12,30	—	—
Wasser	{ bei 20° bestimmt	0,59	0,57
	{ bei 100° bestimmt	0,11	—

*) Bei 100° getrocknet.

**) Aus der Differenz von I einerseits und II und III andererseits berechnet.

***) Das bei III benutzte zerriebene Pulver hatte ich mit Absicht einige Zeit der Luft ausgesetzt.

oder, wenn man die Versuche auf einen bei 20° wegführbaren Wassergehalt von 0,52 pC. bezieht, für das ursprüngliche Pulver :

	I. Grm.	II. Grm.	III. Grm.
Salpeter	74,66	—	—
Schwefel	12,49	12,48	12,41
Kohle	12,31	—	—
Wasser	bei 20° bestimmt	0,52	0,52
	bei 100° bestimmt	0,11	—

Ich gehe nun zur Bestimmung der Zersetzungsproducte über, welche das bei Luftausschluss verbrennende Pulver liefert. Hierbei kann ich mich auf die einfache Mittheilung der Versuche beschränken, da ich mich zur Darstellung und Untersuchung jener Zersetzungsproducte ganz der von Bunsen und Schischkoff in Poggendorff's Annalen Bd. CII mitgetheilten Methode bediente.

A. Analyse der festen Verbrennungsproducte.

Die festen Verbrennungsproducte von etwa 69 Grm. Pulver wurden in Wasser gelöst und mit so viel Wasser verdünnt, daß die gesammte Flüssigkeit genau 28 kleine Maßcylinder betrug.

1) Kohle und Schwefel (mechanisch beigemischt).

Die gesammte 28 Maßcylinder betragende Flüssigkeit gab 1,3728 Grm. eines Gemenges von Kohle, Schwefel und fremden Beimengungen. 0,3790 Grm. desselben lieferten 0,3845 Grm. schwefelsauren Baryt, welcher 0,1934 Grm. Schwefel in der ganzen Masse entspricht. Aus 0,3430 Grm. des Gemenges wurden 0,0060 Grm. unverbrennlichen Rückstandes erhalten, welche auf die ganze Flüssigkeit berechnet 0,0240 Grm. entsprechen.

Es kommen daher auf einen Maßcylinder

Kohle 0,04126

Schwefel 0,00691

Rückstand 0,00085.

Der Rückstand bestand aus feinen Glassplittern und blieb als nicht dem ursprünglichen Pulver angehörend unberücksichtigt.

2) Durch Kupferoxyd ausziehbarer Schwefel.

14 Maßcylinder obiger, durch Versuch 1 von Kohle und mechanisch beigemengtem Schwefel befreiter Flüssigkeit wurden mit Kupferoxyd behandelt. Dasselbe gab nach der Behandlung mit Königswasser 8,8124 Grm. schwefelsauren Baryt. Auf einen Maßcylinder kamen demnach 0,08684 Grm. Schwefel.

3) Schwefelsaures Kali. Ein Maßcylinder Lösung gab 0,8691 Grm. schwefelsauren Baryt, enthielt also 0,65052 Grm. schwefelsaures Kali, worin 0,35211 Grm. Kali und 0,11878 Grm. Schwefel.

4) Unterschwefligsaures Kali. Ein Maßcylinder mit Wasser, Stärke und Essigsäure versetzt, erforderte bis zur eintretenden Bläuung 63,5 Bürettengrade einer Jodlösung, die 0,0008681 Grm. Jod in einem Bürettengrade enthielt. Demnach betrug die Menge des unterschwefligsauren Salzes 0,08418 Grm., worin 0,04177 Grm. Kali und 0,02842 Grm. Schwefel.

5) Schwefelcyankalium. Ein Maßcylinder Lösung brachte dieselbe Intensität der Färbung einer Eisenchloridlösung hervor, wie 44,7 Bürettengrade einer Schwefelcyankaliumlösung, welche 0,0005852 Grm. des Salzes in einem Bürettengrad enthielt. Der Gehalt an Schwefelcyankalium betrug also 0,02615 Grm., was 0,01270 Grm. Kali und 0,00861 Grm. Schwefel entspricht.

Zur Controle der für vorstehende drei Schwefelverbindungen gefundenen Werthe wurde ein Maßcylinder der Lö-

sung durch mehrmaliges Eindampfen mit Königswasser oxydirt und mit Chlorbaryum versetzt. Der gefällte schwefelsaure Baryt wog 1,1384 Grm., zeigte also 0,1570 Grm. Schwefel an, während die Versuche 3, 4 und 5 0,1558 Grm. fordern.

6) Kohlensaures Ammoniak. Es wurden 2 Mafscylinder Lösung mit Kalilauge in 2 Mafscylinder Salzsäurelösung destillirt. Das Destillat erforderte noch 22,6 Bürettengrade Ammoniaklösung.

1 Bürettengrad Salzsäurelösung enthielt 0,002505 Grm. wasserfreie Säure; 1 Mafscylinder = 40,07 Bürettengraden Salzsäurelösung erforderte zur Neutralisation 32,4 Bürettengrade Ammoniaklösung.

Die in 1 Mafscylinder Salzlösung enthaltene Menge $\frac{2}{3}$ -kohlensauren Ammoniaks betrug demnach 0,04591 Grm., wovon 0,02568 Grm. Kohlensäure.

7) Salpeter. Die Flüssigkeit, aus der das Ammoniak abdestillirt war, lieferte mit Zink und Schwefelsäure behandelt bei der abermaligen Destillation mit Kalilauge eine Ammoniakmenge, die 4,4 Bürettengraden obiger Ammoniaklösung entsprach.

Ein Mafscylinder Salzlösung enthielt folglich 0,02709 Grm. Salpeter, worin 0,01263 Grm. Kali.

8) Kohlensaures Kali. Manganchlorür verursachte in einem Mafscylinder Lösung einen Niederschlag, der 0,1356 Grm. Kohlensäure lieferte. Dieselbe entspricht nach Abzug der Kohlensäure des kohlensauren Ammoniaks 0,34593 Grm. kohlensaurem Kali und 0,23595 Grm. Kali.

9) Aetzkali. Obiger Niederschlag von Manganoxydulhydrat und kohlensaurem Manganoxydul gab 0,2958 Grm. Manganoxyduloxyd, welches 0,36485 Grm. Kali entspricht. Hiervon waren nach 8) 0,23595 Grm. in kohlensaurem, folglich 0,12890 Grm. in ätzendem Zustande vorhanden.

Dividirt man letztere Zahl durch das Atomgewicht des Kali's und die durch Versuch 2) gefundene Schwefelmenge 0,08684 durch das Atomgewicht des Schwefels, so erhält man die Zahlen 0,00273 und 0,00542, welche so genau dem Verhältniß von 1 Atom Kalium zu 2 Atomen Schwefel entsprechen, daß die ursprüngliche Existenz der Verbindung KS_2 , in welcher das Kalium alles Aetzkali's mit dem durch Kupferoxyd gefällten Schwefel vereinigt ist, keinem Zweifel unterliegt. Die Verbrennungsproducte zeigten daher keinen Aetzkaligehalt. Jene Verbindung KS_2 betrug auf einen Maßcylinder 0,21574 Grm.

Nach Vorstehendem kommen folgende Mengen der festen Verbrennungsproducte auf einen Maßcylinder :

	Grm.		Grm.
Schwefelsaures Kali	0,65052, entsprechend	0,35211	Kali
Kohlensaures Kali	0,34593	0,23595	„
Zweifach-Schwefelkalium	0,21574	0,12890	„
Unterschwefligsaures Kali	0,08418	0,04177	„
Rhodankalium	0,02615	0,01270	„
Salpeter	0,02709	0,01263	„
Kohle	0,04126	<u>0,78406.</u>	
Schwefel	0,00691		
$\frac{2}{3}$ kohlensaures Ammoniak	0,04591		
	<hr/>		
	1,44369.		

Ein Maßcylinder gab 1,4848 Grm. schwefelsaures Kali, entsprechend 0,8037 Grm. Kali, also 0,0197 Grm. mehr als in der vorstehenden Analyse, welche Abweichung bei der großen Zahl der Versuche und von einander abhängiger Bestimmungen nicht auffallen kann.

Die Versuche führen daher auf folgende Zusammensetzung der festen Verbrennungsproducte :

Schwefelsaures Kali . . .	45,08
Kohlensaures Kali . . .	23,96
Zweifach-Schwefelkalium	14,94
Unterschwefligsaures Kali	5,83
Rhodankalium	1,81
Salpeter	1,87
Kohle	2,85
Schwefel	0,48
$\frac{2}{3}$ kohlensaures Ammoniak	3,18
	100,00.

B. Analyse der gasförmigen Zersetzungsproducte.

Absorptionsanalyse.

	Vol.	Druck	Temp.	Vol. bei 0° u. 1 M. Druck
Anfängliches Volum	145,37	0,6972	21,7°	93,892
Nach Absorption von CO ₂ und HS	65,15	0,6328	21,7	38,193
Nach Absorption des O	65,15	0,6298	20,6	38,154

Schwefelwasserstoffbestimmung.

22,1 Theilstriche des Absorptionsrohrs entsprechen 7,12 CC. 1 Bürettengrad Jodlösung enthielt 0,0008681 Grm. Jod. Der durch die Kalikugel absorbirte Schwefelwasserstoff entsprach 37,5 Bürettengraden Jodlösung.

Hiernach enthielten die angewandten 93,89 Theilstriche Gas 6,740 Theilstriche Schwefelwasserstoff.

Verbrennungsanalyse des übergefüllten Gases.

	Vol.	Druck	Temp.	Vol. bei 0° u. 1 M. Druck
Anfängliches Volum	144,04	0,2865	20,8°	38,352
Nach Zulassung von Luft	282,53	0,4227	21,8	110,595
Nach der Explosion	275,48	0,4163	21,7	106,243
Nach Absorption der CO ₂	260,14	0,4196	18,7	102,160.

Die Zusammensetzung ist daher folgende :

Kohlensäure	52,14
Stickstoff	34,68
Schwefelwasserstoff	7,18
Kohlenoxyd	4,33
Wasserstoff	1,63
Sauerstoff	0,04
	<hr/>
	100,00.

Stellen wir die Analysen des Schiefspulvers und seiner Zersetzungsproducte zusammen, so finden wir, daß 1 Grm. Pulver so viel Kalium enthält, als 0,6415 Grm. feste Verbrennungsproducte, und so viel Stickstoff, als 0,6415 Grm. feste und 0,3551 Grm. gasförmige Zersetzungsproducte zusammengenommen. Das Zersetzungsschema gestaltet sich demnach wie folgt :

1 Grm. Pulver	{ Salpeter. 0,7470 Schwefel 0,1245 Kohle } C 0,0905 } H 0,0041 } O 0,0278 Wasser 0,0060	gicht verbrannt	{ Rückstand 0,6415 Grm. Gase 0,3551 <hr/> 0,9966	{ KO, SO ₃ 0,2891 Grm. KO, CO ₂ 0,1537 KS ₂ 0,0959 KO, S ₂ O ₂ 0,0374 KCyS ₂ 0,0116 KO, NO ₅ 0,0120 Kohle 0,0183 S 0,0031 2NH ₄ O, 3CO ₂ 0,0204	
				{ CO ₂ 0,2239 = 113,86 Grm. N 0,0952 = 75,72 CC. HS 0,0238 = 15,67 CO 0,0118 = 9,45 H 0,0003 = 3,56 O 0,0001 = 0,09 <hr/> 218,35	

Von den im unverbrannten Pulver vorhandenen Elementen
 $K = 0,2893$; $N = 0,1033$; $S = 0,1245$; $C = 0,0905$;
 $O = 0,3873$; $H = 0,0048$
 hätten sich demnach in den Verbrennungsproducten gefunden
 $K = 0,2893$; $N = 0,1033$; $S = 0,1335$; $C = 0,0976$;
 $O = 0,3698$; $H = 0,0032$.

Man sieht, daß die Differenz zwischen den sich controlirenden Werthen nicht unerheblich ist. Erwägt man indessen, daß bei der Bereitung der Verbrennungsproducte ein Verlust an Pulverrauch und somit an kohlen-saurem Ammoniak unvermeidlich ist, daß kleine Irrthümer in der Bestimmung des Stickstoffgehalts der Gase auf die ganze Rechnung schon von erheblichem Einfluß sein müssen, und daß es nicht möglich ist, eine Gasprobe von der gesammten, bei der Bildung der festen Verbrennungsproducte erzeugten Gasmasse anzuwenden, so wird man diese Differenz nicht befremdend finden können.

Zur Nachweisung der Harnsäure ; von *Hugo Schiff*.

Die einzige Reaction, deren man sich früher zur Nachweisung der Harnsäure bediente, war das Eindampfen des Rückstands harnsäurehaltiger Lösungen mit Salpetersäure und Ammoniak, wo alsdann ein rother, auf Zusatz eines fixen Alkali's violett werdender Rückstand bleibt. Diese s. g. Murexidreaction kann indessen jetzt nicht mehr als charakteristisch für die Harnsäure gelten, da, wie Scherer (Würzburger Verhandlungen VII, 262) gezeigt hat, auch noch andere im Thierkörper vorkommende Stoffe, so das Tyrosin, Globulin und Xanthoglobulin (ein neuer, von Scherer in der Leber aufgefundener Stoff) durch diese Reaction erkannt werden können. Auch habe ich bereits früher (diese Annalen CIV, 332) mitgetheilt, daß das Cholestearin auf gleiche Weise behandelt ebenfalls einen rothen Rückstand hinterläßt, und endlich ist es schon seit längerer Zeit bekannt, daß auch Eiweißkörper diese Reaction veranlassen können. — Unter diesen Umständen muß es von

Wichtigkeit sein, die Harnsäure auf eine leichte Weise von anderen Stoffen unterscheiden zu können.

Es ist bekannt, dass die Harnsäure die alkalische Kupfer-tartratlösung beim Kochen zu reduciren vermag, und in dieser Beziehung kann ich hier noch mittheilen, dass die Menge zu Oxydul reducirten Kupferoxyds keineswegs der Menge der angewandten Harnsäure proportional ist. Versuche, welche ich in der Absicht anstellte, die alkalische Kupfer-tartratlösung zur quantitativen Bestimmung der Harnsäure zu gebrauchen, zeigten, dass ein Theil des Oxyds im Anfang zu Oxydul reducirt wird, und dass dann die Reaction selbst bei weiterem Kochen mit überschüssiger Harnsäure nicht fortschreitet.

Die Harnsäure wirkt aber auch auf andere Metallsalze in alkalischer Lösung reducirend, und dies ganz besonders bei Silbersalzen. Frisch gefälltes Silbercarbonat (eine mit einem Ueberschuss von reinem Natriumcarbonat versetzte Lösung von Silbernitrat) wird, in entsprechender Menge angewandt, schon durch sehr geringe Mengen von Harnsäure grau gefärbt. Größere Harnsäuremengen, etwa 0,005 Grm. auf 10 bis 15 CC. einer dünnen Suspension von Silbercarbonat, bringen sogleich schwarze Färbung durch Reduction des Silbers hervor. Ein Tropfen einer warm bereiteten wässrigen Harnsäurelösung giebt mit etwa 1 CC. der Suspension fast sogleich graue Färbung. Da nun eine solche Harnsäurelösung etwa $\frac{1}{1900}$ Säure enthält und ein Tropfen meiner Burette etwa $\frac{1}{25}$ CC. ist, so ist die zur Reaction angewandte Harnsäuremenge = $\frac{1}{47500}$ Grm.

Lässt man diese Harnsäurelösung aber auf gewöhnliche Temperatur abkühlen und den Ueberschuss auskrystallisiren, so dass sie jetzt noch etwa $\frac{1}{14500}$ und in einem Tropfen etwa $\frac{1}{362500}$ Grm. Säure enthält, so kann die Reaction auf die weiter unten anzugebende Verfahrungsweise immer

noch zum Vorschein gebracht werden. Es ist indessen zu beachten, daß Salzsäure- und Phosphorsäureverbindungen die Reaction beeinträchtigen, da das Chlorid und Phosphat des Silbers, welches sich in diesen Fällen bildet, bei weitem nicht so leicht reducirbar ist, als das Carbonat. Will man daher eine thierische Flüssigkeit, welche wohl stets Salze dieser Säuren enthält, mittelst dieser Reaction auf Harnsäure prüfen, so setzt man einen kleinen Ueberschuss von Silbernitrat zu, filtrirt geschwind ab, und versetzt das Filtrat mit einigen Tropfen Sodalösung, wo dann das Carbonat sogleich reducirt wird. Man muß darauf achten, nicht zuviel Carbonat auszufällen, da hierdurch sonst die graue Farbe des bereits reducirten Salzes verdeckt wird. Den höchsten Grad der Empfindlichkeit zeigt die Reaction indessen, wenn man auf folgende Weise verfährt. Man fällt nämlich die Harnsäure aus ihrer Lösung, welche nöthigenfalls vorher eingedampft worden, durch eine stärkere Säure aus. Bei der geringen Löslichkeit der Harnsäure wird man selbst aus Lösungen von sehr kleinem Gehalt noch einige Krystalle erhalten können, und die geringste kaum sichtbare Spur reicht zur Reaction aus. Man löst dieselbe nämlich in einem Tropfen einer reinen Potasche- oder Sodalösung und tupft diese Lösung mittelst eines Glasstabes auf ein weißes Filtrirpapier, auf welchem man vorher einen Tropfen Silbernitratlösung sich hat ausbreiten lassen. Enthält die Flüssigkeit $\frac{1}{1000}$ Harnsäure (Gehalt des Harns), so erhält man auf diese Weise noch einen dunkelbraunen Fleck; aber eine kalte wässerige Lösung reiner Harnsäure giebt auch noch einen gelben Fleck, und ich konnte einen solchen noch mit einem Tropfen einer Lösung erhalten, welche $\frac{1}{20000}$ Harnsäure enthielt; ein solcher Tropfen entspricht aber $\frac{1}{500000}$ Grm. Harnsäure. Es ist wohl zu bemerken, daß der Fleck *sogleich und ohne Erwärmung* entsteht; nur bei den äußerst verdünnten Lösungen kann es einige Secunden anstehen, bis man die Umrisse

des blafsgelben Flecks genau erkennt. Die Reaction ist mit Harnsäure verschiedenen Ursprungs sehr häufig und bei den verschiedensten Concentrationsgraden wiederholt worden und gab immer übereinstimmende Resultate. Alkalische Lösungen von Gallenbestandtheilen, Albuminaten, Hippursäure, Harnstoff, Benzoësäure, Leucin und Oxalsäure bringen die momentane Reduction nicht hervor. Auch Ameisensäure wirkt in sehr verdünnten alkalischen Lösungen nicht oder nur sehr langsam reducirend. — Von einer großen Anzahl von Substanzen, deren Verhalten *in der Kälte* untersucht wurde, fand ich nur zwei, welche selbst noch bei starker Verdünnung in alkalischer Lösung das Silberpapier bräunen, und nur bei der einen beruht diefs auf einer Reduction. Diese Verbindung ist die Gerbsäure. Wenn man nun schon bei Untersuchung thierischer Flüssigkeiten auf Harnsäure nicht auf Gerbsäure Rücksicht zu nehmen braucht, so kann diefs doch in einzelnen Fällen vorkommen. Es genügt dann eine zweite Prüfung, indem man ein mit Eisenchlorid getränktes Papier betupft; es entsteht in diesem Falle mit Gerbsäure, nicht aber mit Harnsäure ein schwarzer Fleck. Die zweite Substanz, auf welche man schon eher Rücksicht zu nehmen hat, ist der Schwefelwasserstoff, welcher hier durch Erzeugung von Schwefelsilber wirkt. Wo man denselben vermuthet ist es indessen leicht, ihn vor Zusatz der Silberlösung durch Aufkochen zu entfernen. Bedient man sich des durch Säuren gefällten Krystallpulvers zur Reaction, so hat man auf Schwefelwasserstoff gar nicht weiter zu achten.

Wie bereits erwähnt ist es für die Reaction charakteristisch, dafs sie schon in der Kälte eintritt. In der Wärme wirken eine gröfsere Anzahl organischer Verbindungen sogleich reducirend auf die Silbersalze, und besonders leicht wird das Silbercarbonat durch eine Lösung von Traubenzucker in Soda reducirt. Schon seit vielen Jahren stellte

ich mir reines Silber zum Auflösen dadurch dar, daß ich es wo möglich als Carbonat fällte und durch eine alkalische Zuckerlösung reducirte. Man hat früher das Chlorid hierfür in Vorschlag gebracht; das Carbonat ist indessen bei weitem leichter und vollständiger reducierbar und es möchte diese Methode daher empfehlenswerth sein. Eine alkalische Suspension von frisch gefälltem Silbercarbonat wird bei etwa 66 bis 70° noch durch die geringsten Mengen Traubenzucker reducirt. Man sieht indessen leicht ein, daß dieses Verhalten nicht als Reaction auf Zucker dienen kann; höchstens kann dieses Verhalten als verificirende Reaction benutzt werden.

Tyrosin, Hypoxanthin, Guanin und Xanthoglobulin standen mir nicht zu Gebote, und ich möchte schliesslich andere Chemiker ersuchen, deren Verhalten gegen Silbersolution in alkalischer Lösung zu prüfen.

Bern, Anfangs October 1858.

N a c h t r a g.

In dem mir erst jetzt zu Gesicht kommenden dritten Heft des zweiten Bandes der dritten Reihe von Henle und Pfeuffer's Zeitschrift für rationelle Medicin befindet sich eine Abhandlung von Babo und Meissner über die Reduction der alkalischen Kupfertartratlösung durch die Harnsäure, in welcher die genannten Forscher ebenfalls zu dem Resultate gelangen, daß man beim Kochen einer mehr als etwa 2 pM. enthaltenden Harnsäurelösung unter Zusatz der Kupferlösung, nicht immer gleiche Mengen der letzteren zur Reduction bedürfe. Die oben von mir erwähnten Versuche waren mit einer 5 pM. haltenden Harnsäurelösung angestellt. Bei etwa 20 Titirungen, welche nach einander auf die Weise vorgenommen wurden, daß ich die Kupferlösung in die fast

kochende Harnsäurelösung tropfenweise einfallen liess, erhielt ich die verschiedensten Resultate.

Babo und Meissner geben an, dass man übereinstimmende Resultate erhalte, wenn man die sehr verdünnte, etwa 1 pM. enthaltende Säurelösung tropfenweise in die kochende Kupferlösung eintrage. Eine Ausscheidung von Kupferoxydul finde dann öfters *nicht* statt, weil es durch andere organische Stoffe des Harns, besonders Kreatin und Kreatinin, in Lösung erhalten werde. — Man hat in der That öfters Gelegenheit, eine Entfärbung der Kupferlösung beim Kochen mit Urin wahrzunehmen, ohne dass Ausscheidung von Kupferoxydul erfolgt. — In solchen Fällen bestimmen Babo und Meissner die in einer bestimmten Menge Kupferlösung unzersetzt gebliebene Quantität Kupferoxyd aus der Menge Jod, welche dieses Kupferoxyd unter Bildung von Kupferjodür und Kaliumsulfat aus Jodkalium frei macht ($\text{SCu}_2\text{O}_4 + 2 \text{KJ} = \text{SK}_2\text{O}_4 + \text{Cu}_2\text{J} + \text{J}$). Die Jodmenge ergibt sich aus dem Volum einer titrirten Zinnchlorürlösung, welches sich mit dem Jod in Zinnjodid und Zinnchlorid umsetzt ($2 \text{SnCl} + 2 \text{J} = \text{SnCl}_2 + \text{SnJ}_2$).

Babo und Meissner finden ausser der Harnsäure auch noch andere auf die Kupferlösung reducirend wirkende Substanzen im normalen Harn, und dieselben scheinen sogar nicht einmal in so geringer Menge vorhanden zu sein, wie dies von diesen Forschern angenommen wird. Wenigstens scheinen die Resultate zweier Versuche, welche auf Harnsäure berechnet 1,5 und 3 pM. Harnsäure im Harn ergaben, ungewöhnlich hoch. Schweig (Unters. über periodische Vorgänge im menschlichen Organismus, Karlsruhe 1843) hat eine sehr grosse Anzahl von Harnsäurebestimmungen durch Ausfällen mit Schwefelsäure gemacht und findet nur in einzelnen seltenen Fällen 1 pM. Das Mittel dieser zahlreichen Bestimmungen beträgt etwa 0,5 pM.

Eine förderliche und dabei genaue Methode zur volumetrischen Bestimmung der Harnsäure würde für die chemische Physiologie gewifs von grossem Interesse sein, und es wäre daher zu wünschen, dafs die genannten Forscher bei Fortsetzung ihrer Versuche auch eine Reihe vergleichender Analysen vornähmen. Wie Heintz (Müller's Archiv 1846, S. 383) gezeigt hat, ist die Methode der Harnsäurebestimmung durch Ausfällen mittelst einer stärkeren Säure lange nicht so ungenau, als man bisweilen angegeben findet; nach Heintz compensirt der mit der Harnsäure niederfallende Farbstoff nahezu den durch die Löslichkeit der Harnsäure bedingten Fehler.

Bern, November 1858.

Vermischte Notizen;
von Dr. Anton Geuther.

1. Ueber wasserfreie Schwefelsäure.

Wasserfreie Schwefelsäure wird durch trockenes *Schwefelwasserstoffgas* sogleich zerlegt, es bildet sich Wasser und scheidet sich Schwefel ab, der in der überschüssigen Säure sich mit blauer Farbe auflöst und damit schweflige Säure bildet.

Wasserfreie Schwefelsäure wirkt auf wasserfreien *Schwefelkohlenstoff* nicht ein, sie vermischt sich aber damit zu einer homogenen, an der Luft rauchenden Flüssigkeit, welche, wenn etwa gleiche Theile angewandt worden sind, beim

Erkalten zu einer verfilzten Krystallmasse erstarrt. Die Krystalle rauchen an der Luft und zerfliessen, wobei der Schwefelkohlenstoff wieder zum Vorschein kommt. Der Schwefelkohlenstoff scheint nur als einfaches Lösungsmittel zu wirken. Vielleicht kann von dieser Eigenschaft des letzteren Gebrauch gemacht werden bei der Einwirkung von wasserfreier Schwefelsäure auf in Schwefelkohlenstoff lösliche Substanzen.

2. Ueber Oxamid.

Schliesst man Oxamid mit absolutem Alkohol in ein Rohr ein und wendet man auf 1 Aeq. Oxamid etwas mehr als 1 Aeq. Alkohol an, erhitzt dann während mehrerer Tage auf 210 bis 220° im Oelbad, so bemerkt man, dass das angewandte feinpulverige Oxamid sich allmählig in grössere Krystalle verwandelt. Wird die Röhre zuweilen, wenn das Oelbad bis auf 100° abgekühlt ist, herausgenommen, so sieht man beim Erkalten sich im freien Raum grosse blätterige Krystalle bilden. Als das gesammte Oxamid in eine gröbere Krystallmasse verwandelt war, wurde das Rohr geöffnet. Es entwich eine ziemliche Menge freies Ammoniakgas und war der eigenthümliche Geruch zu bemerken, welchen der *Oxaläther* bei Gegenwart des ersteren zeigt. Der in der Röhre befindliche Alkohol, obgleich er beim Vermischen mit Wasser keine Abscheidung von Oxaläther als Oel gab, zeigte doch eine ziemliche Concentration, indem er damit schwere ölähnliche Streifen bildete. In ihm konnte mit Chlorcalciumlösung keine Spur Oxalsäure nachgewiesen werden. Denkt man daran, dass der Oxaläther in geringer Menge im Wasser etwas löslich ist, so unterliegt es keinem Zweifel, dass das Oxamid mit dem Alkohol bei dieser Temperatur Ammoniakgas

und Oxaläther gebildet hat nach der Gleichung: $C^2O^2NH^2 + C^4H^6O^2 = NH^3 + C^4H^5O, C^2O^3$. Das in der Röhre befindliche unveränderte Oxamid zeigte deutliche *solide* Krystalle, welche unter dem Mikroskop sich als dem *dimetrischen* System angehörig zeigten: rechteckige Säulen mit octaëdrischer Zuschärfung, quere Streifung und octaëdrischem Blätterdurchgang. Dasselbe mit Alkohol ausgekocht gab nach dem Verdampfen nur sehr wenig zu concentrischen Gruppen vereinigte Nadeln als Rückstand; es war also kein Oxamethylan gebildet worden. Bei der Behandlung mit kochendem Wasser zeigte sich, dass das Oxamid darin in nicht ganz unbedeutlicher Menge löslich ist. Die Lösung gab mit Chlorcalcium keine Reaction auf Oxalsäure, wohl aber erhielt sie durch diesen Zusatz die Fähigkeit, mehr Oxamid aufzulösen und es beim allmählichen Erkalten in langen verfilzten Nadeln *rein* abzuscheiden. Auch die Lösung von neutralem oxalsaurem Kali besaß diese Fähigkeit; vielleicht kommt sie noch anderen gegen das Oxamid indifferenten Salzlösungen zu.

3. Ueber die Einwirkung von Kohlenoxydgas auf Natriumalkoholat.

Leitet man wohl getrocknetes Kohlenoxydgas (aus Oxalsäure bereitet) in einem mäßigen Strome über in einem Kölbchen befindliches Natriumalkoholat, so tritt, wenn letzteres im kochenden Wasser sich befindet, zuerst eine Verdampfung des überschüssigen Alkohols ein und die geschmolzene Verbindung von Aether und Natron = $(C^4H^4, HO)NaO$ beginnt allmählich sich in eine feste weiße Masse zu verwandeln. Ist alles im Kölbchen fest geworden, so kann die Einwirkung als beendet angesehen werden.

Da der Versuch angestellt wurde, zu sehen, ob auf diese Weise nicht die Bildung von Propionsäure gelänge $[(C^4H^4, HO)NaO + C^2O^2 = NaO, C^6H^5O^5]$, so wurde die trockene Masse im Kölbchen mit verdünnter Schwefelsäure bis zur stark sauren Reaction übergossen, wobei ein geringes Aufbrausen von etwas Kohlensäure entstand, und destillirt. Ein Theil des sauren Destillats mit kohlensaurem Baryt gesättigt gab beim Abdampfen ein gross krystallisirendes Barytsalz, vom dem die Barytbestimmung zeigte, dafs es reiner *ameisensaurer* Baryt war.

0,4305 Grm. des bei 130° getrockneten, kein Krystallwasser enthaltenden Salzes gaben nach dem Glühen 0,3720 Grm. kohlensauren Baryt, welcher mit Schwefelsäure behandelt 0,4405 Grm. schwefelsauren Baryt ergab, was 67,2 pC. Baryt entspricht. Ameisensaurer Baryt verlangt 67,3 pC.

Ein anderer Theil des erhaltenen sauren Destillats mit kohlensaurem Bleioxyd gekocht gab nach dem Filtriren das für die Ameisensäure charakteristische schwerlösliche Bleisalz.

Da bei der Einwirkung von Kohlenoxydgas auf die Verbindung $(C^4H^4, HO)NaO$ also nur Ameisensäure, keine Propionsäure entsteht, so mußte an eine Zerlegung besagter Verbindung in *Leuchtgas und Natronhydrat* gedacht werden, welches letzteres zur Bildung der Ameisensäure Veranlassung gab. — Der Versuch wurde wiederholt und das überschüssige Kohlenoxyd, welchem das Leuchtgas beigemischt sein mußte, gesammelt. Nach dreiwöchentlichem Stehen über Wasser wurde es mit Chlorgas behandelt, wobei immer durch letzteres eine deutliche Volumverminderung der angewandten Gasmenge eintrat. — Ein dritter Versuch wurde in der Art ausgeführt, dafs das entweichende Gasgemenge zur Absorption des Alkohols zuerst durch viel Wasser geleitet, sodann getrocknet durch einen mit Antimonchlorid gefüllten Kugelapparat streichen gelassen wurde. Letzteres wurde nach

längerer Dauer des Versuchs allmählig mit concentrirter Salzsäure und hierauf mit Wasser vermischt. Eine ölige Abscheidung von Elaylchlorür konnte nicht bemerkt werden, wohl aber ein deutlicher Geruch nach Anderthalb-Chlorkohlenstoff, in welchen das Elaylchlorür durch überschüssiges Chlor übergeht.

Die geringe Menge Leuchtgas in dem grossen Ueberschufs von Kohlenoxyd dürfte direct nachzuweisen mit grossen Schwierigkeiten verbunden sein. Um letzteres davon zu trennen kann man sich nicht einer Lösung von Kupferchlorür in Salzsäure bedienen, da nach Berthelot's Versuchen Leuchtgas mit Salzsäure Chloräthyl bildet.

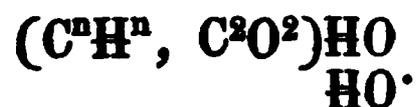
Das Natriumalkoholat wird also durch das sonst so indifferente Kohlenoxydgas bei 100° in ameisensaures Natron und Leuchtgas verwandelt.

Da auf diese Weise keine Propionsäure erhalten werden konnte, mußte daran gedacht werden, dafs in derselben eine *nähere* Vereinigung des Leuchtgases mit dem Kohlenoxyd zuvörderst vorhanden sei und dafs diese Vereinigung das am meisten charakteristische Glied in ihr ausmachen müsse; dafs demnach die rationelle Formel der Propionsäure nicht, wie

ich früher *) angab : $\text{C}^4\text{H}^4, \frac{\text{HO}}{\text{HO}} \left\{ \text{C}^2\text{O}^2 \right.$ zu schreiben sei, wo-

nach eigentlich der Versuch das gewünschte Resultat hätte geben müssen, sondern $(\text{C}^4\text{H}^4, \text{C}^2\text{O}^2) \frac{\text{HO}}{\text{HO}}$ und demgemäfs die

allgemeine Formel für die Reihe der fetten Säuren :



Die Formel $(\text{C}^4\text{H}^4, \text{C}^2\text{O}^2)$ kommt aber als rationelle dem Aldehyd der Acrylsäure, dem Acrolein, zu, weshalb ich

*) Diese Annalen CV, 328.

Versuche mit demselben zur Darstellung der Propionsäure unternommen habe, welche ich bald mittheilen werde. — Dieser Zusammenhang des Acroleins mit der Propionsäure wird einmal durch die Bildung derselben bei der Gährung des Glycerins angedeutet, dann aber auch durch folgende Betrachtung wahrscheinlich. Nimmt man als rationelle Formel für den Aether (C^4H^4, HO) an, als die für den Alkohol $(C^4H^4, HO)HO$, so bewirkt das in einem andern Verdichtungs- zustande befindliche Wasser (außerhalb der Klammer) eine Siedepunktserhöhung von $78^\circ - 34^\circ$ (Kopp) = 44° . Das macht für 2 Atome solchen Wassers eine Siedepunktserhöhung von 88° . Also berechnet sich der Siedepunkt der Propionsäure $\underbrace{(C^4H^4, C^2O^2)}_{\text{Acrolein}}HO$ gleich dem Siedepunkt des Acroleins $+ 88^\circ$; d. h. gleich $52^\circ + 88^\circ = 140^\circ$. Und das ist genau derselbe, den die reine Säure besitzt.

4. Ueber das Verhältniß des Aldehyds zum Glycol.

In einer früheren Mittheilung *) habe ich vermuthungsweise ausgesprochen, daß der Glycolalkohol vielleicht als eine Verbindung des Aldehyds mit 2 Atomen Wasser anzusehen sey, habe diese Meinung indefs später **) deshalb als nicht zutreffend bezeichnen müssen, weil der Aldehyd mit 2 Atomen wasserfreier Essigsäure (= $C^4H^3O^3$) verbunden wohl eine dem essigsäuren Glycoläther *isomere*, nicht aber damit *identische* Verbindung liefert.

Wurtz ***) hat nun durch Einwirkung von trockenem

*) Diese Annalen CV, 321.

**) Diese Annalen CVI, 249.

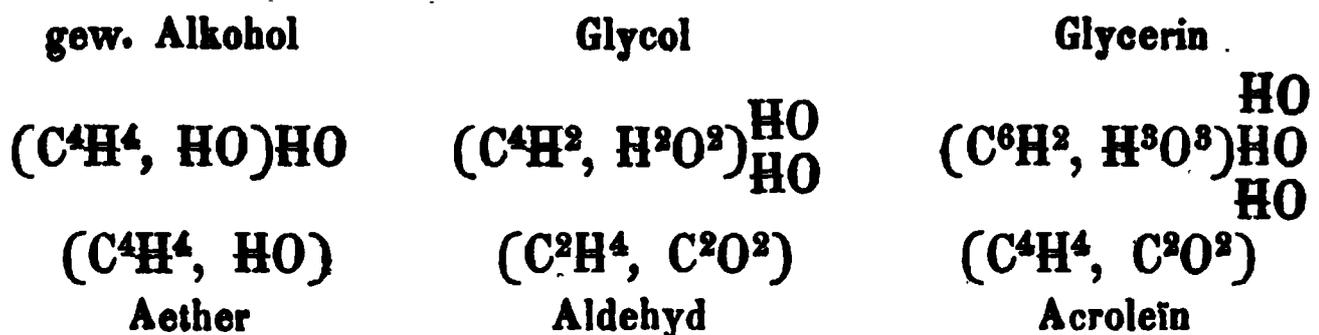
***) Diese Annalen CVIII, 86 (Compt. rend. XLVII, 346).

Chlorzink auf Glycol nicht den Glycoläther, sondern *Aldehyd*, sowie durch Einwirkung desselben Reagens auf Propylglycol den *Propylaldehyd* erhalten. Er meint, hieraus folge, daß wenn man die eigentlichen (s. g. einfachen) Aether als Alkohole *minus* Wasser betrachten wolle, die Aldehyde die Aether der Glycole seien. Ich kann die Richtigkeit dieser Folgerung nicht anerkennen, denn mit demselben Rechte müßte behauptet werden, das Acrolein sei der Aether des Glycerins. Die Sache läßt sich ganz einfach und schön zusammenhängend darlegen; freilich darf die durch nichts gerechtfertigte Voraussetzung gemacht werden, daß die Wasserentziehung durch das Chlorzink gleichgültig für den übrig bleibenden Rest sei. Daß die Einwirkung nicht so einfach und von so zarter Natur ist, zeigt das gleichzeitige Auftreten anderer Producte. Die rationelle Formel, welche dem gewöhnlichen Alkohol zukommt, ist $(C^4H^4, HO)HO$, die wahrscheinlich rationelle des Glycols $(C^4H^2, H^2O^2) \begin{matrix} HO \\ HO \end{matrix}$, die wahrscheinlich rationelle des Glycerins $(C^6H^2, H^3O^3) \begin{matrix} HO \\ HO \\ HO \end{matrix}$. Wasserentziehende Mittel nun geben mit dem Alkohol *Aether*, mit dem Glycerin *Acrolein*. Da dem Aether des Glycerins, als dem eines dreibasischen Alkohols aber die empirische Formel $C^6H^5O^3$ zukommen müßte, so zeigt die Bildung von Acrolein, daß die geschehene Wasserentziehung für den Rest nicht gleichgültig ist.

Erwägt man, daß die festesten Kohlenwasserstoffe in Verbindungen vorzüglich diejenigen zu sein scheinen, welche aus gleichen Atomen Kohlenstoff und Wasserstoff bestehen, daß aber, wenn bei gleicher Wasserstoffmenge der Kohlenstoff überwiegt, diese Festigkeit des Zusammenhangs vermindert zu werden scheint, und dann so zu sagen ein Bestreben des überwiegenden Kohlenstoffs vorhanden ist, eine fester zusammenhaltende Gruppierung zu bewerkstelligen, so wird

man darin den Schlüssel für die betreffenden Umlagerungen besitzen. Es kann diesem (so zu sagenden) Verlangen des Kohlenstoffs nach Umlagerung z. B. auf die Weise abgeholfen werden, daß 4 Atome desselben sich mit 2 Atomen vorhandenen Wassers zu C^2H^2 und C^2O^2 vereinigen. Und ein solcher Vorgang findet statt bei der Bildung des *Acroleins* sowohl aus dem *Glycerin*, als des gewöhnlichen *Aldehyds* aus dem *Glycol*. Für das *Leuchtgas* im Alkohol und Aether existirt eben die Nothwendigkeit einer solchen Umlagerung nicht.

Die folgenden Formeln werden diesen Zusammenhang zwischen den drei Alkoholen auf einfache Weise zu veranschaulichen im Stande sein :



Einf. Wasserentziehung. Wasserentziehung mit Umlagerung der Reste.

Die abgeschiedenen Wassermengen verhalten sich wie 1 : 2 : 4.

Schliesslich sei es mir noch erlaubt, was die Zurückforderung der *ersten* Darstellung von der Verbindung (C^2H^4, C^2Cl^2) von Wurtz *) betrifft, zu bemerken, daß ich ohne Kenntniss seiner Versuche dasselbe bereits *dargestellt* und *untersucht* hatte, als mir am 1. Jan. 1858 das Blatt der „*Revue pour l'Instruction publique*“ in die Hände kam, welches die Arbeit Friedel's über die Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf die Acetone enthielt **). Am Schlusse derselben steht die Bemerkung, daß Wurtz durch die Einwirkung

*) Diese Annalen CVIII, 223 (Compt. rend. XLVII, 418).

***) Vgl. diese Annalen CVIII, 124.

von Phosphorsuperchlorid auf wasserfreies Aldehyd einen bei 58° siedenden Körper $C^4H^4Cl^2$ erhalten habe. Ich habe bei der Veröffentlichung mehrerer Versuche über die Natur des Aldehyds und des Elaylchlorürs *), worunter die Darstellung und Beschreibung jener Verbindung sich befindet, deshalb jener Notiz in Friedel's Abhandlung nicht erwähnt, weil sie von keinerlei Einfluss auf meine *abgeschlossenen* Versuche gewesen war.

Göttingen, den 17. November 1858.

Ueber einige Borverbindungen;

von C. A. Martius.

1. *Cyan-Borchlorid*. — Durch die Herren Deville und Wöhler aufgefordert und von ihnen mit Material versehen, habe ich untersucht, ob sich die Eigenschaft des gasförmigen Cyanchlorids, sich mit andern Chloriden verbinden zu können, auch auf das Borchlorid erstreckt. Diefs ist, wie ich gefunden habe, in der That der Fall. Leitet man zu kalt gehaltenem liquidem Chlorbor getrocknetes Chlorcyangas, so wird dieses unter starker Wärmeentwicklung absorbirt und das Chlorbor in eine weisse, lockere, krystallinische Substanz verwandelt. Bleibt hierbei noch viel Chlorbor ungesättigt, so scheidet sich die Verbindung allmählig in kleinen farblosen Prismen aus. Sie riecht nach Chlorcyan, raucht schwach in feuchter Luft, und wird durch Wasser unter heftiger Erhitzung in Chlorcyangas, Borsäure und Chlorwasserstoffsäure verwandelt. Aehnlich verhält sie sich zu absolutem

*) Diese Annalen CV, 321.

Alkohol. Erst in ziemlich hoher Temperatur ist sie sublimierbar, aber stets unter theilweiser Zersetzung und Zurücklassung einer weissen Substanz.

Zur Ausmittlung der Zusammensetzung bestimmte ich zuerst den gesammten Chlorgehalt dadurch, dafs ich die Substanz in einer Röhre dampfförmig über glühenden Kalk leitete und das Chlor dann als Chlorsilber fällte :

0,5736 Grm. Substanz gaben 1,8505 Grm. Chlorsilber, entsprechend 79,7 pC. Chlor.

Das an Bor gebundene Chlor wurde dadurch bestimmt, dafs ich die Substanz mit Wasser zersetzte, das Chlorcyan abdunsten liess und dann das Chlor der gebildeten Chlorwasserstoffsäure mit Silber ausfällte :

0,6850 Grm. Substanz gaben 1,7032 Chlorsilber, entsprechend 61,3 pC. Chlor.

Hieraus ergibt sich für diese Verbindung die Formel $\text{BCl}^3 + \text{C}^2\text{NCl}$.

	berechnet	gefunden	
1 Bor	6,1		
3 Chlor	59,4	61,3	} 79,7.
1 Cyan	14,5		
1 Chlor	19,8	18,3	

2. *Borchlorid - Ammoniak.* — Diese Verbindung ist bereits von Berzelius dargestellt und als ein weisses Pulver beschrieben worden, mit der Angabe, dafs sich bei ihrer Bildung 1 Vol. Chlorborgas mit $1\frac{1}{2}$ Vol. Ammoniakgas vereinige. Ich stellte sie durch Zuleiten von trockenem Ammoniakgas zu gut abgekühltem liquidem Chlorbor dar. Die Vereinigung geht unter sehr heftiger Wärmeentwicklung vor sich. Vollkommen mit Ammoniak gesättigt ist die Verbindung ein weisses, fein krystallinisches Pulver, welches an der Luft nicht raucht, sich aber mit Wasser unter Erhitzung in Chlorammonium, Borsäure und Chlorwasserstoffsäure zer-

setzt. Beim Erhitzen für sich sublimirt sie sich unverändert, wird sie aber mit Ammoniakgas dampfförmig durch ein glühendes Rohr getrieben, so wird sie in weisses, beim Erhitzen an der Luft schön leuchtendes Stickstoffbor verwandelt.

1,0420 Grm. der Verbindung gaben 3,1335 Chlorsilber
 0,8646 Grm. „ „ „ 2,6032 „
 oder 74,33 und 74,49 pC. Chlor.

0,8990 Grm. gaben 2,086 Platinsalmiak, entsprechend 17,77 pC. Ammoniak. Diefs giebt für diese Verbindung die Formel $2 \text{BCl}^3 + 3 \text{NH}^3$.

	berechnet	gefunden
2 Bor	7,69	
6 Chlor	74,47	74,41
3 Ammoniak	17,79	17,77

3. *Borchlorid-Cyanwasserstoff*. — Als ich zu abgekühltem Chlorbor den Dampf von wasserfreier Blausäure leitete, bildete sich eine den vorausgehenden ähnliche feste Verbindung, welche sich aber bei gewöhnlicher Temperatur in eine braune liquide Masse zu zersetzen anfing, die ich nicht näher untersucht habe.

4. *Borplatin*. — Schon Descotils *) hatte gefunden, dass Platin in Berührung mit Borsäure und Kohle im Gebläsefeuer zerschmolzen werden könne, weil sich Borplatin bilde, das bei der Auflösung Borsäure liefert. Neulich wurde diese grosse Affinität zwischen beiden Körpern und die Leichtschmelzbarkeit des Borplatins durch die Beobachtung von Deville und Wöhler bestätigt, dass Bor, in jeder seiner Modificationen, vor dem Löthrohr auf Platinblech erhitzt, dieses sogleich unter Bildung von leichtschmelzbarem, silberweissem Borplatin durchlöchere **). Auch erhielten sie das Borplatin

*) Annales de Chim. LXVII, 88.

***) Abhandlung d. k. Gesellschaft der Wissensch. zu Göttingen VII, 291

in einzelnen geschmolzenen Kugeln, als sie ein Gemenge von Platinschwamm und amorphem Bor unter einer Decke von Borax zusammenschmolzen. Die so erhaltenen kleinen Kugeln schmolzen sie mit nochmaligem Zusatz von Bor und Borax in einem Kohlentiegel in stärkerem Coaksfeuer zu einer einzigen Masse zusammen. Sie war wohlgeflossen, hatte die Farbe des Platins und zeigte in einer Vertiefung deutlich treppenförmige Würfelkrystallisation. Ihr specifisches Gewicht war 17,32. Sie zersprang durch einen einzigen Schlag und zeigte einen blätterig-krystallinischen Bruch.

Ein Stück von diesem Borplatin habe ich der Analyse unterworfen. Es war so spröde, daß es sich leicht zu feinem Pulver reiben liefs. 3,0855 Grm. wurden in Königswasser aufgelöst, was sehr langsam geschah. Aus der Lösung schied sich eine Menge Borsäure aus. Sie wurde zur Verjagung der überschüssigen Säure eingedampft, mit einer concentrirten Lösung von Chlorkalium versetzt, wieder eingedampft und das Kaliumplatinchlorid mit Weingeist gewaschen.

Es wog 7,0188 Grm., was 91,8 pC. Platin in diesem Borplatin und nahe der Formel Pt^2B entspricht, nach der dasselbe aus 90 Platin und 10 Bor bestehen müfste.

Ueber das Phosphorchrom; von *Demselben*.

Die folgende Untersuchung wurde in der Hoffnung vorgenommen, das Phosphorchrom, das man bis jetzt nur als zusammengesinterte Masse oder als schwarzes Pulver kennt, in einer ähnlichen krystallisirten Form zu erhalten, wie das von Wöhler dargestellte und von Wright analysirte, so

prachtvoll krystallisirte Phosphorwolfram *). Es wurde zunächst, wie bei der Bereitung des letztern, ein Gemenge von Chromoxyd, Phosphorsäure und Kienrufs in einem Kohleniegel eine Stunde lang dem heftigsten Coaksfeuer eines sehr stark ziehenden Windofens ausgesetzt. Es wurde aber nur eine grauschwarze, ziemlich leicht zerreibliche Masse erhalten, die nach dem Auskochen mit Salzsäure ein graues Metallpulver lieferte. Als ich denselben Versuch in einem Seftröm'schen Gebläscoven wiederholte, erhielt ich, aufer ungeschmolzener grauer Masse, einige kleine, spröde, sehr harte Metallkugeln, von eisengrauer Farbe und nur 4,68 spec. Gewicht. Das Phosphorchrom scheint also auf diesem Wege nicht krystallisirt erhalten werden zu können und ist ein höchst schwer schmelzbarer Körper.

In Pulverform ist es am leichtesten zu erhalten, wenn man in einem böhmischen Glasrohr einfach-chromsaures Kali bis zum Glühen erhitzt und den Dampf von Phosphor, der sich in dem zugeschmolzenen Ende des Rohres befindet, darüberleitet. Es tritt eine lebhafte Feuererscheinung ein und man erhält eine schwarze Masse, die nach dem Auslaugen mit Wasser das Phosphorchrom als fein krystallinisches graues Metallpulver zurückläßt.

Das auf ein oder die andere Weise dargestellte Phosphorchrom ist in allen Säuren unlöslich. In Chlorgas erhitzt verbrennt es lebhaft zu Chlorphosphor und krystallinischem violettem Chromchlorid. In Sauerstoffgas verbrennt es zu grünem phosphorsaurem Chromoxyd. Mit Kalihydrat geschmolzen oxydirt es sich unter Entwicklung von Wasserstoffgas. In schmelzendes chlorsaures Kali geworfen verbrennt es mit sehr lebhafter Feuererscheinung und Entwicklung von Chlorgas. Nicht so heftig wirkt schmelzender Salpeter.

*) Diese Annalen LXXIX, 244.

Zur Analyse wurde es mit einem Gemenge von kohlen-
saurem Natron und Salpeter geschmolzen, die Masse in
Wasser gelöst, mit Salpetersäure sauer gemacht und die
Chromsäure durch essigsäures Bleioxyd gefällt. In einer
andern Portion wurde die Phosphorsäure als phosphorsaure
Ammoniakmagnesia gefällt und als phosphorsaure Magnesia
gewogen.

1,3455 Phosphorchrom gaben 5,2485 chromsaures Blei-
oxyd und eine andere eben so große Menge 1,6695 phos-
phorsaure Magnesia, entsprechend 62,5 pC. Chrom und 34,5
pC. Phosphor.

Dies giebt sehr nahe die Formel Cr^2P , also dieselbe
Zusammensetzung, welche H. Rose *) für das durch Zer-
setzung des Chromchlorids mit Phosphorwasserstoffgas darge-
stellte schwarze Phosphorchrom gefunden hat.

	berechnet	H. Rose	Martius
2 Cr	63,5	64,4	62,5
1 P	36,5	35,6	34,5

Ueber einige Vanadinverbindungen und die Stellung des Vanadins im Systeme;

von *Adalbert Schafarik*.

In den Sitzungsberichten der kaiserlichen Academie der
Wissenschaften zu Wien (October 1858, S. 1 bis 17) ist von
mir ein Aufsatz gedruckt, dessen wesentlichen Inhalt ich den
Lesern der Annalen mitzutheilen mir erlaube.

Dafs wir über einen so interessanten Körper, wie

*) Pogg. Ann. XXIV, 334.

das Vanadin, bis jetzt so wenig und dieses wenige fast nur aus Berzelius' großer Arbeit *) wissen, hat bekanntlich seinen Grund in der außerordentlich geringen Menge, in der dasselbe überall vorkommt, wodurch seine Gewinnung abschreckend lästig und mühsam wird. Es war daher ein Glück zu nennen, daß durch Wöhler's Nachweisung von Vanadinsäure im Uranpecherz **) Patera in Joachimsthal veranlaßt wurde, ein Verfahren zur Verarbeitung des Pecherzes (für Gewinnung von Urangelb) eingeschlagen, wobei die Vanadinsäure leicht mitgewonnen werden konnte. Wir danken dem so gewonnenen Materiale bereits die Arbeit des Hrn. v. Hauer ***) über die prachtvollen Bivanadate der Alkalien und alkalischen Erden. Auch Herrn Prof. Wöhler wurde durch die kaiserliche Academie eine beträchtliche Quantität des kostbaren Materiales zur Verfügung gestellt, die derselbe mit nicht genug anzuerkennender Liberalität mir zur Bearbeitung überließ, wofür ich demselben hiermit meinen wärmsten Dank sage.

Das Material bestand theils aus unreinem gerbsaurem Vanadinoxid, theils aus unreinen Erdvanadaten †), und wurde von mir gleichmäßig durch Verpuffen mit seinem eigenen Gewichte eines Gemenges von gleichviel Soda und Natronsalpeter aufgeschlossen. Die Schmelze wurde ausgekocht und aus der filtrirten und eingeengten Lösung die Vanadinsäure durch Salmiak gefällt ††). Es zeigte sich hierbei, daß

*) Pogg. Ann. XXII, 1 bis 67.

**) Pogg. Ann. LIV, 600.

***) Wien. Sitzungsber. M. Cl. XXI, 333.

†) Siehe Patera in Liebig u. Kopp's Jahresber. f. 1856, S. 377 und 380.

††) Die Mutterlauge hiervon wird eingedampft und der scharf getrocknete Rest im geschlossenen Tiegel zum Wegrauchen des Salmiaks erhitzt. Es bleibt (nach dem Auslaugen) ein graues Pulver: Ge-

die rohe Masse von Molybdänsäure und Scheelsäure wenigstens je eben so viel enthielt als von Vanadinsäure; die Molybdänsäure hinderte nicht, wohl aber die Scheelsäure, da mit dem vanadinsauren Ammonium zugleich schwerlösliches saures scheelsaures Ammonium herausfiel, so dafs beim Rösten des Ammoniumvanadates keine schmelzbare schön erstarrende Substanz, sondern ein graubraunes unschmelzbares, höchstens backendes Pulver (Gemenge von Vanad- und Scheelsäure mit Oxyden derselben Metalle) resultirte. Durch Auflösen der unreinen Vanadinsäure in Ammoniak und wiederholtes Ausfällen mit Salmiak wurde wohl ein reines Product erzielt, aber die abschreckenden Massen salmiakreicher Mutterlaugen führten mich dazu, ein anderes Verfahren zu suchen. Ich fand ein solches, das quantitative Schärfe zu erlauben scheint und folgendes ist: Man verdünnt Schwefelsäurehydrat mit seinem Vol. Wasser und digerirt die feinst geriebene Vanadsäure nahe bei Siedehitze anhaltend und wiederholt mit kleinen Portionen der Säure, so lange diese noch gefärbt wird; es bildet sich eine schön rothbraune Lösung von Vanadinsäuresulfat ($\text{VO}_3, 3 \text{SO}_3$ Berzelius, Fritzsche) und es bleibt ein schmutziger Rest, ein Gemenge von Scheelsäure und Scheeloxyd, der mit Salpetersäure erwärmt schnell gelb wird. Hat man Wasser und Schwefelsäure aus Metallgefäfsen destillirt, auch die Digestion in solchen ausgeführt, so kann man die rothbraune schwefelsaure Lösung direct eindampfen und glühen; im anderen Falle ist es vorzuziehen, sie durch Erwärmen mit reiner Oxalsäure (nicht mit Weingeist!) in schön blaues schwefelsaures Vanadoxyd zu überführen, die Lösung bis zum beginnenden Verdampfen der freien Säure einzuengen und abzukühlen, den bald entstehenden blaugrünen

misch der Oxyde und Nitrete von Molybdän, Scheel und (sehr wenig) Vanadin.

Krystallbrei von schwefelsaurem Vanadoxyd abzapressen, mit absolutem Alkohol zu waschen, zu trocknen und zu glühen. Die Mutterlauge giebt mit Ammoniak gefällt Vanadoxydhydrat, das durch Rösten mit Salpetersäure auch Vanad-säure liefert.

Ich gewann auf diese Weise etwa 30 Gramme reine Vanadinsäure, mit der ich meine Versuche gemacht habe. Die allerreinste erhielt ich jedoch durch Zersetzung des Vanadinchlorides mit Wasser: sie schmolz leicht zu einem dunkelbraunen Liquidum und erstarrte zu prachtvollen strahligen Nadeln von 30 bis 40^{mm} Länge, aber ohne bestimmbare Formen. Die Körperfarbe ist tief rothbraun, die Flächenfarbe metallisch-diamantglänzend, beides sehr ähnlich wie bei kronsäurem Kupfer. Ich bestimmte mit der reinsten Substanz die noch unbekannte Dichte und das Atomvolum der Vanadinsäure; fein zerrieben und im Pyknometer ausgekocht ergab sie bei + 20° C. einmal 3,472, das anderemal 3,510, im Mittel also 3,491. Da das Vanad in seinen meisten Verhältnissen als Mittelglied zwischen Molybdän und Scheel auftritt, so war zu erwarten, daß die drei homologen Säuren dieser Gruppe dasselbe Atomvolum haben würden. Nun besitzt die Scheelsäure nach Karsten das Atomvolum $\frac{116}{7,14} = 16,2$; für die Molybdänsäure kenne ich nur die uralte Angabe von Bergmann (3,46), welche entschieden zu klein ist, da sie das Atomvolum zu $\frac{70}{3,46} = 20,3$ macht. Ich unternahm daher mit schön krystallisirter und fein geriebener Säure zwei Bestimmungen, die für + 20° C. die Zahlen 4,423 und 4,370 gaben: letztere besser gelungene macht das Atomvolum $= \frac{70}{4,37} = 16,3$, also eine gute Uebereinstimmung mit Scheel. Dagegen ergibt höchst unerwarteter Weise die

oben gefundene Zahl für Vanadinsäure. das Atomvolum der letzteren $\frac{92,5}{3,491} = 26,5$, also gänzlich abweichend. Nun aber stimmt diese Zahl genau mit den Atomvolumen der dreiatomigen Oxyde der Arsenreihe, wie folgende Zusammenstellung zeigt :

AsO ₃	Dichte 3,72-3,70	Karsten	Atomvolum 26,6-26,7
SbO ₃	„ 5,56	Mohs	„ 25,9
BiO ₃	„ 8,174	Karsten, 8,97 Boullay	„ 28,4-25,9.

Wir werden gleich sehen, daß auch das Vanadinchlorid und das Vanadinmetall hierin der Säure folgen, und haben also das merkwürdige Factum, daß die specifischen Volume das Vanad anderswohin versetzen, als die sonstigen Verhältnisse, namentlich der Formeltypus der Verbindungen, nämlich aus der Scheelgruppe in die Arsengruppe. Dieser Umstand gewinnt an Interesse dadurch, daß das Vanadinbleierz (PbCl + 3 Pb₃V Rammelsberg) mit den analog constituirten Salzen der fünfatomigen Säuren der Arsenreihe (Apatit, Kampylit und Pyromorphit) isomorph ist. Bekanntlich hat Kenn-gott*) daraus, so wie aus dem 3,2 pC. betragenden Verluste in Rammelsberg's Analyse des Obirer Vanadinbleierzes**) zu beweisen gesucht, daß in dem letzteren eine fünfatomige Säure VO₅ (V = 68,5) anzunehmen sei. Aber abgesehen davon, daß Rammelsberg selbst den Verlust ganz deutlich erklärt hat, so hängen ja Isomorphismus und analoge Constitution nicht nothwendig zusammen, wie die Gruppen Tellur - Quarz - Chabasit (hexagonal), Anatas - Ferrocyankalium - schwefelsaures Nickel (tetragonal), The-nardit - Baryumhyperpermanganat (orthorhombisch) u. m. a. hinlänglich zeigen, und die merkwürdigen Briegleb'schen

*) Pogg. Ann. XCIX, 95.

**) Daselbst XCVIII, 249.

Doppelsalze *) $\text{NaF} + \text{PO}_5, 3 \text{NaO} + 24 \text{HO}$ und $\text{NaF} + \text{AsO}_5, 3 \text{NaO} + 24 \text{HO}$, welche mit Alaun isomorph sind, bieten eine Erscheinung, die schlagend auf unseren Fall paßt, Isomorphismus nämlich von Sulfaten (dreiatomig) mit Phosphaten (fünfatomig). Zugegeben auch, daß Isomorphismus im isometrischen System nichts beweist, so bietet doch das Atomvolum der Vanadsäure eine näherliegende Erklärung. Das Atomvolum der wasserfreien Arsensäure AsO_5 ist nach Karsten $\frac{115}{3,73} = 30,8$, was vom Atomvolum der Vanadsäure (26,5) nicht mehr differirt, als auch sonst die Atomvolumina entschieden zusammengehöriger Stoffe, und da bloßer Homöomorphismus vorliegt, so darf man keine Gleichheit der Atomvolumina weder im Ganzen, noch in den Bestandtheilen verlangen (Atomvolumina des Vanadinites 206, Kampylites 207, Pyromorphites 192, Apatites 164 - 158). Entschieden giebt das nahe Zusammenfallen der Atomvolumina von VO_3 und AsO_5 , verbunden mit dem Factum der Briegleb'schen Salze, wie mißlich auch noch immer bei starren Körpern der Schluss von den spec. Volumen der Bestandtheile auf das des Ganzen sein mag, eine näherliegende Erklärung der Isomorphie von Vanadinit mit der Apatitgruppe, als die Annahme von VO_5 .

Die Darstellung des Vanadinchlorides aus der Säure ist höchst einfach. Die feingeriebene und mit gleichviel Kienrufs gemischte Säure wird im Wasserstoffstrome geglüht, hierauf Kohlensäure, endlich Chlor durchgeleitet: das Chlorid entsteht mit größter Leichtigkeit und sammelt sich in einem gut gekühlten U-rohre als dunkelrothes Liquidum (so gefärbt durch Spuren amorpher Vanadinsäure, da alle Feuchtigkeit auszutreiben unmöglich ist), das an der Luft äußerst stark

*) Diese Annalen XCVIII, 95.

raucht. Um nichts zu verlieren leitet man den entweichenden Gasstrom durch Wasser oder verdünntes Ammoniak. Durch einfache Rectification für sich oder über Quecksilber (es kann nach Berzelius über Kalium ohne Zersetzung destillirt werden) erhält man es rein; doch thut man bei der grossen Zersetzbarkeit der Verbindung gut, sie unmittelbar in Glasröhren zu destilliren, die gleich zugeschmolzen werden. Vanadsuboxyd VO zerfällt im Chlorgase geglüht in Chlorid und Säure: $3 \text{VO} + 6 \text{Cl} = 2 \text{VCl}_3 + \text{VO}_3$. Da man hier nach Analogie von Scheel und Molybdän Oxychloride erwarten durfte, so habe ich das Chlorid auch so bereitet, aber sauerstofffrei gefunden.

Das Vanadinchlorid ist ein klares, äusserst agiles tiefgelbes Liquidum, das an der Luft heftige zinnoberrothe Dampfwolken verbreitet, mit wenig Wasser gemischt blutroth und dick wird, mit viel Wasser dagegen eine klare blafsgelbe Lösung bildet. Im ersten Falle tritt beim Erhitzen Reduction zu blauem VCl_2 ein, im zweiten nicht, sondern die verdampfte Flüssigkeit läßt rothe pulverige (amorphe?) Vanadsäure zurück. Der Siedepunkt (mit etwa 10 Grammen Substanz bestimmt) liegt bei $+ 127^\circ$ (corrigirt für den Quecksilberfaden, aber nicht für den Fehler des Nullpunkts und der Theilung, was ich noch nachzutragen denke); die Dichte ergab sich bei zwei Versuchen zu 1,763 und 1,765 für $+ 20^\circ \text{C.}$, im Mittel

1,764. Daraus folgt das Atomvolum $\frac{175}{1,764} = 99,2$. Mit

den homologen Superchloriden des Molybdäns und Scheels ist leider keine Vergleichung möglich, da dieselben fehlen; wenigstens ist die Verbindung MoCl_3 nach Blomstrand's Untersuchungen entschieden nicht vorhanden. Beim Scheel ist dies weniger gewiss; die rothe krystallisirte Substanz, die beim Verbrennen von Zweifach-Schwefelscheel im Chlorgas entsteht, hielt Wöhler für Dreifach-Chlorscheel, da sie

durch Wasser zu Scheelsäure und Salzsäure zerfällt; v. Borch erklärt sie, gestützt auf vier gut stimmende Analysen, für reines Zweifach - Chlorscheel; Riche dagegen behauptet neuerdings, die Chlorstufe WCl_3 durch directe Vereinigung dargestellt zu haben und beschreibt sie als krystallinisch, metallglänzend, bei 188° schmelzend, darüber siedend. Jedenfalls fehlt die physikalische Analogie mit Vanadchlorid ganz; diese ist dagegen vorhanden und daher eine Vergleichung möglich bei den dreiatomigen Chloriden der Arsengruppe. Allerdings wissen wir durch Kopp's classische Untersuchungen, dafs die Atomvolumina von Flüssigkeiten nur bei den resp. Siedepunkten streng vergleichbar sind; und an einer Untersuchung über die Ausdehnung des Vanadinchlorides durch die Wärme, um danach das Atomvolum für den Siedepunkt berechnen zu können, fehlt es bis jetzt. Indefs reicht ein Blick auf Kopp's letzte Uebersichtstabelle *) hin, ein merkwürdiges Verhältnifs erkennen zu lassen, welches diese Lücke auszufüllen gestattet: dafs nämlich die flüssigen flüchtigen Chloride einfacher Radicale von annähernd gleichen Siedepunkten sich von 0° bis zu ihrem Siedepunkte fast gleich viel ausdehnen, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

S_2Cl	Siedepunkt	144°	Kopp,	Ausdehnung	0,159
$SnCl_2$	„	115°	Pierre,	„	0,154
$TiCl_2$	„	136°	„	„	0,155
$AsCl_3$	„	134°	„	„	0,152
$SbCl_3$	„	223°	Kopp	„	0,144 (von 73° bis 223°).

Es wird also erlaubt sein, den Ausdehnungscoefficienten des Arsenchlorides auf das Vanadinchlorid anzuwenden, wodurch seine Dichte bei $0^\circ = 1,799$, bei $+ 127^\circ = 1,573$

*) Diese Annalen XCVI, 304.

und das Atomvolum für den Siedepunkt $= \frac{175}{1,573} = 111,2$

wird. Stellt man damit die Atomvolumina der Chlorüre der Arsengruppe bei ihren Siedepunkten nach Köpp zusammen, so hat man :

$$\text{PCl}_3 = 93,9$$

$$\text{AsCl}_3 = 94,8$$

$$\text{SbCl}_3 = 97,7 \text{ (wenn Sb} = 122 \text{ nach Dexter)}$$

$$\text{VCl}_3 = 111,2,$$

demnach allerdings das Atomvolum des Vanadinchlorides zu sehr abweichend selbst vom höchsten der Gruppe, dem des Antimonchlorüres; indess beträgt die Differenz nur 0,14 des Ganzen, und ein Steigen des Atomvolums mit dem Atomgewichte ist auch in anderen Reihen unverkennbar, z. B. in der Zinnreihe :

$$\text{CCl}_2 = 53,5 \text{ Riche}$$

$$\text{SiCl}_2 = 61,1 \text{ Pierre}$$

$$\text{TiCl}_2 = 63,0 \quad \text{„}$$

$$\text{SnCl}_2 = 65,7 \quad \text{„}$$

so dafs auch hier die Annäherung an den molecularen Character der Arsenreihe unverkennbar ist. — Bei den (allerdings ziemlich äufserlichen) Aehnlichkeiten von Vanadin und Chrom wäre es sehr interessant, die Atomvolumina anloger Vanadin- und Chromverbindungen zu vergleichen; doch auch hier fehlt es leider an Material. Die Dichte der Chromsäure ist noch nicht bestimmt, und das Chlorid CrCl_3 kennt man eben so wenig. *Fremy* *) giebt an, dafs Chromchlorid Cr_2Cl_3 im Chlorstrome Chlor aufnehme und in ein höheres Chlorid übergehe, das aber durch Wärme zersetzt wird; verfolgt hat er diesen Gegenstand nicht. Die Dichtigkeit des Chromoxychlorides CrO_2Cl ist nach *Walter* bei $+ 21^\circ = 1,71$,

*) In seiner Abhandlung über die Metallsäuren, 1845.

das Atomvolum also (für Cr = 26,5) $= \frac{78}{1,71} = 45,6$;

nach Analogie der obigen Chloride auf den Siedepunkt $+118^{\circ}$ reducirt wird es etwa 51,1 sein. Da nach Kopp Sauerstoff im Radicale das Atomvolum 6,1 hat, Chlor aber 22,5, so würde das Atomvolum von $\text{CrCl}_3 = 51,1 - (2 \times 6,1) + (2 \times 22,5) = 83,9$ sein, was allerdings mit VCl_3 gar nicht stimmt; aber die Annahmen, die zur Zahl 83,9 führen, sind auch zu unsicher. Bemerkenswerth ist übrigens, dafs die neutralen Bleisalze der drei Säuren Chromsäure, Molybdänsäure, Scheelsäure dasselbe Atomvolum haben: Rothbleierz 27,4 - 26,6; Gelbbleierz 28,8 - 26,3, Scheelbleierz 28,8 - 28,1. Es wäre zu versuchen, ob neutrales Bleivanadat krystallisirt zu erhalten ist und ob es dann auch in diese Reihe pafst.

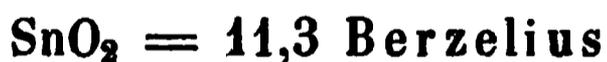
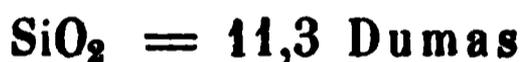
Die Dampfdichte des Vanadinchlorides bestimmte ich in Ermangelung des Gay-Lussac-Natanson'schen Apparates nach Dumas; um aber die kostbare Substanz nicht zu verlieren, verband ich die Spitze des Ballons mit einer gut gekühlten Vorlage, erhitze langsam bis zur vorbestimmten Temperatur, erhielt diese längere Zeit constant und schmolz dann den Hals des Ballons mit dem Löthrohre durch. Ich wog nun den Ballon mit Dampf, öffnete, reinigte und trocknete ihn dann, und wog ihn leer.

Ballon mit Dampf	= 22,435
„ „ Luft	= 21,875
Bad beim Zuschmelzen	= $+ 247^{\circ}$
Barometer beim „	= 748 ^{mm}
„ beim Wägen	= 744 $\frac{1}{2}$ ^{mm}
Thermometer beim „	= $+ 19^{\circ}$
Volum des Ballons	= 184,8 CC.
Rest von Luft	= 2,0 CC.

Daraus folgt die Dampfdichte = 6,41 und da $\frac{175}{6,41} =$

27,3, so ist der Dampf nach Kopp's so einfacher Regel **viervolumig**. Theoretisch wird die Dampfdichte $\frac{175}{28,88} = 6,06$,

eine Abweichung, die gering ist und in der erwarteten Richtung liegt; es hatte sich nämlich im Halse, da wo er festgeklemmt war, etwas Chlorid condensirt und war nicht ganz zu vertreiben. Die obige Zahl bestätigt neu die empirische Regel, daß die flüchtigen Trichloride unorganischer Radicale **vier** Volumina Dampf geben (die Regel trifft zu bei BCl_3 , PCl_3 , PO_2Cl_3 , AsCl_3 , BiCl_3 , VCl_3 und bei den entsprechenden Bromiden und Fluoriden), während Bichloride (nach der bisherigen Schreibung) sowie Mono- und Sesquichloride **zwei** Volumina mit ihrem Dampfe erfüllen (CCl_2 , SiCl_2 , TiCl_2 , SnCl_2 , ZrCl_2 ; S_2Cl , CrO_2Cl , HgCl ; Al_2Cl_3 , Fe_2Cl_3). Es wäre interessant, von diesem Gesichtspunkte aus Körper zu untersuchen, deren Stellung noch etwas fraglich ist; man denke z. B. an die Frage, ob Tantal und Niob zweiatomige Radicale seien (H. Rose), oder dreiatomige (Berzelius), oder anderthalb-atomige (Hermann), mit andern Worten, ob sie zur Zinn- oder zur Scheelgruppe gehören. Das Atomvolum der Metallsäuren der Zinnreihe ist 10 bis 11, wie folgende Zahlen zeigen :



Setzte man $\text{Ta} = 103$ und Tantalsäure TaO_3 , so würde das Atomvolum $= 16,7$ sehr stimmend mit dem der Scheelreihe (16,0 bis 16,2). Allerdings ist die zweiatomige Natur der Tantalsäure durch H. Rose's Untersuchungen zu entschieden

festgestellt; dagegen ist die Abweichung der Niobsäure einem Zweifel günstig.

Die Analyse des Vanadinchlorides verschiedener Berei-
tungen geschah namentlich, um die Abwesenheit des Sauer-
stoffes festzustellen. Das Chlor wurde als Chlorsilber, das
Vanad (durch Lösen in Wasser, Eindampfen und Glühen) als
Vanadsäure bestimmt.

0,460 VCl_3 gaben 1,144 AgCl = 61,52 Cl

1,2745 VCl_3 „ 3,159 AgCl = 61,32 Cl

0,3655 VCl_3 „ 0,192 VO_3 = 38,90 V.

	Berechnet		Gefunden	
V	68,5	39,14	38,90	—
Cl_3	106,5	60,86	—	61,52 61,32
VCl_3	175,0	100,00.		

Da das Molybdän und Scheel zahlreiche Oxychloride liefern, war ähnliches beim Vanad auch zu erwarten; indess gab die Methode, die beim Chrom so schnell zum Ziele führt (Destillation eines geschmolzenen Gemenges von Natriumbivanadat und Kochsalz mit rauchender Schwefelsäure) nicht eine Spur Chlorid, nur schwefelsaures Vanadoxyd. Beim Glühen von Vanadoxyden und Kohle im Chlorgas entsteht auch kein Oxychlorid; es dürfte daher überhaupt nicht vorhanden sein — eine neue Analogie mit der Arsengruppe.

Das *Vanadinbromid* VBr_3 entsteht wie das Chlorid und krystallisirt in tiefbraunen metallisch blau schillernden Nadeln. Von ihm, so wie von mehreren anderen interessanten Körpern werde ich in wenigen Wochen mehr mittheilen können. Dagegen will ich hier noch von den Versuchen sprechen, die ich gemacht, *metallisches Vanadin* darzustellen. Ich begann meine Arbeit hiermit, da einestheils die physikalischen Eigenschaften der einfachen Körper seit Wöhler's glänzenden Arbeiten über Aluminium, Silicium und Bor erneutes Interesse darboten, anderntheils, weil das Metall einen guten

Ausgangspunkt für alle anderen Verbindungen abzugeben versprach; und zwar versuchte ich zuerst nach Berzelius Vanadinchlorid mit Ammoniak zu sättigen, und die weisse Masse im Ammoniakstrome zu glühen, erhielt aber keinen „silberweissen Metallspiegel“, sondern eine dunkelbraune schwach metallisch schimmernde Schicht, die beim ersten Blick an Stickstoffscheel erinnerte und mit Kali geschmolzen reichlich Ammoniak entwickelte, also Nitret oder Amid sein mußte. Ich gab diese Richtung meiner Arbeiten beim Erscheinen von Uhrlaub's Aufsatz über Stickstoffverbindungen des Vanadins*) auf, und versuchte die Reduction durch Wasserstoff. Zwar erhielt Berzelius**) so nur Suboxyd VO; aber ich glühte die Säure in Stücken auf Porcellanschiffchen im Flintenlaufe 2 Stunden lang bei der heftigsten Hitze eines Zugofens mit hohem Schornsteine. Der grösste Theil der Säure war rein schwarz und erdig, d. h. zu Suboxyd geworden, ein anderer dunkelgrau wie Platinschwamm, ein dritter kleiner endlich rein und lichtgrau, ziemlich hart und bei 25maliger Vergrößerung prächtig krystallinisch, ganz wie eine Probe durch Wasserstoff reducirten Scheels. 0,221 der schwarzen Masse gaben 0,272 VO₃, enthielten also 6 pC. V und 94 pC. VO; 0,701 dunkelgraue Masse gaben 0,871 VO₃, bestanden also aus 24 pC. V und 76 VO. Die dritte lichtgraue Probe, die offenbar nur Metall war, verunglückte leider bei der Analyse. Ich halte es hiernach für sicher, dafs die Vanadinsäure bei Windofenhitze durch Wasserstoff gänzlich reducirt wird.

Durch Reduction mit Kohle erhält man zwar bei sehr starker Hitze auch Metall, aber meist nur als Pulver; nur einmal erhielt Johnston ein äufserst hartes sprödes glän-

*) Pogg. Ann. 1858, Januar.

**) Lehrb. [5] II, 336.

zendes wismuthfarbiges Metallkorn. Ich werde diesen wichtigen Versuch mit der nöthigen Vorsicht wiederholen. Vanadinsäure mit Kalium erhitzt giebt ein schweres schwarzes schimmerndes Pulver (Metall; Berzelius), das von mir Dargestellte verbrennt im Bromdampf zum kleineren Theile, ist also wohl oxydhaltig. Am sichersten gelingt die Darstellung von Metall beim Durchleiten von Wasserstoff beladen mit dem Dampfe von Vanadinchlorid durch rothglühende Röhren *). Man findet das Rohr ausgekleidet von einer tief eisengrauen, bräunlich metallglänzenden, am Glase spiegelnden, innen krystallinischen Rinde, die schwer losgeht, außerdem fast verstopft von einem trockenen Haufwerke theils schwarzer, theils brauner Krystallblättchen (zum Theil nur ein schimmerndes Pulver)**). Beide sind *Metall*; sie geben an heißes Wasser Spuren von grünen löslichen Chloriden ab und liefern dann ein im Wasser rasch sinkendes Krystallpulver von lebhaftem Metallglanz und schön dunkelbrauner Farbe; trocken an der Luft erhitzt läuft das Pulver blau an, verglimmt und zerfließt langsam zu Vanadinsäure. Merkwürdig ist die Leichtigkeit, mit welcher dieses Metall von Salpetersäure angegriffen wird: setzt man zu heißem Wasser, in welchem das Metallpulver liegt, nur einige Tropfen Säure, so beginnt alsbald Gasentwicklung und in wenigen Minuten ist das Metall zu schön blauem Nitrate gelöst. Auch das durch Wasserstoff reducirte Metall, eben so (nach Johnston) das im Kohlentiegel geschmolzene, werden durch Salpeter-

*) Vgl. Wöhler, diese Annalen XCIV, 256.

***) Es bilden sich noch in kleiner Menge röthliche durchsichtige Blättchen und ein weißer fettglänzender krystallinischer Anflug; beide zerfließlich, beide wohl niedrigere Chlorstufen, etwa vielleicht VCl und VCl_2 .

säure stürmisch angegriffen, während Scheel und Molybdän, nach beiden Methoden bereitet, ihr gänzlich widerstehen. 1,82 Metall gaben durch Salpetersäure oxydirt (was explosionsartig geschah) 2,43 Säure, also eine Zunahme von 33,5 pC. (bei reinem Metalle 35,0 pC.). Die Dichte des großblättrigen Metalles fand sich bei $+ 20^{\circ} = 3,64$ (allerdings mit nur etwa 0,5 Grm.), also das Atomvolum $\frac{68,5}{3,64} = 18,8$, nahestehend dem Mittel aus den Atomvolumen der Arsenreihe (P = 16,8, As = 13,3, Sb = 17,9, Bi = 21,9), welches 17,8 beträgt und eine Dichte des Vanadins von $\frac{68,5}{17,8} = 3,84$ fordert: letztere nahe genug der gefundenen Zahl, wenn man ihre Unsicherheit bedenkt. Groß ist dagegen die Abweichung vom Atomvolum des Scheels und Molybdäns, welches für beide im Mittel 5,3 beträgt (Molybdän $\frac{46}{8,62} = 5,34$ Bucholz; Scheel $\frac{92}{17,5} = 5,26$ im Mittel aller Angaben), so daß auch hier die Abweichung des Vanadins von seinen bisherigen Nachbarn und seine Hinneigung zur Arsengruppe auffällt; denn mit dem Atomvolum 5,3 müßte es die Dichte $\frac{68,5}{5,3} = 12,93$ haben und wie Scheel zu den schwersten Metallen gehören, während es in der That zu den leichtesten gehört. Daß übrigens obige Dichte des metallischen Vanadins nicht erheblich irrig sein kann, zeigt folgende Betrachtung: bei den Monoxyden der schweren Metalle ist nach Kopp das spec. Vol. des Oxydes gleich dem des Metalles $+ 2,6$; eben so Antimonoxyd = Antimon $+ (3 \times 2,5)$; Wismuthoxyd (nach Karsten) = Wismuth $+ (3 \times 2,4)$. Nehmen wir dieß Verhältniß auch bei der Vanadsäure an, so haben wir $V = 26,5 - (3 \times 2,6) =$

18,7, was mit der gefundenen Gröfse 18,8 genau zusammenfällt.

Fragt man endlich, wohin denn das Vanadin zu stellen sei, wenn nicht zwischen Scheel und Molybdän, wohin so vieles weist, so möchte man am liebsten die Frage als vorzeitig abweisen. Indefs liegt ein Gedanke zu nahe, um ihn nicht auszusprechen, selbst wenn er sich als ganz unhaltbar erweisen sollte. In die Arsenreihe selbst dürfte das Vanad kaum zu stellen sein, da dadurch die regelmässige Progression der Atomzahlen gestört würde und auch sonstige Gründe widersprechen (in der Arsenreihe alle Chloride farblos, kein Bioxyd bekannt; Vanadinchlorid gefärbt, Vanadinoxyd eine vollkommen characterisirte Base); Dumas hat aber unlängst darauf aufmerksam gemacht, dafs die Reihe der Halogene mit der des Arsens einen merkwürdigen Parallelismus zeigt, indem ihre Glieder einander genau entsprechen, aber durch eine constante Differenz von 5 getrennt sind :

N	14	P	31	As	75	Sb	122
F	19	Cl	35,5	Br	80	L	127.

Warum sollte dies nicht auch für andere Reihen stattfinden? Betrachten wir z. B. die Reihe des Sauerstoffs und Schwefels, die in so mancher Beziehung an die des Fluors und der Haloide erinnert :

O	8	S	16	Se	40	Te	64,
---	---	---	----	----	----	----	-----

so ist es ganz gut denkbar, dafs eine parallele, aber mehr nach dem basischen Pol hingerückte Reihe läuft, in der das Vanadin dem Tellur entspräche. Die Verbindungsverhältnisse des Tellurs sind die des Vanadins; das Tellur hat ein Oxyd TeO_2 , welches Base und (schwache) Säure ist, wie VO_2 , dann eine entschiedene Säure TeO_3 . Das Suboxyd TeO fehlt, ist aber analog dem Chlorüre TeCl und Bromüre TeBr

anzunehmen; eben so fehlt von anderer Seite das Superchlorid TeCl_3 . Ich bin der erste, der zugiebt, dafs solche Speculationen keine Thatsachen sind; aber glücklicherweise ist die heutige Chemie kein *bloßes* Aggregat von Thatsachen mehr. Die letzten Betrachtungen von Dumas über die Atomgewichte der einfachen Körper eröffnen glänzende Gesichtspunkte; auch sind sie ja, wenn man die lange Reihe unverdrossener Anläufe in dieser Richtung von Döbereiner's Triaden an durch Odling, Cooke, Kremers u. A. m. betrachtet, nur der letzte und schärfste Ausdruck einer innerlich nothwendigen Richtung der Forschung, eines „movement of the age“. Freilich sind, wenn sich die bis jetzt nicht anders zu nennenden einfachen Radicale durchaus in ähnliche Reihen, gruppiren, wie die organischen, noch grofse, sehr grofse Lücken auszufüllen und lange Reihen mühsamer Zahlen zu fördern; aber blickt man darauf, was aus der organischen Chemie durch Gerhardt's Reihen geworden ist, so kann man ähnliche Erwartungen für die unorganische nicht abweisen; und sind einmal die Reihen der einfachen Radicale vollzählig, so werden wir wohl auch bei ihnen zu thun lernen, was wir bei den zusammengesetzten schon jetzt theilweise vermögen: sie aufzubauen. Denn der forschende Geist kann, was er auch thue, die Idee nicht abweisen, das letzte — vielleicht unerreichtbare Ziel sei Zurückführung der Qualitäten auf Quantitäten.

**Untersuchungen aus dem akademischen Laboratorium
in Göttingen;**

Abtheilung des Prof. *H. Limpricht*.

**22. Ueber die Zersetzungsproducte des Cyanuräthers
und über Biäthylcyanursäure;**

von *A. Habich* u. *H. Limpricht*.

Gleich nach Entdeckung des Cyanuräthers von Wurtz unternahm einer von uns eine Untersuchung der Zersetzungsproducte desselben, die damals unvollendet blieb und deshalb nur im Auszuge veröffentlicht wurde *). Eine jetzt von uns gemeinschaftlich ausgeführte Untersuchung hat wenigstens einen Punkt, Zerlegung des Cyanuräthers durch Alkalien, erledigt und die Resultate sind bereits in einer Notiz mitgetheilt **). In der vorliegenden Abhandlung geben wir eine ausführliche Beschreibung unserer Versuche.

Cyanuräther. — Wir lösten Cyanursäure in Kali, versetzten die Lösung mit Weingeist, trockneten die nach 12 Stunden abgeschiedenen Krystalle von zweifach-cyanursaurem Kali und unterwarfen sie nach dem Vermischen mit dem gleichen Volum ätherschwefelsauren Kali's in einer kleinen Retorte der Destillation über freiem Feuer. Bei dieser Operation geht ein übelriechendes gelbliches Destillat über, welches nach dem Erkalten zähe ist und nur zum Theil krystallinisch wird; aufer Cyanuräther enthält es kohlensaures Ammoniak, Aethylamin, Cyanäthyl und andere Producte. Es wurde so

*) Diese Annalen LXXIV, 208.

***) Daselbst CV, 395.

lange mit Weingeist gekocht, bis eine fast klare, nur noch schwach riechende Lösung gebildet war, die nach dem Filtriren zuerst einen flockigen, nicht krystallinischen Niederschlag und dann Krystalle des Cyanuräthers abschied. Letzterer konnte durch zwei- oder dreimaliges Umkrystallisiren aus verdünntem Weingeist vollkommen rein erhalten werden.

Die Krystalle gehören dem rhombischen System an; sie sind in der Regel Prismen, deren schärfere Kanten durch eine Fläche abgestumpft und deren Ende durch zwei auf diese Abstumpfungsf lächen gesetzte Flächen zugeschärft sind. Die Flächen des Prismas sind an den stumpfen Kanten unter Winkeln von 128° , die Abstumpfungsf lächen der schärferen Kanten gegen diese unter Winkeln von $116^{\circ}4'$, die Zuschärfungsflächen an den Endkanten unter Winkeln von $93^{\circ}5'$ gegen einander geneigt (Dauber). Aus heissem Wasser, worin der Cyanuräther ziemlich leicht löslich ist, scheidet er sich beim Erkalten in kleinen, aber sehr scharf ausgebildeten Krystallen ab; aus sehr wasserhaltigem Weingeist krystallisirt er in langen Nadeln. Er schmilzt nach Wurtz bei 85° , siedet bei 276° unzersetzt und das spec. Gewicht seines Dampfes ist 7,4. Mit Wasserdämpfen verflüchtigt er sich in so grosser Menge, dafs ein mit dem Kochapparat verbundenes Kühlrohr in kurzer Zeit mit Krystallen erfüllt ist. Von Säuren wird er leicht und ohne Zersetzung gelöst; selbst beim Kochen mit concentrirter Salpetersäure, oder wenn man durch die Lösung in Salpetersäure salpetrige Säure leitet, bleibt er unverändert.

Der Cyanuräther bildet sich auch beim Erhitzen des zwei- oder dreibasischen cyanursäuren Silbers mit Jodäthyl in zugeschmolzenen Röhren auf 120° . Man öffnet die Röhren, wenn alles Silbersalz in Jodsilber übergeführt ist, entfernt das überschüssig zugesetzte Jodäthyl durch Erhitzen und kocht den Rückstand mit Weingeist aus. Aus der wein-

geistigen Lösung krystallisirt zuerst Cyanursäure, darauf Cyanuräther und zuletzt Biäthylcyanursäure. Vortheilhafter ist jedenfalls, den Cyanuräther durch Destillation des cyanursäuren Kali's mit ätherschwefelsaurem Kali darzustellen.

Zu den Analysen 1, 2 und 4 diente mit ätherschwefelsaurem Kali, zur Analyse 3 mit Jodäthyl dargestellter Cyanuräther.

1) 0,2758 Grm. lieferten 0,5136 Grm. Kohlensäure und 0,203 Grm. Wasser.

2) 0,5035 Grm. lieferten 0,935 Grm. Kohlensäure und 0,337 Grm. Wasser.

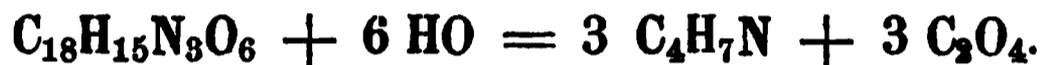
3) 0,1535 Grm. lieferten 0,286 Grm. Kohlensäure und 0,0985 Grm. Wasser.

4) 0,2347 Grm. lieferten mit Natronkalk geglüht 0,7362 Grm. Platinsalmiak.

	Berechnet nach der Formel $C_{13}H_{15}N_3O_6$		Gefunden			
			1.	2.	3.	4.
C	108	50,7	50,7	50,6	50,8	—
H	15	7,0	8,1	7,0	7,1	—
N	42	19,7	—	—	—	19,7
O	48	22,6	—	—	—	—
	<hr/>	<hr/>				
	213	100,0.				

Von Phosphorchlorid wird der Cyanuräther in der Wärme nicht zersetzt. Nachdem der größte Theil des Phosphorchlorids absublimirt war, wurde der Rückstand mit Wasser gewaschen und aus Weingeist umkrystallisirt; er schied sich daraus in dünnen sehr glänzenden Schuppen oder Blättchen ab, in welchen durch die Analyse kein Chlor nachgewiesen werden konnte und die bei der Verbrennung dieselbe Menge Kohlenstoff und Wasserstoff, wie der Cyanuräther, lieferten (0,3545 Grm. lieferten 0,6495 Grm. Kohlensäure und 0,223 Grm. Wasser = 50,0 pC. C und 7,0 pC. H).

Beim Vermischen der Lösungen von Cyanuräther und Kali in absolutem Weingeist tritt sogleich keine Reaction ein; nach 24 Stunden hat sich kohlen-saures Kali abgeschieden, dem kein cyanursaures oder cyansaures Salz beigemischt ist. Kocht man den Cyanuräther mit Kalilauge, so ist das Endproduct, wie Wurtz gefunden hat, Kohlensäure und Aethylamin.



Als Zwischenproduct entsteht jedoch ein anderer Körper, den man leichter gewinnt, wenn statt der Kalilauge Barytwasser zur Zersetzung angewandt wird.

Der Cyanuräther wird in einer Retorte so lange mit überschüssigem Barytwasser erwärmt, bis das Volum des sich ausscheidenden kohlen-sauren Baryts nicht mehr gröfser zu werden scheint; den überschüssigen Baryt entfernt man durch einen Strom Kohlensäure, filtrirt und verdunstet das Filtrat im Wasserbade. Bald scheiden sich an der Oberfläche farblose Oeltropfen ab, die zu Boden sinken, wenn sie eine gewisse Gröfse erreicht haben, und zugleich ist ein eigenthümlicher, nicht näher zu beschreibender, schwacher Geruch bemerklich. Den im Wasserbade bleibenden Rückstand löst man in wenig Weingeist, filtrirt und verdampft das Filtrat nochmals in sehr gelinder Wärme. Es bleibt ein farbloses dickflüssiges, in Wasser schwer, in Weingeist und Aether leicht lösliches Liquidum, das sich bei gelindem Erwärmen etwas verflüchtigt, aber bei 170° und schneller bei 200° zersetzt.

Die Analysen lieferten wenig übereinstimmende Resultate; der Kohlenstoff wurde zwischen 50 und 53 pC., der Wasserstoff zwischen 9 und 10 pC. schwankend gefunden. Der Grund lag in der Schwierigkeit, den Körper vollständig zu reinigen. — Eben so wenig gelang es, die Menge des

kohlensauren Baryts zu bestimmen, welche bei Zersetzung eines bekannten Gewichts Cyanuräthers gebildet wurde. Beim Kochen desselben mit Barytwasser in offenen Gefäßen verflüchtigte sich ein Theil mit den Wasserdämpfen; geschah das Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren, so ging die Zersetzung weiter, wie an dem Geruch nach Aethylamin beim Oeffnen der Röhren zu erkennen war. — Aus den gleich zu beschreibenden Zersetzungen liefs sich dagegen die Formel des ölartigen Körpers ableiten. Sie ist $C_{16}H_{17}N_3O_4$ und die procentische Zusammensetzung :

C_{16}	51,3
H_{17}	9,1
N_3	22,5
O_4	17,1
	100,0.

Er bildet sich aus dem Cyanuräther nach folgender Gleichung :



und zerlegt sich bei der Destillation in *Cyansäureäther* und *Biäthylharnstoff* :



Die Destillation wird in einer kleinen, vollkommen trockenen und mit gut gekühlter Vorlage versehenen Retorte ausgeführt. Zu Anfang geht der Cyansäureäther über, später der Biäthylharnstoff, der sich in Oelstreifen im Halse der Retorte herunterzieht.

Der *Cyansäureäther* ist bei nochmaliger Rectification mit eingesenktem Thermometer vollkommen rein. Er ist dann farblos, dünnflüssig, siedet bei 60° , besitzt einen sehr penetranten Geruch und zersetzt sich mit Wasser.

0,140 Grm. lieferten 0,256 Grm. Kohlensäure und 0,087 Grm. Wasser.

Berechnet nach der Formel		Gefunden	
$C_6H_5NO_2$			
C	36	50,7	49,9
H	5	7,0	6,9
N	14	19,8	—
O	16	22,5	—
<hr/>			
	71	100,0.	

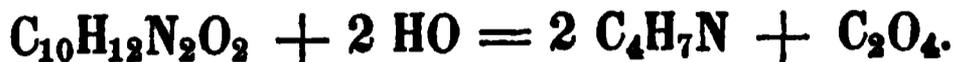
Den *Biäthylharnstoff* erhält man bei der ersten Destillation gelb gefärbt, kann ihn jedoch durch mehrmaliges Destilliren und Umkrystallisiren aus wasserfreiem Aether vollkómmen farblos bekommen. Er krystallisirt in langen, sehr glatten Prismen, die in Wasser, Weingeist und Aether leicht löslich sind, bei 106° schmelzen und bei ungefähr 250° unzersetzt destilliren.

1) 0,4238 Grm. lieferten 0,809 Grm. Kohlensäure und 0,406 Grm. Wasser.

2) 0,366 Grm. lieferten 0,690 Grm. Kohlensäure und 0,2455 Grm. Wasser.

Berechnet nach der Formel		Gefunden	
$C_{10}H_{12}N_2O_2$		1.	2.
C	60	51,7	51,2
H	12	10,3	10,5
N	28	24,1	—
O	16	13,8	—
<hr/>			
	116	100,0.	

Mit Kalilauge oder Kalkhydrat erhitzt zerlegt sich der *Biäthylharnstoff* in Kohlensäure und Aethylamin :



Das Aethylamin wurde in die salzsaure Verbindung übergeführt, die in absolutem Weingeist leicht löslich war und beim Verdunsten derselben in großen, zerfließlichen Krystallen anschofs.

0,394 Grm. lieferten 0,692 Grm. Chlorsilber.

Salzsaures Aethylamin

C_4H_7N, HCl	Berechnet	Gefunden
Chlor	43,4	43,5.

Das Platindoppelsalz bestand aus gelben Schuppen, die in Wasser und Weingeist ziemlich löslich waren.

0,6527 Grm. hinterliessen beim Glühen 0,2457 Grm. Platin.

Salzsaures Aethylamin-Platinchlorid

$C_4H_7N, HCl, PtCl_2$	Berechnet	Gefunden
Platin	39,2	39,0.

Der Biäthylharnstoff absorbiert trockenes Salzsäuregas unter Erwärmung und verwandelt sich in eine dickflüssige Masse, die bei der Destillation in *salzsauren Cyansäureäther* und *salzsaures Aethylamin* zerfällt :



Der *salzsaure Cyansäureäther* siedet constant bei 95° und besitzt einen penetranten, die Augen stark zu Thränen reizenden Geruch.

1) 0,275 Grm. lieferten 0,0926 Grm. Kohlensäure und 0,139 Grm. Wasser.

2) 0,202 Grm. lieferten 0,02516 Grm. Stickstoff.

3) 0,2605 Grm. lieferten nach dem Zersetzen mit Wasser 0,352 Grm. Chlorsilber.

	Berechnet nach der Formel		
	$C_6H_5NO_2, HCl$		Gefunden
C	36	33,3	33,6
H	6	5,5	5,6
N	14	12,9	10,8
Cl	36	33,3	33,8
O	16	15,0	—
	<hr/>	<hr/>	
	108	100,0.	

Wasser zersetzt den salzsauren Cyansäureäther augenblicklich mit der größten Heftigkeit in Kohlensäure und salzsaures Aethylamin :



Die Kohlensäure wurde an der Reaction mit Kalkwasser erkannt und in dem getrockneten salzsauren Aethylamin wurde der Chlorgehalt bestimmt. 0,348 Grm. lieferten 0,615 Grm. Chlorsilber, entsprechend 43,7 pC. Chlor (berechnet 43,5 pC. Chlor).

Salzsaurer Cyansäureäther kann auch direct durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in Cyansäureäther dargestellt werden, und eine ihm sich anschließende Verbindung wurde schon früher von Wöhler erhalten, nämlich salzsaure Cyansäure, C_2NHO_2 , HCl, die beim Ueberleiten von trockenem Salzsäuregas über cyansaures Kali entsteht.

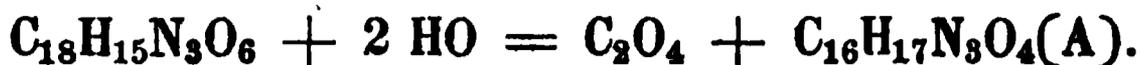
Aufser dem salzsauren Cyansäureäther bildet sich beim Erhitzen der Verbindung des Biäthylharnstoffs mit Salzsäure noch *salzsaures Aethylamin*, das in der Retorte zurückbleibt und durch Umkrystallisiren gereinigt wird. Bei einer Chlorbestimmung lieferten 0,3305 Grm. 0,5885 Grm. Chlorsilber, entsprechend 43,9 pC. Chlor (berechnet 43,5 pC. Chlor).

Gegen Chlor zeigt der Biäthylharnstoff ein ähnliches Verhalten wie gegen Salzsäure, indem nämlich als *Hauptproducte* wieder salzsaurer Cyansäureäther und salzsaures Aethylamin gewonnen werden. Beide wurden durch Destillation getrennt und das in der Retorte zurückbleibende salzsaure Aethylamin, so wie das aus dem salzsauren Cyansäureäther durch Zersetzen mit Wasser gewonnene salzsaure Aethylamin analysirt. Die Zersetzung läßt sich aber nicht durch eine einfache Gleichung wiedergeben, weil sich noch andere Producte, wenn auch in geringer Menge, bilden müssen. In der That färbt sich auch der Biäthylharnstoff bei Behandlung mit Chlor braun, und es bleiben bei der Destillation aufser salzsaurem Aethylamin noch dunkelgefärbte Zersetzungsproducte in der Retorte.

Aus dem Cyanuräther sind also durch Behandlung mit Barytwasser u. s. w. $\frac{2}{3}$ des Kohlenstoffs als Cyansäureäther

und $\frac{1}{3}$ als Kohlensäure und Aethylamin erhalten. Die aufeinander folgenden Zersetzungen sind :

1) Cyanuräther mit Barytwasser gekocht :



2) Oelartiger Körper A destillirt :



3) Biäthylharnstoff mit Salzsäure behandelt und destillirt :



Trockenes *Chlor* läßt den gepulverten Cyanuräther bei gewöhnlicher Temperatur ganz unverändert, auch bei 100° findet keine oder nur sehr geringe Einwirkung statt; bei 150° dagegen wird es stark absorbirt und er verwandelt sich unter Salzsäureentwicklung in eine schwach gelbliche, in der Kälte zähe Masse. Das Ueberleiten des Chlors wurde unterbrochen, sobald man keine Salzsäureentwicklung bei 150° mehr wahrnahm.

Zur Entfernung von etwas unverändertem Cyanuräther und anhängender Salzsäure lösten wir das Product in absolutem Weingeist und fügten dann Wasser hinzu; es entstand zuerst eine milchige Trübung, die nach längerem Stehen unter Abscheidung eines syrupartigen Körpers verschwand. Dieser wurde noch mehreremal auf gleiche Weise behandelt, bis die überstehende Flüssigkeit nicht mehr sauer reagirte.

Nach dem Trocknen über Schwefelsäure war die Verbindung in der Regel hart und vollkommen durchsichtig und nahm nur einigemal krystallinische Structur an; sie wurde in gelinder Wärme zähe, dann dünnflüssig und zersetzte sich beim Versuch, sie zu destilliren; in Wasser ist sie nicht, in absolutem Weingeist leicht löslich; salpetersaures Silber bringt in der Lösung keinen Niederschlag hervor. — Aus der Analyse ging hervor, daß noch Spuren des unveränderten Cyanuräthers beigemischt waren.

1) 0,4375 Grm. lieferten 0,4905 Grm. Kohlensäure und 0,139 Grm. Wasser.

2) 0,4215 Grm. lieferten 0,673 Grm. Chlorsilber.

Andere Bereitung :

3) 0,295 Grm. lieferten 0,305 Grm. Kohlensäure und 0,079 Grm. Wasser.

4) 0,223 Grm. lieferten 0,1805 Grm. Chlorsilber.

	Berechnet nach der Formel		Gefunden	
	$C_{18}H_{11}Cl_4N_3O_6$		1 u. 2	3 u. 4
C	108	30,8	30,6	31,9
H	11	3,1	3,5	3,3
Cl	142	40,4	39,5	40,0
N	42	11,9	—	—
O	48	13,8	—	—
	<hr/>	<hr/>		
	351	100,0.		

Durch Einwirkung des Chlors auf Cyanuräther bei 150° waren mithin 4 Atome H durch Cl substituirt.

Der gechlorte Cyanuräther wird in weingeistiger Lösung schon in der Kälte von weingeistigem Kali unter Abscheidung von kohlensaurem Kali und Chlorkalium zersetzt. Zur quantitativen Bestimmung der austretenden Kohlensäure und des Chlors lösten wir eine gewogene Menge des Cyanuräthers in absolutem Weingeist, fügten eine gleiche Lösung von reinem Aetzkali hinzu und ließen im verschlossenen Gefäße 24 Stunden stehen; der Niederschlag wurde abfiltrirt, mit absolutem Weingeist gewaschen, in Wasser gelöst und dann mit salpetersaurem Kalk oder Strontian die Kohlensäure und mit salpetersaurem Silber das Chlor gefällt.

1) 1,519 Grm. lieferten 0,64 Grm. kohlensauren Strontian und 1,266 Grm. Chlorsilber.

2) 0,244 Grm. lieferten 0,0341 Grm. kohlensauren Kalk und 0,2148 Grm. Chlorsilber.

	1.	2.
Kohlensäure	13,1	14,0 pC.
Chlor	20,6	21,7 pC.

• Wenn der gechlorte Cyanuräther, $C_{18}H_{11}Cl_4N_3O_6$, 2 At. Chlor und 1 At. Kohlensäure verlöre, würde dieses 12,3 pC. Kohlensäure und 20,3 pC. Chlor ausmachen, welche Zahlen den gefundenen sehr nahe liegen, und die Zersetzung könnte nach der Gleichung



Eine Verbindung von der Zusammensetzung $C_{16}H_{11}Cl_2N_3O_4$ läßt sich auch wirklich aus der von Chlorkalium und kohlen-saurem Kali filtrirten alkoholischen Flüssigkeit abscheiden. Man fällt das noch gelöste Kali durch Einleiten von Kohlen-säure, filtrirt, concentrirt das Filtrat und vermischt mit Wasser, welches eine dem gechlorten Cyanuräther sehr ähnliche zähe Substanz fällt; sie wurde noch einigemal in Weingeist gelöst, mit Wasser wieder gefällt, dann über Schwefelsäure getrock-net und analysirt.

1) 0,2387 Grm. lieferten 0,341 Grm. Kohlensäure und 0,1165 Grm. Wasser.

2) 0,227 Grm. lieferten 0,266 Grm. Chlorsilber.

	Berechnet nach der Formel		Gefunden
	$C_{16}H_{11}Cl_2N_3O_4$		
C	96	38,1	38,9
H	11	4,4	5,4
Cl	71	28,2	28,9
N	42	16,6	—
O	32	12,7	—
	<hr style="width: 50%; margin-left: 0;"/>	<hr style="width: 50%; margin-left: 0;"/>	
	252	100,0.	

Weitere Versuche konnten mit dieser Substanz nicht an-gestellt werden, wir besaßen von derselben zu wenig und unterlassen es daher, irgend eine Vermuthung über ihre Con-stitution zu äußern.

Biäthylcyanursäure. Die Mutterlaugen, aus welchen der größte Theil des Cyanuräthers herauskrystallisirt ist, hinterlassen nach dem Verdunsten des Weingeistes einen braunen dickflüssigen Rückstand. Dieser wird mit Barytwasser gekocht, wobei sich flüchtige Basen — wahrscheinlich ein Gemenge von Methylamin und Aethylamin — entwickeln und welches den Rest des Cyanuräthers zersetzt. Man fällt, wenn sich keine flüchtigen Basen mehr entwickeln, mit Kohlensäure den überschüssigen Baryt, filtrirt und verdunstet. Es scheiden sich der ölförmige Körper $C_{16}H_{17}N_3O_4$ und nach längerem Stehen krystallinische Rinden aus, welche biäthylcyanursaurer Baryt zu sein scheinen; man reinigt sie durch Abgießen des ölförmigen Körpers und Abwaschen mit kaltem Weingeist, löst sie darauf in heißem Wasser, fällt den Baryt mit Schwefelsäure und filtrirt; beim Erkalten setzen sich Krystalle von Biäthylcyanursäure ab, die aus heißem Wasser, Weingeist oder Aether umkrystallisirt werden.

Die Krystalle sind vollkommen durchsichtig, ziemlich hart und können 4 Linien groß erhalten werden. Sie gehören dem monotrimetrischen System an und krystallisiren aus der wässerigen Lösung in der Regel in sechsseitigen Säulen mit rhomboëdrischer Zuspitzung, aus der weingeistigen Lösung beim langsamen Verdunsten in stumpfen Rhomboëdern, bald ohne andere Flächen, bald an den Kanten durch andere Rhomboëderflächen abgestumpft. Sie lösen sich leicht in Weingeist, Aether und heißem Wasser, schwierig in kaltem Wasser, schmelzen bei 173° , erkalten zuweilen bis 162° ohne zu erstarren, und verflüchtigen sich in höherer Temperatur unzersetzt.

Zur Analyse wurde die Biäthylcyanursäure entweder nur bei 100° getrocknet, oder einige Zeit geschmolzen.

1) 0,4475 Grm. lieferten 0,738 Grm. Kohlensäure und 0,246 Grm. Wasser.

2) 0,222 Grm. lieferten 0,368 Grm. Kohlensäure und 0,128 Grm. Wasser.

	Berechnet nach der Formel		Gefunden	
	$C_{14}H_{11}N_3O_6$		1.	2.
C	84	45,4	45,0	45,2
H	11	5,9	6,1	6,3
N	42	22,7	—	—
O	48	26,0	—	—
	<hr/>	<hr/>		
	185	100,0.		

Die Biäthylcyanursäure löst sich leicht in verdünntem Ammoniak, Kali oder Barytwasser, beim Verdunsten krystallisirt sie aber unverändert heraus; Ammoniakgas wird von ihr weder bei gewöhnlicher noch in höherer Temperatur absorbirt. Versetzt man die heisse ammoniakalische Lösung mit salpetersaurem Silber, so scheiden sich beim Erkalten Nadeln von *biäthylcyanursaurem Silber* ab; durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser erhält man sie vollkommen rein. Sie sind weifs, färben sich am Lichte allmählig dunkler, schmelzen beim Erhitzen und geben ein Sublimat von Biäthylcyanursäure.

Nach dem Trocknen bei 100° wurden sie analysirt :

- 1) 0,5885 Grm. lieferten beim Glühen 0,215 Grm. Silber.
- 2) 0,332 Grm. lieferten beim Glühen 0,121 Grm. Silber.
- 3) 0,761 Grm. lieferten 0,799 Grm. Kohlensäure und 0,2565 Grm. Wasser.
- 4) 0,527 Grm. lieferten 0,551 Grm. Kohlensäure und 0,170 Grm. Wasser.
- 5) 0,7138 Grm. lieferten 0,739 Grm. Kohlensäure und 0,230 Grm. Wasser.
- 6) 0,727 Grm. lieferten 1,580 Grm. Platinsalmiak.
- 7) 0,3655 Grm. lieferten 0,7605 Grm. Platinsalmiak.

Berechnet nach der Formel $C_{14}H_{10}AgN_3O_6$			Gefunden						
			1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
C	84	28,7	—	—	28,6	28,5	28,2	—	—
H	10	3,4	—	—	3,7	3,7	3,5	—	—
Ag	108	36,9	36,6	36,5	—	—	—	—	—
N	42	14,4	—	—	—	—	—	13,7	13,4
O	48	16,6	—	—	—	—	—	—	—
		<hr/>							
		292	100,0.						

Die ammoniakalische Lösung der Biäthylcyanursäure giebt mit essigsaurem Kupfer einen rosarothem, anfangs amorphen, bald krystallinisch werdenden Niederschlag, der sich in Ammoniak mit blauer Farbe löst. Beim Verdunsten dieser Lösung schießen lange blaue Nadeln von variirender Zusammensetzung an. Salpetersaures Quecksilberoxydul fällt die ammoniakalische Lösung der Biäthylcyanursäure; war sie heiß, so setzen sich erst beim Erkalten concentrisch gruppirte kleine Nadeln ab. — Aehnlich verhält sich essigsaures Blei; aus der heißen Lösung setzt sich das Bleisalz beim Erkalten in warzenförmigen Krystallgruppen ab.

Das biäthylcyanursaure Blei liefert bei der Destillation mit äthylschwefelsaurem Kali Cyanuräther.

Die Biäthylcyanursäure wird von Kali und Barytwasser nur schwierig angegriffen; man kann sie damit kochen, ohne dafs merkliche Zersetzung eintritt. Erhitzt man mit Barytwasser in zugeschmolzenen Röhren über 100° , so wird kohlen-saurer Baryt gebildet und beim Oeffnen des Rohrs erkennt man Aethylamin am Geruch; in der Lösung ist aber nur noch unzersetzte Biäthylcyanursäure und keine Substanz, die dem ölförmigen Körper $C_{16}H_{17}N_3O_4$ entsprechen würde. Schmilzt man mit Kalihydrat, so geht Aethylamin und wahrscheinlich auch Ammoniak über.

Außer den beschriebenen Verbindungen, deren chemische Natur festgestellt ist, haben wir noch andere in geringer

Menge beobachtet. Wir mußten uns begnügen, einige wenige Eigenschaften und die Zusammensetzung zu ermitteln, machen jedoch keinen Anspruch darauf, diese schon richtig gefunden zu haben, weil wir nicht genug zur vollständigen Reinigung besaßen. Die Veröffentlichung geschieht nur, um vielleicht bei den späteren Untersuchungen desselben Gegenstandes als Fingerzeig zu dienen.

I. Aus der ersten Lösung des rohen Cyanuräthers in Weingeist scheidet sich ein flockiger Niederschlag ab, der in Weingeist ziemlich, in heißem Wasser schwer löslich ist und sich daraus beim Erkalten wieder flockig absetzt. Von salzsäurehaltigem Wasser wird er schon in der Wärme vollständig gelöst und fällt beim Verdunsten der Lösung scheinbar unverändert nieder; auch unter dem Mikroskop zeigt er dann keine Spur von Krystallisation. Er stellt nach dem Trocknen ein gelblich-weißes Pulver dar, das nicht rein weiß erhalten werden konnte. Bei 256° sublimirt er unter Abscheidung von Kohle in feinen weißen Nadeln.

1) 0,275 Grm. lieferten 0,396 Grm. Kohlensäure und 0,140 Grm. Wasser = 39,3 pC. C und 5,4 pC. H.

2) 0,2155 Grm. lieferten 0,08062 Grm. Stickstoff = 37,4 pC. N.

II. Bei Behandlung des Cyanuräthers mit Baryt und Destillation des ölförmigen Rückstandes ging zugleich mit dem Biäthylharnstoff eine Substanz über, die wegen ihrer geringen Löslichkeit in kaltem Weingeist leicht vom Biäthylharnstoff zu trennen war. Aus heißem Wasser krystallisirt sie in Nadeln, aus heißem Weingeist in weichen, filzig vereinigten Nadeln; in Ammoniak löst sie sich mit Leichtigkeit und die Lösung giebt mit salpetersaurem Silber einen weißen Niederschlag. Sie ist schmelzbar und sublimirbar.

1) 0,1415 Grm. lieferten 0,2352 Grm. Kohlensäure und 0,0825 Grm. Wasser = 45,3 pC. C und 6,4 pC. H.

2) 0,1578 Grm. lieferten 0,2603 Grm. Kohlensäure und 0,096 Grm. Wasser = 44,9 pC. C und 6,7 pC. H.

3) 0,201 Grm. der Silberverbindung, bei 90° getrocknet, lieferten 0,0694 Grm. Chlorsilber = 26,2 pC. Ag.

4) 0,206 Grm. der Silberverbindung, bei 90° getrocknet, lieferten 0,228 Grm. Kohlensäure und 0,082 Grm. Wasser = 30,2 pC. C und 4,4 pC. H.

**Die Absorptionscoëfficienten des Aethylwasserstoffs ;
von *Friedrich Schickendantz*.**

Die Versuche, welche ich zur Ermittlung nachstehender Absorptionscoëfficienten auf Prof. Bunsen's Veranlassung in dessen Laboratorium anstellte, wurden mit dem Gase ausgeführt, welches man durch Zersetzung von Zinkäthyl mit Wasser erhält. Ich bewerkstelligte diese Zersetzung in der Art, daß ich in eine mit Quecksilber gefüllte Arzneiflasche eine kleine Kugel mit Zinkäthyl aufsteigen liefs und dann etwas Wasser hinzubachte. Das so erhaltene Gas wurde in ein Absorptionsrohr übergefüllt, mittelst Schwefelsäure, welche in einer Coakskugel eingebracht wurde, von dem etwa beigemengten Aetherdampf befreit und dann durch eine Kalikugel getrocknet. Die mit demselben angestellten Analysen ergaben, daß es reiner Aethylwasserstoff war.

I. Analyse :

	Vol.	T.	Druck in M.	Vol. bei 0° und 1 Met.
Anfängliches Volum	102,1	5,6	0,2091	20,92
Nach Zulassung von Sauerstoff	521,9	5,5	0,6310	322,85
Nach der Explosion	473,9	5,8	0,5825	270,30
Nach Absorption der Kohlensäure . . .	428,3	2,5	0,5447	231,18

	Gefunden	Berechnet
Angewandtes Gas	20,98	20,47
Contraction	52,55	51,18
Gebildete Kohlensäure	39,12	40,94.

II. Analyse.

	Volum	T.	Druck	Vol. bei 0° und 1 Met.
Anfängliches Volum	78,78	1	0,1784	14,00
Nach Zulassung von Sauerstoff . .	514,39	1,7	0,6138	313,78
Nach der Explosion	483,30	1,5	0,5818	279,64
Nach Absorption der Kohlensäure . .	454,90	1,2	0,5581	252,79

	Gefunden	Berechnet
Angewandtes Gas	14,00	13,64
Contraction	34,14	34,09
Gebildete Kohlensäure	26,85	27,27.

Die Beobachtungen wurden mit dem in Bunsen's „gasmometrischen Methoden“ S. 147 angegebenen Absorptiometer ausgeführt und die Berechnungen nach den daselbst aufgestellten Formeln ausgeführt. Ich erhielt :

Nummer des Versuchs	Temperatur	Coëfficient gefunden	Berechnet nach 1)	Differenz
1	2°,0	0,087576	0,087741	— 0,000165
2	6°,2	0,074754	0,075064	— 0,000310
3	8°,3	0,068751	0,069556	— 0,000195
4	15°,5	0,054888	0,054878	+ 0,000010
5	21°,5	0,045589	0,047617	— 0,002028

Aus dem Mittel der Versuche 1, 2, 3; 2, 3, 4 und 3, 4, 5 ergibt sich die Interpolationsformel :

$$1) \quad c = 0,094556 - 0,0035324 t + 0,00006278 t^2,$$

mittelst deren man folgende Absorptionscoëfficienten des Aethylwasserstoffs für Wasser erhält :

Temp.	Coëfficient	Temp.	Coëfficient	Temp.	Coëfficient
0°	0,0946	9°	0,0678	18°	0,0513
1	0,0911	10	0,0655	19	0,0501
2	0,0877	11	0,0633	20	0,0490
3	0,0845	12	0,0612	21	0,0480
4	0,0814	13	0,0595	22	0,0473
5	0,0785	14	0,0574	23	0,0465
6	0,0756	15	0,0557	24	0,0459
7	0,0729	16	0,0541		
8	0,0703	17	0,0536		

Die gefundenen Werthe stimmen sehr nahe mit den für Methyl in Bunsen's gasometrischen Methoden angegebenen Zahlen überein. Die Curven, welche die Coëfficienten beider Gase darstellen, sind nämlich, wie Fig. 3 der Tafel I zeigt, nahezu parallel und nur wenig von einander verschieden. Da Aethylwasserstoff C_4H_6 und Methyl C_2H_3 polymer sind, so liegt der Gedanke nahe, dass die beobachtete Beziehung keine zufällige, sondern eine durch die chemische Constitution beider Gase bedingte sein könnte. Es würde daher nicht ohne Interesse sein, zu untersuchen, ob nicht auch Aethyl und Butylwasserstoff, die ebenfalls polymer sind, ein ähnliches Verhalten zeigen.

Ueber die Einwirkung alkoholischer Kalilösung auf verschiedene Chlorverbindungen ;

von *M. Berthelot**).

Die Einwirkung einer alkoholischen Kalilösung auf organische Chlorverbindungen war bisher wesentlich als der Einwirkung wässriger Kalilösung ähnlich betrachtet worden, und die Vortheile, welche die Anwendung der ersteren Lösung bot, wurden lediglich der gleichzeitigen Berührung des

*) *Ann. chim. phys.* [3] LIV, 87.

Kali's und der Chlorverbindung innerhalb eines und desselben Lösungsmittels zugeschrieben; unter diesen begünstigenden Umständen kann die Chlorverbindung leichter ihren Gehalt an Chlor ganz oder theilweise abgeben:



oder auch ihn gegen Sauerstoff austauschen:



ohne dafs der Alkohol an der Zersetzung Theil zu nehmen scheint.

Der Vorgang erfolgt indessen nicht immer in dieser Weise, und in vielen Fällen läfst sich nachweisen, dafs der Alkohol selbst an der Zersetzung Theil nimmt; bald verbindet er sich im Entstehungszustand, bald erleidet er vollständige Zersetzung.

Ich habe in dieser Beziehung gezeigt *), dafs die Umwandlung des Bromäthyls zu gewöhnlichem Aether, bei der Einwirkung alkoholischer Kalilösung, keineswegs einfach auf dem Austausch von Sauerstoff gegen Brom beruht, wie dies die Gleichung $\text{C}_4\text{H}_5\text{Br} + \text{KO} = \text{C}_4\text{H}_5\text{O} + \text{KBr}$ ausdrücken würde, sondern dafs hierbei der Alkohol direct an der Aetherbildung Theil nimmt. Es ist die Menge des sich hierbei bildenden Aethers doppelt so grofs, als sie nach der eben angegebenen Gleichung sein sollte. Wendet man statt des Alkohols Glycerin oder Mannit an, so erhält man eigenthümliche Verbindungen.

Bei der Untersuchung, wie eine alkoholische Kalilösung auf mehrere an Chlor reiche Verbindungen einwirkt, habe ich einige Erscheinungen beobachtet, bei welchen es sich in noch entschiedenerer Weise zeigt, dafs der Alkohol an der Zersetzung Theil nimmt; denn bei dem Erhitzen von

*) Diese Annalen XCII, 351.

Alkohol mit Kali und solchen Substanzen auf 100° bildet sich Aethylengas.

Erhitzt man z. B. in zugeschmolzenen Röhren eine Mischung von Kali, Alkohol und Zweifach-Chlorkohlenstoff C_2Cl_4 oder Chloroform C_2HCl_3 eine Woche lang auf 100° , so bildet sich eine gewisse Menge reines Aethylengas.

Diese letztere Beobachtung steht mit einem Versuch von Hermann*) in Einklang, bei welchem Bromoform bei der Zersetzung durch alkoholische Kalilösung eine Mischung von Aethylengas und Kohlenoxyd ergab; nur konnte unter den Umständen, unter welchen ich den Versuch anstellte, die Bildung von Kohlenoxyd nicht beobachtet werden, da während der Dauer des Versuchs dieses Gas durch eine wässrige oder alkoholische Kalilösung absorbiert und zu Ameisensäure umgewandelt wird. Die Gegenwart von Alkohol beschleunigt diese Umwandlung.

Die Zersetzung des Alkohols bei Einwirkung von Kali und der Chlorverbindung bei einer so niedrigen Temperatur wie 100° und die Bildung von Aethylengas unter diesen Umständen sind äußerst bemerkenswerthe Erscheinungen. Sie beruhen nicht auf einer directen Einwirkung des Kali's auf den Alkohol, denn diese beiden Substanzen können mit einander mehrere Stunden lang selbst auf 200° erhitzt werden, ohne daß sie gegenseitig einwirken. Man könnte vielleicht diese Bildung von Aethylengas mit der Unbeständigkeit gewisser complicirterer, dem Diäthylin und dem Aethylmannit analoger Verbindungen in Zusammenhang bringen, welche sich aus dem Alkohol und den von der Chlorverbindung sich ableitenden sauerstoffhaltigen Verbindungen zu bilden streben; aber ich sehe nicht ein, wie sich diese Erklärungsweise auf die folgenden Thatsachen anwenden ließe.

*) Diese Annalen XCV, 211.

Erhitzt man eine alkoholische Kalilösung mit Anderthalb-Chlorkohlenstoff C_2Cl_4 oder Einfach-Chlorkohlenstoff C_4Cl_4 in zugeschmolzenen Röhren eine Woche lang auf 100° , so bildet sich eine Mischung von Aethylengas C_2H_4 und Wasserstoffgas.

Die Bildung dieser beiden Gase, und namentlich die des letzteren, bezeugt, dass hier tiefer gehende und complicirtere Zersetzungen vor sich gehen als man es bezüglich der Einwirkung einer chlorhaltigen Verbindung auf alkoholische Kalilösung glauben sollte. Diese tief gehenden Zersetzungen werden auch noch durch andere Erscheinungen nachgewiesen.

In der That bildet sich nicht nur unter jenen Umständen aus Chlorkohlenstoff C_2Cl_4 Kohlensäure C_2O_4 , aus Chloroform C_2HCl_3 Ameisensäure C_2HO_3 , HO , aus Chlorkohlenstoff C_4Cl_6 Oxalsäure C_4O_6 , $2 HO$, es bilden sich mit andern Worten nicht nur einfachere und stabile Körper durch Substitution von Sauerstoff an die Stelle des Chlors, sondern zugleich entstehen auch verschiedene flüssige Producte und hauptsächlich unlösliche humusartige Substanzen, die den bei der Einwirkung von Alkalien auf Glucose sich bildenden ähnlich sind*). Diese Substanzen scheinen aus sehr sauerstoffreichen, dem Glycerin und den Zuckerarten analogen Körpern zu entstehen, welche sich bei der Substitution des Chlors durch Sauerstoff zu bilden streben und im Entstehungszustand eine Zersetzung durch das Kali erleiden.

*) Die aus dem Chlorkohlenstoff C_2Cl_4 entstandene Substanz ergab, mit Wasser und verdünnter Salzsäure ausgewaschen und dann im leeren Raume getrocknet, 52,2 pC. C, 4,8 H, 12,2 Cl, 6,8 Asche. Die aus dem Chlorkohlenstoff C_4Cl_6 entstandene enthielt 38,5 pC. C, 5,5 H, 4,0 Cl, 21,7 Asche.

**Glycerinsäure, ein Product der freiwilligen Zersetzung
des Nitroglycerins;**

von *Warren de la Rue* und *Hugo Müller*.

Vor einigen Jahren machten wir die Beobachtung, daß Nitroglycerin, welches nach der Methode von De Vry dargestellt und von aller anhängenden Säure sowohl als von überschüssigem Glycerin befreit war, im Laufe des Sommers, während dessen die Temperatur unseres Laboratoriums auf circa 30° C. stieg, sich allmählig zersetzte.

Diese Entmischung machte sich zuerst durch eine grünliche Färbung bemerklich, welche das Nitroglycerin annahm; es entwickelten sich salpetrige Dämpfe, denen bald eine reichliche Gasentwicklung folgte. Im Laufe von einigen Monaten war der größte Theil des Nitroglycerins verschwunden und das Gefäß mit Krystallen und einer leicht in Wasser löslichen dicklichen Flüssigkeit angefüllt.

Wir untersuchten damals die Producte dieser Umsetzung, und fanden, daß die ausgeschiedenen Krystalle reine Oxalsäure waren. Die Mutterlauge, welche außer Oxalsäure und Salpetersäure noch eine dickflüssige Substanz enthielt, wurde, um die weitere Abscheidung der Oxalsäure und Salpetersäure zu bewirken, mit kohlensaurem Baryt gesättigt, der ausgeschiedene oxalsäure Baryt abfiltrirt und die Flüssigkeit allmählig eingedampft, wodurch fast aller salpetersaurer Baryt nach und nach abgeschieden wurde. Die endlich syrupdick gewordene Flüssigkeit wurde nunmehr über Schwefelsäure stehen lassen und trocknete da zu einer vollkommen amorphen glasigen Masse ein. Diese amorphe Masse enthielt eine erhebliche Menge Baryt an eine organische Säure gebunden. Zum Zweck des Wiederauflösens mit wenig Wasser

übergossen, wurde sie weiß, und indem sich ein Theil löste, schied sich ein anderer als weißer krystallinischer Körper aus. Diese krystallinische Substanz war ziemlich leicht in Wasser löslich und schied sich beim Eindampfen über Schwefelsäure in traubigen, aus Blättchen bestehenden Krystallaggregaten aus, welche unlöslich in Alkohol waren und beim Erhitzen schmolzen, sich stark aufblähten und den Geruch wie verkohlender Weinstein entwickelten.

Das mehrmals umkrystallisirte Salz verlor über Schwefelsäure getrocknet fast Nichts an Gewicht.

Eine Barytbestimmung gab für 0,5324 Substanz 0,3560 schwefelsauren Baryt, entsprechend 39,33 pC. Baryum.

Eine zweite Analyse des bis zum Schmelzen erhitzten und in der Wärme getrockneten Salzes gab für 0,6830 Substanz 0,4610 schwefelsauren Baryt, entsprechend 39,70 pC. Baryum.

Die aus dem Barytsalz abgeschiedene Säure bildete einen dicken Syrup und konnte nicht krystallisirt erhalten werden.

Die abgeschiedene Säure mit kohlen-saurem Kupfer gesättigt, bildete eine blaugrüne Lösung, die zu einer amorphen sehr löslichen Masse eintrocknete, welche unter Umständen krystallisirte. Beim Kochen schien sich die Lösung zu zersetzen, indem Kupferoxydul ausgeschieden wurde.

Die bei der Darstellung des krystallisirten Barytsalzes erhaltene Mutterlauge konnte nicht krystallinisch erhalten werden. Sie enthielt ebenfalls ein Barytsalz; da es aber nicht in bestimmter Form und frei von der vorhergehenden Verbindung erhalten werden konnte, wurde es nicht weiter untersucht.

Die Säure des krystallisirten Barytsalzes war demnach das einzige Product dieser Zersetzung des Nitroglycerins, welches einiges Interesse zu haben schien; da jedoch die erhaltene Menge nur gering war und die Darstellung nicht

sogleich wiederholt werden konnte, so unterblieb damals bis auf Weiteres die genauere Untersuchung dieses Gegenstandes.

Neuerdings ist nun von Debus und von Socoloff die Einwirkung der Salpetersäure auf das Glycerin studirt und unter den Producten die Säure $C_6H_6O_8$ aufgefunden worden. Die Veröffentlichung dieser Untersuchungen brachte uns die eben beschriebenen Beobachtungen wieder in Erinnerung, und es bedurfte wohl kaum mehr eines weiteren Beleges für die Identität unserer Säure mit der Glycerinsäure. Dessenungeachtet aber haben wir mit dem Rest unseres Präparates noch einige Versuche angestellt, deren Resultate die letzten Zweifel in dieser Beziehung ausschliessen.

Da unter den beschriebenen Salzen der Glycerinsäure das Kalksalz am besten charakterisirt erschien; so zersetzten wir unser Barytsalz mit Oxalsäure und sättigten die Lösung mit kohlensaurem Kalk. Durch Abdampfen und Zusatz einer geringen Menge Alkohols zur Beförderung der Krystallisation schied sich das Kalksalz in schönen blätterigen Krystallen mit allen den Eigenschaften aus, welche Debus und Socoloff diesen Salzen zuschreiben.

Die Analyse des so erhaltenen Kalksalzes gab folgende Zahlen :

- I. 1,2710 lufttrockenes Salz verloren, längere Zeit bis zum Schmelzen und dann auf 160° erhitzt, 0,1759 Wasser und gaben 0,4370 kohlensauren Kalk, welche Zahlen 13,83 pC. Wasser und 13,75 pC. Calcium entsprechen.
- II. 0,4546 desselben Salzes, längere Zeit über Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet und mit chromsaurem Blei vermischt verbrannt, gaben 0,4205 Kohlensäure, entsprechend 25,22 pC. Kohlenstoff, und 0,2077 Wasser, entsprechend 5,07 pC. Wasserstoff.

Die von Debus für dieses Salz aufgestellte Formel $C_6H_5CaO_8 + 2HO$ verlangt:

				Analysen
Kohlenstoff	6	36	25,17	25,22
Wasserstoff	7	7	4,89	5,07
Calcium	1	20	13,98	13,75
Sauerstoff	10	80	55,96	—
		<hr/>	<hr/>	
		143	100,00.	

Notiz über Selencyanallyl.

Es war nicht unwahrscheinlich, daß es ein Senföl geben könne, worin der Schwefel durch Selen vertreten ist = C^6H^5, C^2NSe^2 . Es mußte durch wechselseitige Zersetzung von Jodpropylen, C^6H^5J , und Selencyankalium erhalten werden. Hierüber liefs ich von Hrn. Tycho Schiellerup einige Versuche machen. Er fand, daß durch schweflige Säure kalt gefälltes rothes Selen mit Leichtigkeit von einer Lösung von Cyankalium aufgelöst wird, daß also die einfachste Art ist, sich Selencyankalium zu verschaffen. Enthält das Cyankalium cyansaures Salz, so braucht man die Lösung nur zu kochen, um dieses zu zerstören; das Selencyankalium kann dann durch Alkohol vom kohlsauren Kali getrennt werden.

Eine Auflösung von reinem Salz in Alkohol wurde nach gleichen Aequivalentgewichten mit Jodpropylen im Wasserbade der Destillation unterworfen, in einem Apparate, der 12 Stunden lang das Zurückfließen des sich condensirenden Products gestattete. Dann wurde es abdestillirt und mit Wasser vermischt. Es schied sich ein gelbes, im Wasser

untersinkendes Oel von einem unbeschreiblich widerwärtigen Knoblauchgeruch aus. An der Luft röthete es sich allmählig durch frei werdendes Selen. Auf die Haut eingerieben bewirkte es keine Entzündung. Durch Behandlung mit Chlorcalcium und Rectification wurde es farblos erhalten. Es war offenbar ein Gemenge von mehreren Körpern, denn bei der Destillation stieg sein Siedepunkt von 150° bis auf 184° . Die Menge, die zu Gebote stand, war zu klein, um daraus durch fractionirte Destillation Verbindungen von bestimmter Zusammensetzung erhalten zu können, und von weiteren Versuchen schreckte der das ganze Laboratorium verpestende abscheuliche Geruch ab. Bei der Analyse des Oels von 150° Siedepunkt wurden 38,5 pC. Kohlenstoff und 42 pC. Selen erhalten, statt nach der obigen Formel 32,6 und 54,4.

In der Hoffnung, einen dem Rhodallin analogen krystallisirbaren Körper daraus erhalten zu können, wurde das Oel mit concentrirtem Ammoniak längere Zeit in Berührung gelassen, theils bei gewöhnlicher Temperatur, theils in einer Röhre eingeschlossen bei 100° . Das Oel schien etwas vermindert zu sein, doch war Nichts Krystallisirendes entstanden. Als das damit in Berührung gewesene Ammoniak durch Kochen vertrieben und dann Salzsäure zugemischt wurde, schied sich eine Menge rothes Selen aus, und als hierauf, um auf eine flüchtige Base zu prüfen, Kalilauge zugemischt wurde, schied sich von Neuem rothes Selen aus, das sich aber dann gleich wieder auflöste.

Diese Versuche zeigen wenigstens so viel, daß wirklich die gesuchte oder eine ähnliche Selenverbindung existirt.

W.

Ueber die Einwirkung von Kali auf Wolle; nach C. G. Williams*).

Williams hatte bei früheren Versuchen über die Zersetzung von Proteinsubstanzen durch Hitze gefunden, daß Federn, für sich der trockenen Destillation unterworfen, ein Destillat geben, welches neben beträchtlichen Mengen von Pyrrol verschiedene flüchtige Basen enthält; dabei entwickelte sich ein schwefelhaltiges, auf Bleihyperoxyd unter starker Wärmeentwicklung rasch einwirkendes Gas. Veranlaßt durch Limpricht's und Schwanert's Mittheilung**), welche als flüchtige organische Base unter den Producten der Destillation von Horn mit Kali nur Amylamin angeben, nahm Williams seine Versuche wieder auf, unter Anwendung von Wolle als Proteinsubstanz. Bei dem Eintragen von Flanell in siedende mäsig concentrirte Kalilösung löste sich die Wolle sofort; bei dem Einkochen der Flüssigkeit trat starkes Schäumen ein, unter Entwicklung von viel Ammoniak und des Geruchs nach einer ein Alkoholradical enthaltenden Base. Die Masse wurde dann in einer eisernen Retorte destillirt, das Destillat in Salzsäure aufgefangen, aus der sauren Flüssigkeit der größte Theil des Chlorammoniums auskrystallisiren gelassen, die Mutterlauge zur Trockne abgedampft, der Rückstand mit starkem Alkohol ausgezogen, das Gelöste zur Trockne gebracht und nochmals mit Alkohol behandelt. Aus der Lösung der so gereinigten (durch gelindes Erwärmen von Alkohol befreien) salzsauren Salze in wenig Wasser schied sich auf Zusatz von festem Aetzkali eine ölige Schichte

*) Chem. Gaz. 1858, 309.

**) Diese Annalen CI, 297.

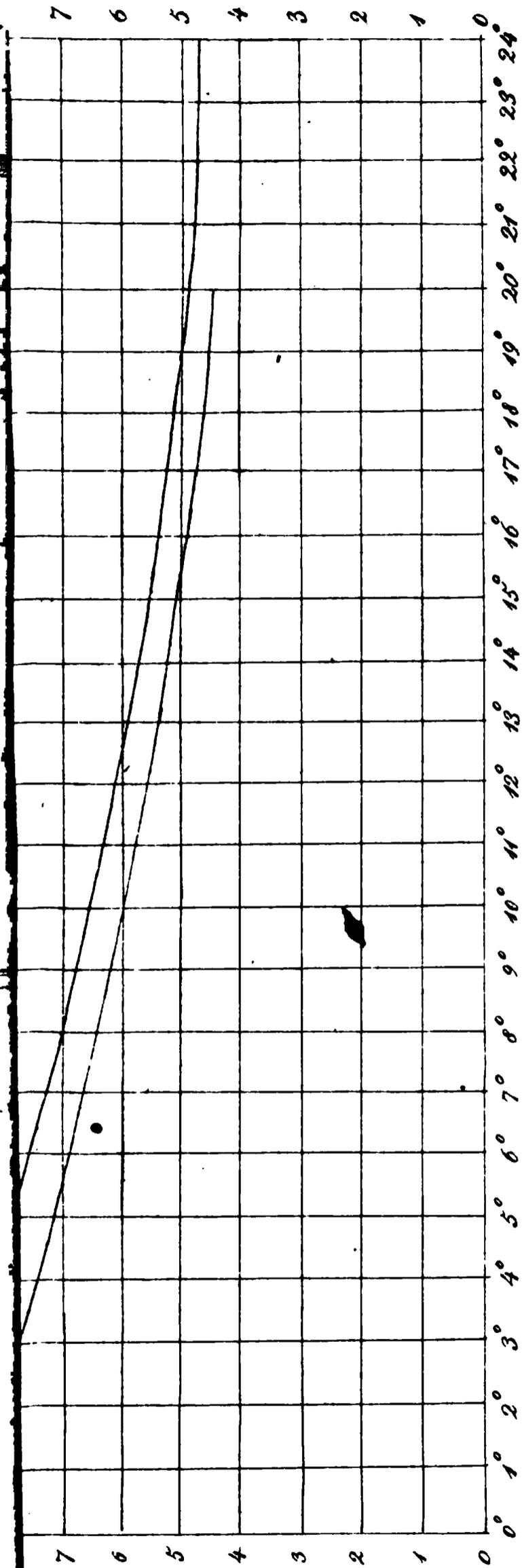
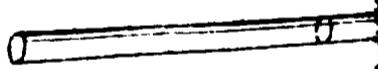
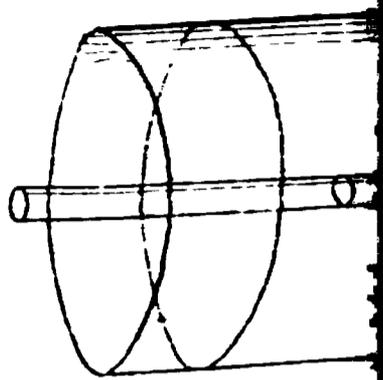
ab, die abgenommen und nach dem Trocknen mittelst Aetzkali destillirt wurde, wo sie zwischen 80° und 100° C. überging. Aus der Lösung des Destillats in Salzsäure schied sich nach Zusatz von Platinchlorid bald ein goldgelbes Platindoppelsalz mit 33,37 pC. Platin aus (für $C_{10}H_{13}N$, HCl, $PtCl_2$ berechnen sich 33,73), und die überstehende Flüssigkeit gab nach dem Concentriren ein Doppelsalz mit 35,45 pC. Platin (für $C_8H_{11}N$, HCl, $PtCl_2$ berechnen sich 35,42). Flanell giebt mithin bei der Destillation mit Kali mindestens zwei flüchtige Basen, Butylamin und Amylamin. Da nach Limpricht die dem Glycocoll homologen Substanzen $C_nH_{n+1}NO_4$ die Basen $C_{n-2}H_{n+1}N$ geben, so vermuthet Williams aus obigem Auftreten von Butylamin, daß Flanell bei angemessener Behandlung das noch fehlende Glied der Glycocollreihe $C_{10}H_{11}NO_4$ *) geben möge.

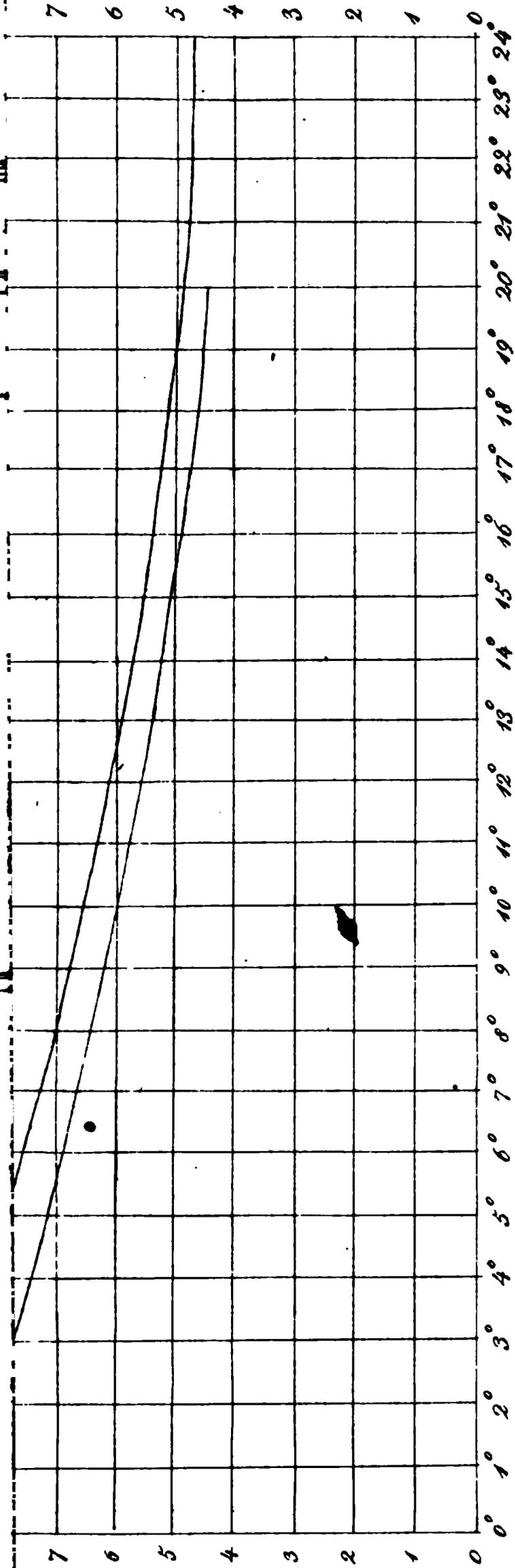
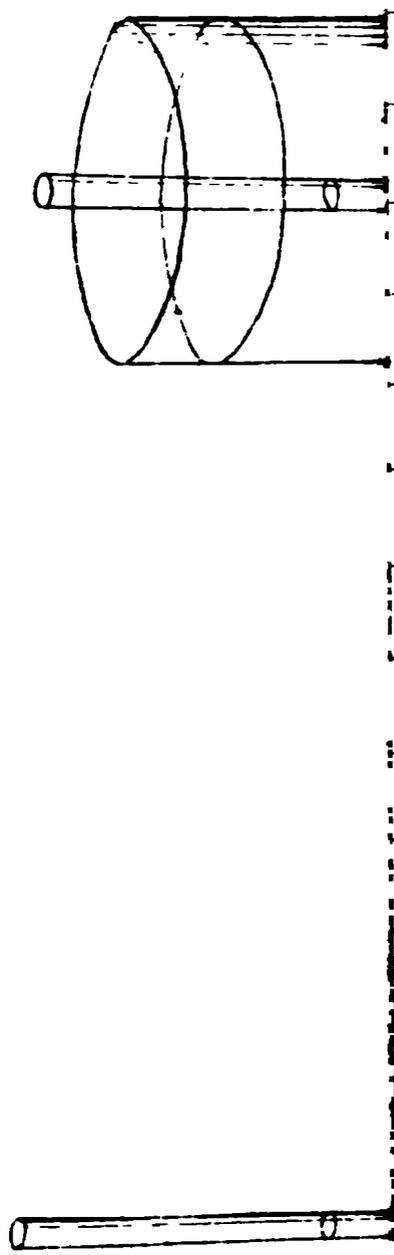
Wird Flanell für sich der trockenen Destillation unterworfen, so geht ein unerträglich stinkendes Oel über, begleitet von Krystallen von kohlensaurem Ammoniak, großen Mengen Pyrrol und Strömen von Schwefelwasserstoffgas mit Spuren von Schwefelkohlenstoff; es bilden sich dabei kaum Spuren öliger Basen.

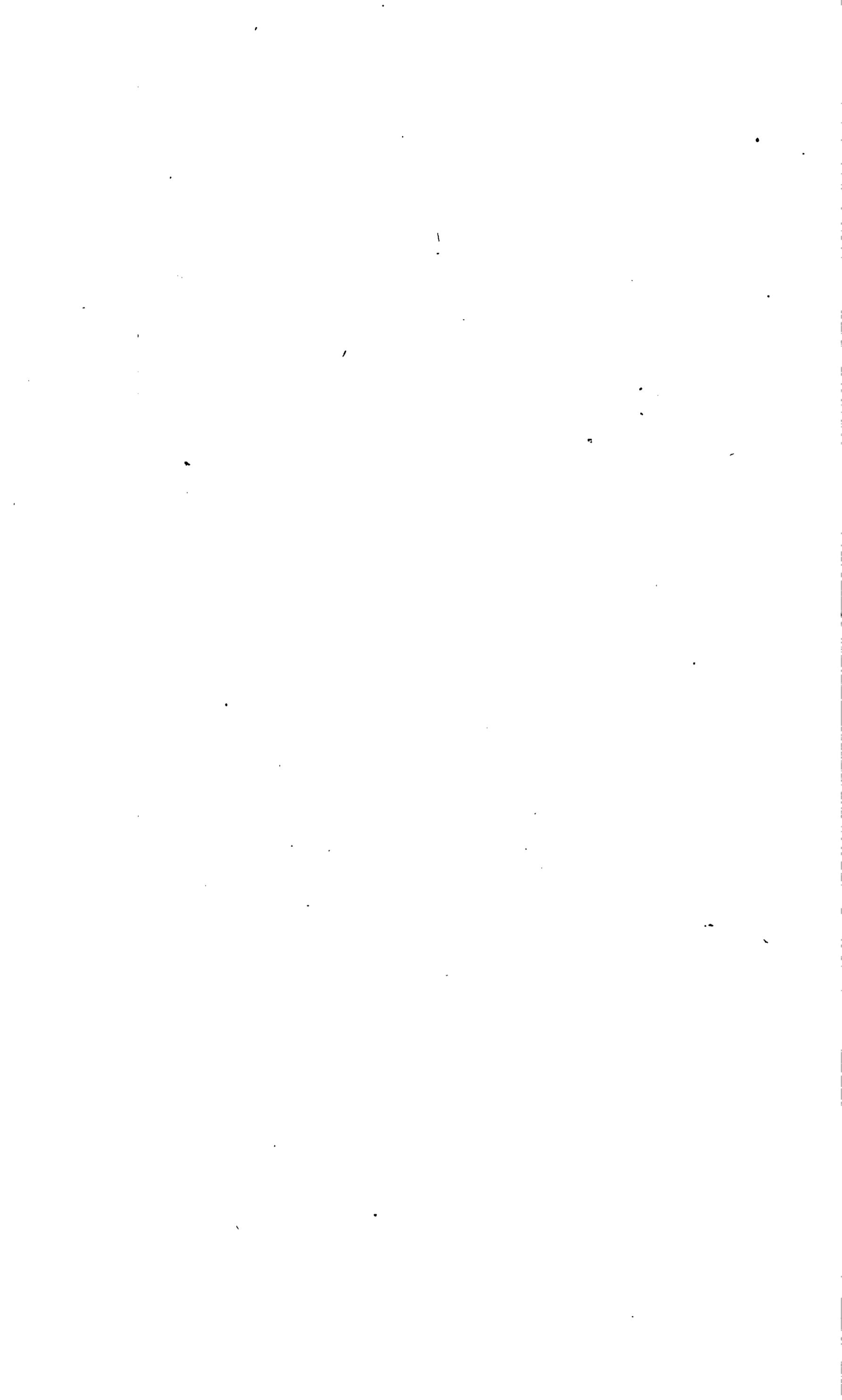
*) Nach Gorup-Besanez (diese Annalen XCVIII, 15) ist dieses Glied der Glycocollreihe in der Bauchspeicheldrüse enthalten.

D. R.









ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

CIX. Bandes zweites Heft.

Ueber die Electrolyse der Schwefelsäure ; von Dr. Anton Geuther.

Die Frage, ob ein Electrolyt von solcher Zusammensetzung, dass er zwei Elemente in einem anderen Verhältniss, als das von 1 : 1 verbunden enthält, direct durch den Strom zerlegt werden könne, scheint für Manche noch nicht bewiesen. In einer früheren Abhandlung *) über die Electrolyse der Chromsäure, des Eisenchlorids und des sauren chromsauren Kali's habe ich Beweise für die directe Zerlegung eines solchen Electrolyten durch den Strom beizubringen gesucht. Was die Electrolyse der Chromsäure betrifft, so hat Buff **) gezeigt, dass sich bei meinen Messungen der Stromintensität, welche mit einer Tangentenboussole ausgeführt wurden, deren Magnetnadel wohl nicht die zu diesen Messungen erforderliche Empfindlichkeit besessen haben mag, ein Irrthum eingeschlichen haben müsse. Dadurch wurden allerdings die Gründe beweislos, welche aus den Messungen abgeleitet worden waren, nicht aber die anderen dort angeführten.

*) Diese Annalen XCIX, 314.

**) Diese Annalen CI, 1.

Einen weiteren Aufschluss über die Möglichkeit der directen Zerlegung hoffte ich von der wasserfreien Schwefelsäure zu erhalten, und ich hatte dieselbe bereits dargestellt, als Herrn Prof. Magnus' Abhandlung mir bekannt wurde, worin eines solchen Versuchs, der mit 8 Bunsen'schen Elementen, aber ohne Erfolg, ausgeführt worden war, Erwähnung geschieht *).

Es war indess möglich, dass bei Anwendung einer größeren Anzahl von Elementen das Resultat befriedigender ausfallen konnte, weshalb ich mit 14 Bunsen'schen Elementen den Versuch wiederholte. Die wasserfreie Schwefelsäure zeigte sich indessen auch dabei unzerlegbar. Selbst wenn die Platindrähte, welche als Electroden dienten, sich so nahe kamen, dass ein directer Uebergang der Electricität von dem Einen zum Andern stattfand, gerieth die Säure nur ins Kochen.

Ich vermischte nun mit wasserfreier Schwefelsäure verschiedene Mengen destillirter Säure (SO^s , HO), und setzte diese Gemische in einem U förmigen Rohr der Einwirkung der 14 Elemente aus.

Angewandt wurden zuerst 4 Theile wasserfreier Schwefelsäure auf 1 Theil destillirter. Man erhält so eine bei $+ 20^\circ$ krystallisirbare Flüssigkeit, weshalb eine Temperatur von wenig darüber bei der Ausführung des Versuchs angewandt wurde. Der Strom vermag nur in geringem Masse dieselbe zu durchdringen; es entwickelt sich an dem positiven Pol ziemlich Sauerstoffgas, während am negativen Pol keinerlei Gasblasen bemerkbar waren. Die einen Stich ins Bräunlichgelbe besitzende Flüssigkeit wurde in dem Schenkel des Rohrs, in dem der $+$ Pol sich befand, völlig farblos, während

*) Pogg. Ann. CIV, 579.

sich die gelinde Färbung völlig in den anderen Schenkel zog. Nach längerer Einwirkung wurden in der dicken Flüssigkeit vom — Pol sich in die Höhe ziehende *blaue* Streifen bemerkbar, welche, obgleich sie sich durch die Dauer der Einwirkung vermehrten, doch nur verhältnismäßig gering blieben.

Verändert man das Verhältniß von Säure, indem man auf 3 Theile wasserfreier 1 Theil destillirter nimmt, so wird eine besser leitende Flüssigkeit erhalten, es entwickelt sich mehr Sauerstoffgas am + Pol und am — Pol wird jetzt eine schwache Gasentwicklung bemerkbar. Bald zeigen sich neben letzterer vermehrte *blaue* Streifen, so daß die ganze Flüssigkeit im betreffenden Schenkel der Röhre schön blau gefärbt erscheinen kann, allwo zugleich der Geruch nach *schwefliger Säure* bemerkbar wird. Durch den dauernd hindurchgehenden Strom wird die Temperatur der Flüssigkeit allmählig erhöht, mit ihrer Zunahme vermehrt sich die Gasentwicklung am — Pol und mit ihr das Auftreten von *schwefliger Säure*, unter Verschwinden der blauen Färbung. Senkt man die Röhre in allmählig sich erwärmendes Wasser, so zeigt sich bei einer Temperatur von + 60° das völlige Verschwinden der letzten Spuren von blauer Färbung und eine verstärkte Gasentwicklung von *schwefliger Säure*. Wird die Röhre wieder allmählig erkalten gelassen, so beginnt sogleich wieder die Erscheinung blauer Streifen.

Noch lebendiger tritt dieser Verlauf hervor, wenn 2 Theile oder 1 Theil wasserfreier Schwefelsäure auf 1 Theil destillirter angewandt und bis 0° abgekühlt werden.

Das Auftreten der blauen Farbe nun am negativen Pol zeigt klar, daß dort eine Abscheidung von Schwefel statthat. Daß es die nämliche Flüssigkeit ist, welche man bei der Auflösung von wenig Schwefel in wasserfreier Schwefelsäure erhält, wird außer der Farbe durch den Zersetzungspunkt

bei $+ 60^{\circ}$, sowie durch die Bildung von schwefliger Säure bestätigt. Tritt letzteres durch Erwärmen nach vorhergegangener längerer Einwirkung des Stroms ein, so erscheint auch der Geruch nach schwefliger Säure am $+$ Pol, ein Beweis also, daß die Entstehung der schwefligen Säure ein secundäres Product ist.

Es entsteht nun die Frage, wodurch die Abscheidung des am negativen Pol auftretenden Schwefels bedingt werde. Ob er ein directes Zersetzungsproduct des Stroms, oder ein Reductionsproduct des Wasserstoffs sei?

Die Verbindung von 1 Atom SO^3 mit 1 Atom HO wird nach Faraday durch den Strom in wenig Wasserstoff und Schwefel einerseits, andererseits in Sauerstoff zerlegt. Als ich diese Säure der Einwirkung der Batterie aussetzte, zeigte sich anfänglich nur Wasserstoff- und Sauerstoffentwicklung, und erst nach einiger Zeit begann die Schwefelausscheidung, zugleich mit dem Vorhandensein einer durch die Zersetzung bewirkten höheren Temperatur. Wurde die Röhre in Wasser von 0° gesetzt und mit Schnee überdeckt, so dauerte die bloße Entwicklung von Wasserstoff und Sauerstoff noch länger, ehe Schwefel sich abzuscheiden begann. Wurde in dem Augenblicke die Röhre aus dem kalten Wasser gehoben, so zeigte dieselbe trotz der Abkühlung eine ziemlich erhöhte Temperatur. Dadurch wird es sehr wahrscheinlich, daß bei völliger Abwehr einer Temperaturerhöhung, bei 0° Temperatur also z. B., keine Schwefelabscheidung stattfindet, wodurch sich hier ein wesentlicher Einfluss der Temperatur auf die Zersetzungsproducte zu erkennen giebt. — Noch bemerke ich, daß mit der Schwefelabscheidung jedesmal der Geruch nach schwefliger Säure auftrat, wahrscheinlich durch eine Nebenwirkung des Schwefels auf die warme Säure bedingt.

Will man annehmen, daß die Abscheidung von Schwefel

bei den vorhergehenden Versuchen einer reducirenden Kraft des Wasserstoffgases zugeschrieben werden müßte, so muß man auch erwarten, daß der mit solch ungewöhnlicher Affinität begabte Wasserstoff sich mit dem ebenfalls im Entstehungszustand befindlichen Schwefel zu Schwefelwasserstoff vereinigen müßte. Von diesem Gase jedoch läßt sich keine Spur nachweisen. Aber ferner, wenn der Wasserstoff auch reducirende Wirkungen ausüben könnte, so ist doch höchstens nur eine Reduction der Schwefelsäure zu schwefliger Säure zu erwarten.

Diese Versuche ergeben also eine *directe Zerlegung der Schwefelsäure durch den Strom, und zwar in Schwefel, der sich am — Pol, und in Sauerstoff, der sich am + Pol abscheidet.* Von der Concentration hängt es ab, ob eine nebenherlaufende Wasserzersetzung diesen ersten Vorgang begleitet.

Den vollständigsten und bündigsten Aufschluß aber über die *directe Zerlegbarkeit* eines hier in Frage kommenden Electrolyten kann z. B. die schmelzbare wasserfreie *Molybdänsäure* liefern. Ich habe diesen Versuch deshalb auszuführen unterlassen, weil ich erfuhr, Herr Prof. Buff sei damit beschäftigt.

Zum Schluß sei es mir noch erlaubt, zur Beantwortung der Frage: *„woher es kommt, daß zwei sehr schlechte Leiter, wie wasserfreie Schwefelsäure und Wasser, vermischt einen sehr guten Leiter geben,“* Einiges hinzufügen zu dürfen.

Herr Prof. Magnus hat mit Hülfe der Substitutionstheorie dieß bis jetzt ganz unerklärte Factum zu erklären versucht. Die Substitutionstheorie ist indess für mich nur eine einseitige Formulirung empirisch gefundener Thatsachen, welcher, wenn es sich bloß um einen vergleichenden Ueberblick handelt, nichts in den Weg gelegt werden kann, ebensowenig als mancher anderen Formulirung. Da sie aber den

für die ganze Chemie auf breitester Basis ruhenden Grundgedanken, *dafs nur heterogene Materie sich chemisch vereinigen könne*, negirt, so bleibt sie, wenn es sich um wirkliche Einsicht, um Zurückführung auf allgemeine Principien handelt, weit hinter anderen zurück.

Es läfst sich aber, wie mir scheint, für das in Betracht kommende Factum auch auf anderem Wege eine Erklärung finden. Beim Vermischen des Wassers mit Schwefelsäure tritt also eine Vermehrung der Leitungsfähigkeit ein, aber diese Vermehrung erreicht eine gewisse Grenze, von wo an ein erneuter Zusatz von Schwefelsäure die Leitungsfähigkeit wieder vermindert, denn die Verbindung SO^3, HO leitet nach Faraday viel weniger gut, als verdünnte Schwefelsäure, eine Thatsache, deren Erklärung durch die Substitutionstheorie wohl einige Schwierigkeiten zu bereiten geeignet ist.

In dem verdünnten Zustande nun läfst sich die Schwefelsäure gleich einer Salzlösung betrachten, einer Lösung eines Schwefelsäurehydrats in Wasser; sie wird deshalb eine Zersetzung nach Art der Salze erleiden. Im concentrirteren Zustande dagegen, z. B. als SO^3, HO , erleidet sie schon wenigstens bei etwas höherer Temperatur nebenbei eine andere und zwar directe Zersetzung, was die Ausscheidung des Schwefels zeigt.

Die Trennung von 1 Atom Schwefel und 3 Atomen Sauerstoff wird aber wahrscheinlicher Weise einen stärkeren Strom verlangen, als die Trennung von 1 Atom Wasserstoff und 1 Atom Sauerstoff in der wässerigen Lösung von Schwefelsäurehydrat.

Jedenfalls begünstigt ein gewisser chemischer Gegensatz, welcher zwischen den näheren Bestandtheilen des Salzes und dem Lösungsmittel vorhanden ist, die Leitungsfähigkeit. In der verdünnten Schwefelsäure, als einfache Lösung eines

Schwefelsäurehydrats in Wasser betrachtet, ist ein solcher Gegensatz vorhanden, auch zwischen dem gebundenen und freien Wasser, dessen Verhältniß bei erhöhter Schwefelsäuremenge (für die ganze Flüssigkeit) abnimmt. Die Verbindung SO^3, HO würde schon mit einem trockenen Salze zu vergleichen sein. Der erwähnte Gegensatz würde auch einsehen lassen, oder umgekehrt bestätigen, daß Salze noch leichter als die entsprechenden Säurehydrate zersetzt werden.

Göttingen, den 15. November 1858.

Ueber den Cresylalkohol und einige daraus entstehende Verbindungen;

von *Lucien Duclos* aus Rouen.

Nach den Untersuchungen von Fairlie *) enthält das Kreosot aus Steinkohlentheer neben dem bei 187° siedenden Phenylhydrat, $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_2$, einen neuen alkoholartigen Körper, das *Cresylhydrat*, $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_2$, welcher gewonnen wird, wenn man den bei der Rectification des Steinkohlentheerkreosots zwischen 200 und 220° übergehenden Antheil der fractionirten Destillation unterwirft. Man erhält so eine farblose, bei 203° siedende Flüssigkeit, von welcher Fairlie nachgewiesen hat, daß sie in der That homolog mit dem Phenylhydrat ist. Durch vorsichtige Behandlung mit abgekühlter Salpetersäure entsteht daraus die der Pikrinsäure entsprechende Trinitrocresylsäure, $\text{C}_{14}\text{H}_5(\text{NO}_2)_3\text{O}_2$; durch Einwirkung von

*) Chem. Soc. Qu. J. VII, 232; diese Annalen XCII, 319.

Fünffach-Chlorphosphor bildet sich, neben phosphorsaurem Cresyl, das dem Chlorphenyl homologe Chlorcresyl; auch die Existenz einiger ätherartiger, das Radical Cresyl enthaltender Verbindungen ist von Fairlie angedeutet worden.

Auf Veranlassung des Hrn. Prof. Will und unter dessen Leitung habe ich in dem chemischen Laboratorium zu Giessen eine Reihe von Versuchen angestellt, in der Absicht, die Existenz des Cresylalkohols (aus Steinkohlentheer-Kreosot) durch Darstellung und Untersuchung einiger weiteren Derivate desselben zu bestätigen; es hatten ferner diese Versuche den Zweck, darzuthun, ob in dem Kreosot des Holztheers, über dessen Constitution mehrere Untersuchungen ohne bestimmtes Resultat in dieser Beziehung vorliegen, ebenfalls Cresylalkohol enthalten sei.

Zur Gewinnung gröfserer Mengen von Cresylalkohol nach dem von Fairlie angegebenen Verfahren verwendete ich käufliches Steinkohlentheer-Kreosot, von Hrn. Merck in Darmstadt bezogen; zur Nachweisung des Cresylalkohols im Holztheer diente Theer der Giessener Holzgas-Fabrik, welche lediglich Holz und zwar vorzugsweise Fichtenholz zur Gasfabrikation verarbeitet.

Der Holztheer wurde für sich der Destillation unterworfen, und der das Kreosot enthaltende, zwischen 150 und 220° übergehende Antheil zur Abscheidung von Kohlenwasserstoffen mit nicht zu concentrirter Natronlauge behandelt, welche Behandlung mit dem durch verdünnte Schwefelsäure aus der alkalischen Flüssigkeit abgeschiedenen Product so oft wiederholt wurde, bis sich dasselbe vollkommen und klar in Natronlauge löste. Nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen über Chlorcalcium wurde es der fractionirten Destillation unterworfen, wodurch ein bei 187° und ein anderes bei 203° siedendes Präparat erhalten wurde.

Der bei 187° siedende Antheil besafs alle Eigenschaften und die Zusammensetzung des Phenylalkohols. Er erstarrte bei — 18° zu einer aus langen Prismen bestehenden krystallmasse und zeigte ein spec. Gew. = 1,0554. Bei der unter Anwendung von Sauerstoffgas ausgeführten Analyse wurden nachstehende Zahlen erhalten.

0,3216 gaben 0,1956 Wasser und 0,9046 Kohlensäure, entsprechend :

		berechnet	gefunden
C ₁₂	72	76,59	76,71
H ₆	6	6,38	6,75
O ₂	16	17,02	16,54
	94	100,00	100,00.

Durch Vermischen mit concentrirter Schwefelsäure, Stehenlassen bis die Mischung in Wasser völlig löslich war, Sättigen der verdünnten Flüssigkeit mit Kalkmilch, zuletzt mit kohlensaurem Kalk, Verdampfen des Filtrats und Umkrystallisiren des rückständigen Salzes aus Alkohol, wurde ein in Wasser wie in Alkohol sehr leicht lösliches, im leeren Raume zu einer krystallinischen Masse eintrocknendes Kalksalz erhalten, dessen Kalkgehalt mit der Zusammensetzung des phenylschwefelsauren Kalks übereinstimmt, wie aus den nachstehenden Bestimmungen hervorgeht :

I. 1,3360 gaben 0,3264 kohlensauren Kalk.

II. 1,3372 „ 0,3428 „ „

Diefs entspricht in 100 Theilen :

	berechnet	gefunden	
	C ₁₂ H ₅ S ₂ O ₈ Ca	I.	II.
Calcium	10,36	9,77	10,28.

Der bei 203° siedende Antheil des Holztheer-Kreosots besafs alle von Fairlie angegebenen Eigenschaften des Cresylhydrats, nur fand ich seine Löslichkeit in Ammoniak nicht merklich geringer, als die des Phenylhydrats. Nach

der Angabe von Gerhardt *) ist das Cresylhydrat in Ammoniak fast ganz unlöslich.

Die Analyse führte zu folgenden Zahlen :

I. 0,2593 gaben 0,7343 Kohlensäure und 0,1760 Wasser

II. 0,3182 „ 0,9015 „ „ 0,2155 „

entsprechend :

	berechnet		gefunden	
			I.	II.
C ₁₄	84	77,77	77,23	77,26
H ₈	8	7,41	7,54	7,52
O ₂	16	14,82	15,03	15,22
	108	100,00	100,00	100,00.

Mit Alkohol und Aether ist das Cresylhydrat in allen Verhältnissen mischbar. Fichtenholz mit seiner wässerigen Lösung getränkt, dann mit Salzsäure befeuchtet, färbte sich im Sonnenlicht blau. Salpetersäure erzeugt damit, in der Kälte wie in der Wärme, unter heftiger Reaction eine braune unkrystallisirbare Substanz. Kalium oder Natrium entwickeln in gelinder Wärme Wasserstoffgas, und die erkaltende bräunliche Verbindung erstarrt zu einer aus kleinen Nadeln bestehenden, zerfließlichen Krystallmasse, welche selbst durch Umkrystallisiren aus Aether und Verdampfen im leeren Raum nur schwierig rein zu erhalten ist. In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Cresylhydrat mit röthlicher Färbung und unter Bildung von Cresylschwefelsäure auf. Bei etwa 60° ist die Umwandlung in 24 Stunden vollendet; die Masse löst sich dann ohne Abscheidung von Oeltropfen in Wasser auf. Durch Sättigen dieser Lösung mit frisch gefälltem kohlen-saurem Bleioxyd und vorsichtiges Verdampfen des Filtrats erhält man cresylschwefelsaures Bleioxyd als einen farblosen

*) *Traité de chim. org.* IV, 1029.

Syrup, der bei 100° nach und nach zu einer amorphen Masse eintrocknete. Dieses Bleisalz, welches sich erst bei 140° zersetzt, gab bei der Analyse nachstehende Resultate :

- I. 2,2036 gaben 1,1446 schwefelsaures Blei;
0,3298 gaben 0,3374 Kohlensäure und 0,0821 Wasser.
- II. 1,7628 gaben 0,9039 schwefelsaures Blei;
0,390 gaben 0,4006 Kohlensäure und 0,0979 Wasser.
- III. 1,636 gaben 0,8430 schwefelsaures Blei.

Diefs entspricht :

	berechnet		gefunden		
			I.	II.	III.
C ₁₄	84	28,82	27,90	28,00	—
H ₇	7	2,40	2,41	2,79	—
S ₂	32	—	—	—	—
O ₈	64	—	—	—	—
Pb	103,7	35,67	35,55	35,05	35,22
	<hr/>				
	290,7.				

Zur Darstellung des leicht zersetzbaren Barytsalzes wurde die Auflösung des Cresylhydrats in concentrirter Schwefelsäure nach dem Verdünnen mit Wasser mit kohlen-saurem Baryt gesättigt. Durch gelindes Verdampfen des Fil-trats zuletzt im leeren Raum wurde das Barytsalz ebenfalls als amorphe Masse erhalten.

Die Analyse gab folgende Resultate :

- I. 0,3128 gaben 0,1386 schwefelsauren Baryt;
0,355 gaben 0,4315 Kohlensäure und 0,1122 Wasser.
- II. 1,0836 gaben 0,4882 schwefelsauren Baryt;
0,4237 gaben 0,5241 Kohlensäure und 0,1374 Wasser.
- III. 0,4415 gaben 0,5078 Kohlensäure und 0,1306 Wasser.

Diefs entspricht :

	berechnet		gefunden		
	I.	II.	III.	IV.	V.
C ₁₄	84	32,87	33,15	33,73	33,65
H ₇	7	2,73	3,49	3,63	3,31
S ₂	32	—	—	—	—
O ₈	64	—	—	—	—
Ba	68,5	26,81	26,05	26,48	—
	<u>255,5.</u>				

Mononitrocresylsäure. — Zur Darstellung dieser Verbindung erhitzt man eine wässrige Auflösung von Cresylhydrat auf 60 bis 70° und fügt alsdann vorsichtig sehr verdünnte Salpetersäure zu, wo die anfangs farblose Flüssigkeit, ohne Entwicklung von salpetrigen Dämpfen, gelbbraun wird, einen aromatischen Geruch annimmt und nach beendigter Einwirkung ölartige Tropfen von Mononitrocresylsäure abscheidet, welche sich am Boden des Gefäßes ansammeln. Durch Waschen mit Wasser und Trocknen im leeren Raum erhält man sie rein. Sie bildet ein gelbbraunes Liquidum von syrupartiger Consistenz, ist geruchlos, schmeckt bitter und färbt die Haut gelb. In Alkohol löst sie sich sehr leicht. Mit Ammoniak und Kali scheint sie sich zu verbinden.

0,2896 der Verbindung gaben 0,5841 Kohlensäure und 0,1150 Wasser, entsprechend :

	berechnet		gefunden
	I.	II.	III.
C ₁₄	84	54,90	55,00
H ₇	7	4,57	4,77
N	14	—	—
O ₆	48	—	—
	<u>153.</u>		

Die Mononitrocresylsäure hat danach die Formel C₁₄H₇(NO₄)O₂.

Dinitrocresylsäure. — Diese Säure ist in reinem Zustande schwieriger darzustellen, als die vorhergehende; am besten gelingt dies unter Anwendung von Cresylschwefelsäure.

Man erwärmt mit dem 5- bis 6 fachen Volum Wasser verdünnte Cresylschwefelsäure (oder auch die in gleicher Weise verdünnte Auflösung von Cresylhydrat in wenig Schwefelsäure) unter Zusatz von wenig (mit dem gleichen Volum Wasser verdünnter) Salpetersäure und läßt dann erkalten. Aus der braun gewordenen Flüssigkeit hat sich ein harzartiger Körper abgeschieden, den man abfiltrirt. Erhitzt man nun das Filtrat zum Sieden und fügt von Neuem verdünnte Salpetersäure zu, so scheidet sich beim Erkalten ein gelbes Oel ab, welches die Zusammensetzung der Dinitrocresylsäure besitzt. Auch durch langsames Verdunsten ihrer alkoholischen Lösung im leeren Raum gelingt es nicht, sie im krystallisirten Zustande zu erhalten.

0,3930 gaben 0,5998 Kohlensäure und 0,1118 Wasser, entsprechend :

	berechnet		gefunden
C ₁₄	84	42,42	41,62
H ₆	6	3,03	3,16
N ₂	28	—	—
O ₁₀	80	—	—
	<hr/>		
	198.		

Ein Präparat von einer anderen Bereitung gab bei der Analyse 44,14 pC. Kohlenstoff und 3,19 pC. Wasserstoff, was darauf hindeutet, daß dasselbe eine geringe Quantität Mononitrocresylsäure enthielt.

Die Eigenschaften der Dinitrocresylsäure sind denen der einfach nitrirten Verbindung sehr ähnlich; beim raschen Erhitzen in einer Röhre verpufft sie, bei vorsichtigem Erhitzen verflüchtigt sich ein Theil, wie es scheint unzersetzt. Das sehr leicht lösliche Ammoniaksalz dieser Säure ist schwierig krystallisirbar.

Trinitrocresylsäure. — Fairlie erhielt diese Verbindung, wie schon oben erwähnt, durch Behandlung von Cresylhydrat

mit concentrirter Salpetersäure in niederer Temperatur; am leichtesten und sichersten gelingt indessen ihre Darstellung, wenn man eine verdünnte Auflösung von Cresylschwefelsäure zuerst mit etwas Salpetersäure erwärmt, den sich bildenden harzartigen Körper abfiltrirt und das Filtrat von Neuem mit Salpetersäure behandelt. Die sich hierbei abscheidende zweifach nitrirte Verbindung verwandelt sich beim Eindampfen durch die Wirkung der Salpetersäure in Trinitrocresylsäure, welche neben Oxalsäure in dem beim Erkalten krystallinisch erstarrenden Rückstand enthalten ist. Durch Waschen mit Wasser entfernt man die Oxalsäure; durch Auflösen in Alkohol und Verdunsten der Auflösung im leeren Raum erhält man die Säure krystallisirt. Die Analyse zeigt, daß die so dargestellte Säure rein war.

I. 0,316 gaben 0,3958 Kohlensäure und 0,0702 Wasser.

II. 0,3402 gaben 0,4245 Kohlensäure und 0,0770 Wasser.

Dies entspricht :

	berechnet		gefunden	
			I.	II.
C_{14}	84	34,56	34,16	34,03
H_5	5	2,05	2,46	2,51
N_3	42	—	—	—
O_{14}	112	—	—	—
	<hr/>			
	243.			

Die Formel ist danach $C_{14}H_5(NO_4)_3O_2$, wie sie auch von Fairlie gefunden wurde. Die Trinitrocresylsäure krystallisirt aus Alkohol, worin sie leicht löslich ist, in citrongelben Nadeln. Sie bedarf bei 20° 449 Theile, in der Siedehitze 123 Theile Wasser zur Auflösung; die Pikrinsäure löst sich, nach Marchand, bei 20° schon in 80 Theilen und bei 77° in 21 Theilen Wasser. Auch in Aether und in Benzol ist die Trinitrocresylsäure löslich. Die wässrige schön gelbe Auflösung röthet Lackmus; Seide und Wolle färben sich darin

gelb. Beim Erhitzen schmilzt die Säure etwas über 100° zu einem röthlichgelben Oel, welches beim Erkalten krystallinisch erstarrt; beim stärkeren Erhitzen verzischt sie, ähnlich der Pikrinsäure. Aus einer gesättigten wässerigen Lösung scheidet sich auf Zusatz einer Mineralsäure ein Theil der Trinitrocresylsäure aus; in überschüssiger Salpetersäure ist dieselbe in der Wärme jedoch löslicher als in Wasser. Mit Bleichkalklösung oder mit chlorsaurem Kali und Salzsäure erhitzt, entwickelt sie den Geruch des Chlorpikrins.

Trinitrocresylsaures Ammoniak, $C_{14}H_4(NO_4)_3(NH_4)O_2$, erhält man durch Sättigen der Säure mit Ammoniak und Verdampfen der Lösung in gelben, in Wasser leicht, in Alkohol weniger löslichen Nadeln, welche beim Erhitzen verzischen.

0,3171 des Salzes gaben 0,3752 Kohlensäure und 0,0954 Wasser, entsprechend :

	berechnet		gefunden
C_{14}	84	32,30	32,26
H_8	8	3,07	3,24
N_4	56	—	—
O_{14}	112	—	—
	<hr/>		
	260.		

Trinitrocresylsaures Kali, $C_{14}H_4(NO_4)_3KO_2$, erhält man durch Sättigen der Säure mit kohlen-saurem Kali in kleinen, in Wasser sehr leicht löslichen Nadeln, welche beim Erhitzen stark verpuffen.

0,7786 des Salzes gaben 0,2522 schwefels. Kali, entsprechend 14,55 pC. Kalium. Obige Formel verlangt 13,94 pC.

Versetzt man eine kochende verdünnte Lösung von essigsaurem Blei mit trinitrocresylsaurem Ammoniak und filtrirt den entstehenden Niederschlag ab, so scheiden sich aus dem Filtrat gelbe mikroskopische Nadeln ab, welche sich ziemlich leicht in Wasser lösen und beim Erhitzen verpuffen. Nach der damit vorgenommenen Analyse enthält dieses Salz

45,34 pC. Blei (0,1974 gaben 0,1318 schwefelsaures Bleioxyd). Die Formel $C_{14}H_4(NO_4)_3PbO_2 + PbO$ verlangt 45,59 pC.

Beitrag zur Kenntnifs der Beryllerde;

von *G. Scheffer*.

In Betreff der Bereitungsweise der Beryllerde gaben mir die Methoden von Weeren *) und Debray **) ungenügende Resultate. Bei Anwendung der ersteren blieb stets, ungeachtet mehrstündigen Kochens, wobei vor Fällung der Thon- und Beryllerde grosse Mengen Chlorammonium der Lösung zugesetzt wurden, eine nicht unbeträchtliche Menge Beryllerde bei der Thonerde zurück, sobald grössere Quantitäten, von etwa 1 Pfund, in Arbeit genommen wurden. Mehrfache Versuche über die von Debray angewandte Methode ergaben stets einen Verlust an Beryllerde dadurch, dass diese aus der kalkhaltigen Masse durch Kochen mit Salmiak enthaltendem Wasser mit dem Kalk theilweise ausgezogen wurde.

Das Aufschliessen des Berylls gelang mir sehr gut durch Mengen von 7 Gewichtstheilen Beryll mit 13 Theilen Flusspath, Uebergiessen des Gemenges mit etwa 18 Theilen englischer Schwefelsäure und Digestion in gelinder Wärme (100° bis 200° C.), wobei Fluorkieselgas in grosser Menge

*) Pogg. Ann. XCII, 91.

**) Ann. de chim. et de phys. [3] XLIV, 5.

entwich. Diese Operation nahm ich theils in einer Bleischale, theils auch in einer Porcellanschale vor, welche letztere, namentlich wenn etwas weniger Flussspath angewandt wurde, sich nicht merklich angegriffen zeigte. Die Masse wurde sodann, um überschüssige Schwefelsäure und zurückgebliebenes Fluorkieselgas zu entfernen, in einem geräumigen Tiegel bis nahe zum Rothglühen erhitzt und in schwefelsäurehaltigem Wasser gelöst. Um aus der Lösung die größte Menge Thonerde wegzuschaffen, versetzte ich dieselbe theils mit 1,7 Theilen schwefelsaurem Ammoniak, theils mit der entsprechenden Menge schwefelsaurem Kali, und liefs durch langsames Abdampfen den größten Theil des gebildeten Alauns auskrystallisiren. Die Beryll- und Thonerde enthaltende Mutterlauge versetzte ich nun mit vielem kohlsaurem Ammoniak, wodurch letztere niedergeschlagen und erstere in Lösung gebracht wurde, und schied diese dann durch Kochen ab. Es sprechen jedoch zwei Gründe gegen diese Methode. Erstens wird, wie auch Weeren schon angiebt, stets mit der Beryllerde etwas Thonerde durch kohls. Ammoniak gelöst und damit auch beim Kochen abgeschieden; sodann wird durch das Kochen keineswegs alle Beryllerde gefällt, sondern ein nicht unbeträchtlicher Theil derselben bleibt als Sulfat, gebildet durch Zersetzung der kohlsauren Erde mit dem in der Flüssigkeit enthaltenen schwefelsauren Ammoniak, in Lösung. Fällt man zuerst beide Erden durch Ammoniak, so löst kohlsaures Ammoniak aus dem Niederschlage, sei er trocken oder feucht, nicht alle Beryllerde.

Durch Versetzen einer schwefelsaure Thonerde enthaltenden Flüssigkeit mit essigsaurem Natron und Kochen wird die Thonerde analog dem Eisenoxyd niedergeschlagen, aber nicht ganz vollständig, wie ich mich durch mehrfache Versuche überzeugte; es konnte also, obgleich eine essigsaure Beryllerdelösung durch Kochen keine Veränderung er-

leidet, auch dieser Weg zur Abscheidung der Thonerde nicht benutzt werden. Dampft man, um die Thonerde völlig unlöslich zu machen, eine Lösung der beiden essigsauren Erden zur Trockne, wenn auch im Wasserbade, so entweicht zugleich ein nicht geringer Theil der mit der Beryllerde verbundenen Essigsäure, wobei jene in Wasser unlöslich wird und sich selbst in concentrirter Essigsäure nur noch schwierig löst.

Ganz vorzügliche Resultate erhielt ich dagegen durch ein neuerdings von Debray angedeutetes Verfahren, welches jedoch, soviel mir bekannt, von ihm selbst nicht geprüft worden ist. Durch Digestion einer Thonerdesulphat enthaltenden Flüssigkeit mit metallischem Zink entsteht schwefelsaures Zinkoxyd und basisch-schwefelsaure Thonerde fällt nieder. Die Fällung der letzteren ist vollkommen, wenn die Thonerdelösung nicht zu concentrirt war (das trockene Salz muß mindestens in der acht- bis zehnfachen Gewichtsmenge Wasser gelöst sein) und zuletzt mit dem Zink zum Kochen erhitzt wird. Schwefelsaure Beryllerde, analog behandelt, verwandelt sich in das zweifach-basische Salz, welches aber völlig gelöst bleibt. Um die Beryllerde rein darzustellen, verdünne ich daher die oben erwähnte, vom auskrystallisirten Alaun abgegossene Flüssigkeit mit dem sechs- bis achtfachen Volum Wasser und stelle sie mit granulirtem Zink versetzt in zwei- bis dreitägige Digestion, wonach die ganze Masse erhitzt und filtrirt wird. Das etwas angesäuerte Filtrat wird dann mit schwefelsaurem Kali versetzt, dessen Menge ich nach der des aufgelösten Zinks in der Art berechne, daß auf 1 Gewichtstheil desselben 1,4 Gewichtstheil des erstgenannten Salzes zugesetzt wird, und eingedampft, wobei das meiste Zink als Doppelsalz mit schwefelsaurem Kali auskrystallisirt; die hiervon abgegossene Lösung wird mit essigsaurem Natron im Ueberschuß versetzt und durch eingeleitetes Schwefelwasserstoffgas alles Zink gefällt, wonach aus

der mit Ammoniak neutralisirten Lösung alle Beryllerde durch Schwefelammonium ausgeschieden wird. Vermittelt dieser empfehlenswerthen Methode erhielt ich aus dem gemeinen Beryll stets 11 bis 12,5 pC. reine Beryllerde.

Ich wende mich nun zu den Versuchen, welche ich zur Lösung der mir gestellten Aufgabe, in Bezug auf die atomistische Zusammensetzung der Beryllerde, ausgeführt habe, wozu ich einige Salze wählte, welche dieselbe mit der Phosphorsäure bildet, und von denen bisher noch keines untersucht war. Bevor ich jedoch die Ergebnisse der einzelnen Theile dieser Untersuchung darlege, erlaube ich mir über die Ausführung der Analysen Folgendes zu bemerken. Die Phosphorsäure wurde theils nach der Methode von Reynoso durch Zinn, welches mir im Mittel von 5 Bestimmungen 127,55 pC. Zinnoxid lieferte, theils durch Versetzen der in Salpetersäure gelösten Substanz mit Eisenchlorid und essigsaurem Natron, Kochen, Digeriren des gewaschenen Niederschlags mit Schwefelammonium, Fällen des Filtrats durch Chlorammonium-Chlormagnesium und Glühen des Niederschlags bestimmt. Die Abscheidung der Beryllerde aus der phosphorsäurefreien Lösung geschah stets durch Schwefelammonium.

Zuerst stellte ich aus ganz reiner, völlig kalk- und thon-erdefreier Beryllerde das salpetersaure Salz derselben dar durch Auflösen der Erde in Salpetersäure und Abdampfen im Wasserbade, zuletzt im Sandbade bei etwa 120° bis 150° C., wobei das Salz noch keine Säure verlor und in Wasser völlig löslich blieb.

Wird eine wässrige Lösung dieses Salzes durch eine Lösung von gewöhnlichem phosphorsaurem Natron gefällt, so schlägt sich ein weißes Pulver nieder, das, selbst unter

dem Mikroskop, unkrystallinisch erscheint. Dasselbe wurde völlig ausgewaschen und bei gewöhnlicher Temperatur über Chlorcalcium getrocknet, bis kein weiterer Gewichtsverlust stattfand. Solchergestalt zu Analysen verwandt, lieferte dieses Salz folgende Resultate :

0,7432 Grm. verloren beim Glühen 0,2940 Grm., in 100 also 39,559 Wasser.

0,8205 Grm. gaben Wasser 0,3244, in 100 also 39,537.

0,2019 Grm. gaben Wasser 0,0800, in 100 also 39,608.

Es enthielten daher im Mittel aus drei Analysen 100 Gewichtstheile 39,568 Wasser.

1,0243 Grm. mit 2,0345 Zinn lieferten 3,0518 Zinnoxid und Phosphorsäure, diese entsprechen 0,4568 Grm. Phosphorsäure. In 100 also 44,603.

0,8346 mit 2,1432 Zinn lieferten 3,1052 Zinnoxid und Phosphorsäure, entsprechend 0,3716 Phosphorsäure; in 100 also 44,524.

0,9472 Grm. lieferten 0,6691 pyrophosphorsaure Magnesia, entsprechend 0,4282 Phosphorsäure; in 100 also 44,536.

100 Theile enthalten demnach im Mittel 44,588 Phosphorsäure.

1,0243 gab Beryllerde 0,1524, also in 100 : 15,268

0,8346 „ „ 0,1318, „ „ „ 15,792

0,9471 „ „ 0,1507, „ „ „ 15,906.

100 Theile enthalten also im Mittel 15,655 Beryllerde.

Das Salz enthielt demnach im Mittel aus drei Analysen in 100 Theilen :

Wasser	39,568
Phosphorsäure	44,588
Beryllerde	15,655
	<hr/>
	99,811.

Drückt man diese Zahlen in Aequivalenten der in dem Salz enthaltenen Stoffe aus, so ergeben sich, je nach Annahme des Aequivalentes der Beryllerde, die Formeln :



welche verlangen :

Wasser	39,553
Phosphorsäure	44,576
Beryllerde	15,871
	<hr/>
	100,000.

Trocknet man dieses Salz bei 100° C., so lange Gewichtsverlust stattfindet, so bleibt ein Rückstand, dessen Analysen folgende Resultate lieferten :

1,4764 Grm. gab Wasser 0,3231, in 100 : 21,882

0,5381 " " " 0,1171, " " 22,012

0,9862 " " " 0,2161, " " 21,910.

Im Mittel enthielten demnach 100 Theile 21,934 Wasser.

0,8418 Grm. mit 2,6314 Grm. Zinn gaben 3,7137 Grm. Zinnoxid mit Phosphorsäure, entsprechend 0,4849 Grm. Phosphorsäure oder 57,601 pC.

1,2570 Grm. gaben 1,1306 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia, entsprechend 0,7236 Grm. Phosphorsäure oder 57,566 pC.

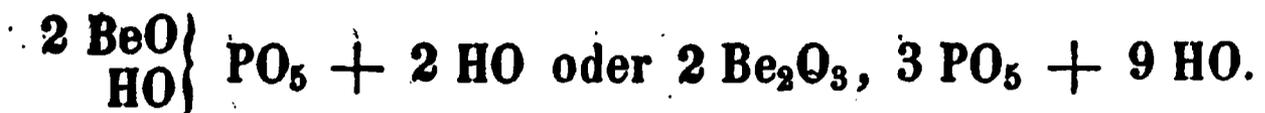
0,8418 Grm. gaben Beryllerde 0,1723 Grm. oder 20,467 pC.

1,2570 Grm. gaben 0,2575 Grm. oder 20,487 pC.

1,2305 Grm. gaben 0,2524 Grm. oder 20,510 pC. Im Mittel enthielt demnach das Salz in 100 Theilen :

Wasser	21,934
Phosphorsäure	57,583
Beryllerde	20,488
	<hr/>
	100,005.

Diese Zusammensetzung führt zu den Formeln



Ein anderes für unsere Untersuchung wichtiges Salz wurde auf folgendem Wege gewonnen. Salpetersaure Beryll-erde in Wasser gelöst, mit überschüssigem Chlorammonium versetzt, lieferte, durch phosphorsaures Natron gefällt, einen krystallinisch-körnigen weissen Niederschlag. Die Analyse desselben, nach dem völligen Auswaschen und Trocknen über Chlorcalcium, bis kein weiterer bemerkbarer Gewichtsverlust stattfand, führte zu folgenden Resultaten :

0,8922 Grm.	gaben	Glühverlust	0,3847	oder	43,118 pC.
1,2145	„	„	0,5317	„	43,801 „
0,6457	„	„	0,2818	„	43,638 „
0,7134	„	„	0,3127	„	43,826 „

100 verloren also beim Glühen im Mittel 43,595.

0,9029 Grm. lieferten mit 2,3014 Grm. Zinn 3,2506 Zinnoxid und Phosphorsäure, entsprechend 0,3151 Grm. reiner Phosphorsäure oder 34,904 pC.

1,2635 Grm. lieferten mit 3,0218 Grm. Zinn 4,2943 Grm. Zinnoxid und Phosphorsäure, entsprechend 0,44 der letzteren oder 34,822 pC.

1,4013 Grm. lieferten 0,7639 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia, entsprechend 0,4889 Grm. Phosphorsäure oder 34,892 pC.

Im Mittel enthielt demnach dieses Salz 34,873 pC. Phosphorsäure.

In den jetzt folgenden Bestimmungen des Ammoniaks (Ammoniumoxyds) wurde das von Wöhler angegebene Verfahren befolgt.

1,0143 Grm. lieferten 0,4905 Grm. Platin, entsprechend 0,1294 Grm. Ammoniumoxyd oder 12,757 pC.

1,5124 Grm. lieferten 0,7339 Grm. Platin, entsprechend 0,1936 Grm. Ammoniumoxyd oder 12,801 pC.

Im Mittel enthielt also dieses Salz 12,779 pC. Ammoniumoxyd, wonach für das darin enthaltene Wasser 30,816 pC. bleiben.

0,9029 Grm. lieferten 0,0556 Grm. Beryllerde oder 6,156 pC.

1,2635 Grm. lieferten 0,0787 Grm. Beryllerde = 6,23 pC.

1,4013 „ „ 0,0879 „ „ „ 6,273 „

Das Salz enthielt demnach im Mittel 6,220 pC. Beryllerde.

0,9029 Grm. lieferten nach Ausscheidung der Phosphorsäure und Beryllerde, Abdampfen mit Schwefelsäure und Glühen 0,3133 Grm. schwefelsaures Natron, entsprechend 0,1368 Grm. Natron oder 15,157 pC.

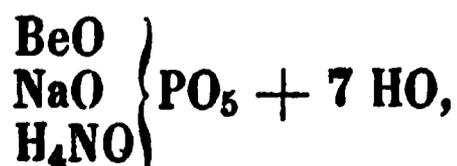
1,2635 Grm. lieferten 0,4406 schwefelsaures Natron, entsprechend 0,1924 Natron oder 15,231 pC.

Das Salz enthält demnach im Mittel 15,194 pC. Natron.

Stellen wir diese Daten zusammen, so erhalten wir für die Zusammensetzung dieses Salzes :

Phosphorsäure	34,873
Beryllerde	6,220
Ammoniak	12,779
Natron	15,194
Wasser	30,816
	<hr/>
	99,882,

welche zu folgender Formel führt :



oder bei Annahme des gröfseren Aequivalents der Beryllerde :
 $\text{Be}_2\text{O}_3, 3 \text{NaO}, 3 \text{H}_4\text{NO}, 3 \text{PO}_5 + 21 \text{HO}.$

Diese Zusammensetzung erschien mir so unerwartet, dafs ich nach Berechnung der Analysen noch einige einzelne Bestimmungen vornahm, die ich jedoch wegen ihrer völligen Uebereinstimmung mit den so eben angeführten hier übergehe.

Durch Auflösen der phosphorsauren Beryllerde in möglichst wenig Phosphorsäure und Eindampfen sowohl in der Wärme als auch bei gewöhnlicher Temperatur über Chlorcalcium gelang es mir auf keine Weise, ein saures Salz der Beryllerde mit Phosphorsäure krystallisirt darzustellen. Schichtete ich eine concentrirte Lösung mit Alkohol, so schieden sich ebenfalls keine Krystalle ab; bei dem Vermischen einer solchen Lösung mit Alkohol schlug sich aber ein gummöses Salz nieder, das, nach dem Trocknen bei 100° C. (im Wasserbad) analysirt, folgende Resultate lieferte :

0,8461 Grm. gaben beim Glühen 0,2157 Grm. Wasser, entsprechend 25,489 pC.

1,3042 Grm. gaben 0,3379 Wasser, entsprechend 25,907 pC.

1,5697 Grm. gaben 0,406 Grm. Wasser, entsprechend 25,866 pC.

Im Mittel enthielt demnach das Salz 25,754 pC. Wasser.

0,9843 Grm. lieferten mit 2,475 Zinn 3,6578 Grm. Phosphorsäure mit Zinnoxid, entsprechend 0,5009 Grm. Phosphorsäure oder 50,885 pC.

1,4154 Grm. lieferten 1,1252 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia, entsprechend 0,7201 Grm. Phosphorsäure oder 51,018 pC.

1,2376 Grm. lieferten mit 2,539 Grm. Zinn 3,8699 Grm. Phosphorsäure und Zinnoxid, entsprechend 0,6314 Grm. Phosphorsäure oder 51,018 pC.

Im Mittel enthielt demnach das Salz 50,926 pC. Phosphorsäure.

0,9843 Grm. lieferten 0,2254 Grm. Beryllerde oder 22,897 pC.

1,4154 Grm. lieferten 0,3284 Grm. Beryllerde oder 23,204 pC.

1,2376 Grm. lieferten 0,2869 Grm. Beryllerde oder 23,183 pC.

Im Mittel enthielt also das Salz 23,095 pC. Beryllerde.

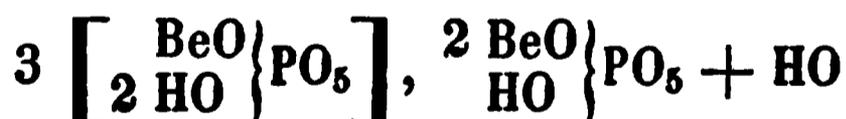
Es ist demnach dieses Salz in 100 Theilen zusammengesetzt aus :

Beryllerde	23,095
Wasser	25,754
Phosphorsäure	50,926
	99,775,

woraus sich die Formel berechnet :



Da dieses Salz jedenfalls saure phosphorsaure Beryllerde enthält, welche, insofern man der Erde die Formel BeO ertheilt, durch $2 \frac{\text{BeO}}{\text{HO}} \left\{ \text{PO}_5 \right\}$ ausgedrückt wird, und da das oben besprochene $2 \frac{\text{BeO}}{\text{HO}} \left\{ \text{PO}_5 \right\}$ auch schon von mir dargestellt war, so glaube ich das hier in Rede stehende gummöse Salz als nach der rationellen Formel



zusammengesetzt betrachten zu müssen, im Falle man überhaupt der Beryllerde nicht die Formel Be_2O_3 beizulegen geneigt ist.

Durch Wasser wird diese Verbindung zerlegt in eine saure beryllerdehaltige Flüssigkeit und ein unlösliches Salz der Beryllerde mit Phosphorsäure, welches wahrscheinlich das früher besprochene $2 \frac{\text{BeO}}{\text{HO}} \left\{ \text{PO}_5 \right\}$ ist; es steigt jedoch die Menge des letzteren mit der Vermehrung des Wasserzu-

setzes, so dafs ich durch Zerlegung des gummösen Salzes mit Wasser das saure Salz rein zu erhalten nicht vermochte, obwohl mir das Vorhandensein desselben unzweifelhaft erscheint.

Löst man die mehrerwähnte neutrale phosphorsaure Beryllerde in reiner Salpetersäure, oder versetzt man eine Lösung von phosphorsaurer Beryllerde in Phosphorsäure mit derselben, so scheidet sich beim Verdampfen zur starken Syrupconsistenz ein Salz in schönen Kryställchen (anscheinend Rhomboëder) in sehr geringer Menge aus. Dieses Salz enthält Beryllerde, Phosphorsäure und Salpetersäure nebst Wasser; ich konnte jedoch, da es mir trotz Anwendung ziemlich beträchtlicher Mengen von Beryllerde nicht gelang, genügende Quantitäten dieser Verbindung darzustellen, quantitative Bestimmungen davon nicht ausführen. Es ist in Wasser völlig löslich, scheint aber sich damit zu zersetzen, da aus der wieder verdampften Lösung nur Spuren von Krystallen erlangt werden konnten.

Setzt man zu einer wässerigen Lösung von salpetersaurer Beryllerde eine solche von b-phosphorsaurem Natron, so fällt ein Salz in Form eines weissen pulverigen Niederschlags aus derselben, welches in den damit vorgenommenen Analysen folgende Resultate ergab :

0,7856 Grm. verloren beim Glühen an Wasser 0,2510 Grm. oder 31,952 pC.

1,2473 Grm. lieferten 0,3971 Grm. Wasser oder 31,837 pC.

0,5638 Grm. lieferten 0,1797 Grm. Wasser oder 31,876 pC.

Im Mittel enthielt das Salz daher 31,888 pC. Wasser.

Ferner lieferten 0,8315 Grm. Salz mit 2,0642 Grm. Zinn 3,0502 Grm. Zinnoxid und Phosphorsäure, entsprechend 0,4173 Grm. oder 50,186 pC. Phosphorsäure.

0,6582 Grm. lieferten mit 2,0438 Grm. Zinn 2,9374 Grm. Zinnoxid mit Phosphorsäure, entsprechend 0,3305 Grm. der letzteren oder 50,217 pC.

1,3624 Grm. lieferten 1,0687 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia, entsprechend 0,6840 Grm. oder 50,208 pC. Phosphorsäure.

Im Mittel enthielt demnach das Salz 50,203 pC. Phosphorsäure.

0,8315 Grm. lieferten 0,1486 Grm. Beryllerde oder 17,874 pC.

1,3624 Grm. lieferten 0,2454 Grm. Beryllerde oder 18,013 pC.

0,6582 Grm. lieferten 0,1176 Grm. Beryllerde oder 17,866 pC.

Im Mittel enthielt also dieses Salz 17,918 pC. Beryllerde. Dasselbe ist demnach in 100 Theilen zusammengesetzt aus :

Beryllerde	17,918
b-Phosphorsäure	50,203
Wasser	31,888
	<hr/>
	100,009,

woraus sich folgende Formel berechnen läßt :

$2 \text{ BeO}, \text{ bPO}_5 + 5 \text{ HO}$ oder $2 \text{ Be}_2\text{O}_3, 3 \text{ bPO}_5 + 15 \text{ HO}$,
welche verlangt :

Beryllerde	17,894
b-Phosphorsäure	50,254
Wasser	31,852
	<hr/>
	100,000.

Sobald wir nun die im Vorstehenden entwickelten Formeln für die Zusammensetzung der von uns analysirten Salze überblicken, so wird sofort die große Einfachheit derjenigen Formeln, worin für die Beryllerde der Ausdruck BeO gesetzt worden ist, im Vergleich zu den sehr complicirten, in denen

das Aequivalent der Beryllerde gleich Be_2O_3 (= 37,92) angenommen wurde, auffällig hervortreten. Ich glaube demnach, daß der Beryllerde unzweifelhaft die Formel BeO mit dem Aequivalentgewicht 12,64 beizulegen sei.

Ueber die Einwirkung des Chloracetyls auf Aldehyd; nach *M. Simpson* *).

Es erschien als möglich, daß bei Einwirkung von Chloracetyl auf Aldehyd sich die zwischen der Acrylsäure und der Angelicasäure intermediäre Säure $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4$ (Crotonsäure) bilde :



Die Reaction verläuft aber anders; es findet einfach ein Zusammentreten der im Chloracetyl und im Aldehyd enthaltenen Atome statt. — Als eine Mischung von Chloracetyl und Aldehyd in eine Glasröhre eingeschmolzen 3 Stunden lang bei 100° erhalten wurde, entwich bei dem nachherigen Oeffnen der Röhre kein Gas. Der Inhalt der Röhre ging zwischen 90 und 140° vollständig über. Durch fractionirte Destillation liefs sich daraus eine erhebliche Menge einer bei 120 bis 124° überdestillirenden Flüssigkeit erhalten, welche die Zusammensetzung $\text{C}_8\text{H}_7\text{ClO}_4$ ergab :

	gefunden		berechnet
Kohlenstoff	38,65	38,98	39,18
Wasserstoff	5,68	5,77	5,71
Sauerstoff	—		26,14
Chlor	28,00		28,97
			100,00.

Diese Flüssigkeit ist spec. leichter als Wasser; sie wird durch letzteres in der Kälte sehr langsam, in der Wärme rascher zersetzt. Sie löst sich leicht in verdünnter Kalilauge,

*) *Compt. rend.* XLVII, 874.

unter Bildung von Chlorkalium und essigsaurem Kali und Freiwerden von Aldehyd, das durch das Kali theilweise verharzt wird. Auch feuchtes Silberoxyd bildet mit dieser Flüssigkeit Chlorsilber und essigsaures Silber.

Die Flüssigkeit $C_8H_7ClO_4$ war bereits von Wurtz*) als eines der Producte, die bei Einwirkung von Chlor auf Aldehyd entstehen, erhalten worden; derselbe hatte sie betrachtet als entstanden durch vorgängige Umwandlung des Aldehyds in die damit polymere Substanz $C_8H_8O_4$ und Substitution von H in dieser durch Cl. Simpson erklärt ihre Entstehung unter diesen Umständen durch die Einwirkung des zuerst sich bildenden Chloracetyls auf noch vorhandenes Aldehyd.

Untersuchung der Heilquellen von Schuls und Tarasp im Kanton Graubünden; von Dr. A. v. Planta.

Die vorliegende Arbeit wurde von mir im Auftrage der hohen Regierung zum Zwecke richtigerer Werthung des interessanten Quellengebietes von Schuls und Tarasp ausgeführt. Sie folgt hier auszugsweise**), und mögen diese Blätter geistige Vorläufer zu den umfassenden materiellen Umgestaltungen sein, die für jenes reiche Quellengebiet in Aussicht gestellt sind und den Ruf desselben in verdienter Weise heben und verbreiten werden.

Sämmtliche Quellen entstehen in einem Umkreise einer Stunde und lassen sich ihrem vorwaltenden Character nach in drei Gruppen theilen.

*) Diese Annalen CII, 94.

**) Chemische Untersuchung der Heilquellen von Schuls und Tarasp im Kanton Graubünden, von Dr. A. v. Planta-Reichenau. Chur, Druck und Verlag der Officin von Pradella, 1858.

A. Gruppe der Natronsäuerlinge.

(Sogenannte Salzwasser.)

Hierher gehören die beiden Quellen zu Tarasp und das sogenannte Schulser Salzwasser.

1. Die große Quelle zu Tarasp.

Sie sprudelt $\frac{1}{4}$ Stunde von Vulperra unten in der Felschlucht des Inn aus einem steinernen Schachte von 4' Höhe und $1\frac{1}{2}'$ Durchmesser empor und wird von der lebhaften Kohlensäureentwicklung in steter wallender Bewegung erhalten.

Nachdem schon Campell und Conrad Gefsner die trefflichen Wirkungen dieses Wassers beschrieben, haben sich auch Wagner und Andere damit beschäftigt. Die erste quantitative Analyse der Quelle machte Morell *) in Bern, dann folgten 1822 die Herren Capeller und Kaiser **), hierauf Casselmann ***), dann 1847 Prof. Löwig †) in Zürich und endlich die gegenwärtige Analyse. Sämtliche Untersuchungen ausser derjenigen von Capeller und der meinigen wurden mit zugesandtem Wasser gemacht.

Die Temperatur der Quellen fand ich am 21. September 1853 bei einer zwischen 11° R. und $8\frac{1}{2}^{\circ}$ R. schwankenden Lufttemperatur constant 5° R., während Capeller und Kaiser am 19. September 1822 von mir abweichend 7° R. bei 8° R. Luftwärme fanden.

Die Wassermenge beträgt 990 CC. in der Minute. Das spec. Gewicht ist = 1013,0. Genau eben so fanden es

*) Alpina Bd. II, S. 362.

**) Chur 1826.

***) Annalen der Chemie und Pharmacie Bd. LI, 1. Heft.

†) Dr. Kaiser, die Mineralquelle zu Tarasp. Chur 1847.

Capeller und Kaiser. Casselmann bestimmte es zu 1012,4, Löwig zu 1011,9.

Die Analyse des Wassers ergab :

a. Die kohlensauren Salze als einfache Carbonate berechnet :

Fixe Bestandtheile :	In 1000 Theilen	Im Pfund = 7680 Gran
Kohlensaurer Kalk	1,6188	12,4323
Kohlensaure Magnesia	0,6610	5,0764
Kohlensaures Eisenoxydul	0,0198	0,1520
Kohlensaures Natron	3,5455	27,2294
Chlornatrium	3,8283	29,4013
Jodnatrium	0,00023	1,5360
Schwefelsaures Natron	2,1546	16,5473
Schwefelsaures Kali	0,3903	2,9975
Kieselsäure	0,0321	0,2465
Phosphorsäure	0,0003	0,0023
Thonerde	0,0002	0,0015
Fluor, Mangan	Spuren	Spuren
Summe fixer Bestandtheile	12,2511	95,6225
Direct bestimmt	12,1610	—

b. Die kohlensauren Salze als wasserfreie Bicarbonate berechnet :

Fixe Bestandtheile :	In 1000 Theilen :
Zweifach-kohlensaurer Kalk	2,3310
„ kohlensaure Magnesia	1,0072
„ kohlensaures Eisenoxydul	0,0273
„ kohlensaures Natron	5,0172
Chlornatrium	3,8283
Jodnatrium	0,0002
Schwefelsaures Natron	2,1546
„ Kali	0,3903
Kieselerde	0,0321
Phosphorsäure	0,0003
Thonerde	0,0002
Fluor, Mangan	Spuren
Summe fixer Bestandtheile	14,7887.

	In	Im Pfund
Gasförmige Bestandtheile :	1000 Theilen	= 7680 Gran
Freie und halbfreie Kohlensäure . . .	4,5426	34,8871
Wirklich freie Kohlensäure	2,0050	15,3984.

Auf Volumina berechnet beträgt in 1000 Grm. Wasser bei 0,76 M. Druck und Quelltemperatur = 6°,2 C. :

Freie und halbfreie Kohlensäure	2309,87 CC.
Wirklich freie Kohlensäure	1042,67 CC.

Im Pfund = 32 Cubikzoll bei Quelltemperatur und Normaldruck :

Freie und halbfreie Kohlensäure	73,91 Cubikzoll
Wirklich freie Kohlensäure	33,36 "

Untersuchung der der Quelle entströmenden Gasblasen. — 1404 CC. hinterlassen mit Kalilauge behandelt 8,4 CC. Gas bei 10°,5 R., = 8,19 CC. bei Quelltemperatur.

Obige 8,4 CC. bei 10°,5 R. unabsorbirten Gases wurden über verdünnter Kalilauge mit Phosphor zusammengebracht; nach Absorption des Sauerstoffes blieben 6,2 CC. bei 12° R., welche entsprechen 6,0066 CC. bei Quelltemperatur (= Stickstoff).

Das Gas besteht demnach aus :

Kohlensäure	993,44 CC.
Stickstoff	4,27 "
Sauerstoff	2,29 "

1000,00 CC.

Vergleichung meiner Resultate mit denjenigen früherer Analysen. Zusammengestellt ohne Rücksicht auf Verbindungsverhältnisse.

In 1000 Theilen Wasser sind enthalten :

	Planta 1857	Löwig 1847	Cassel- mann 1844	Capeller und Kaiser 1826
Spec. Gewicht	1,0130	1,0119	1,0124	1,0130
Natron	5,0435	5,0264	5,0686	} 5,53
Kali	0,2113	0,2140	0,2218	
Kalk	0,9066	0,8976	0,9144	0,54
Magnesia	0,3148	0,3440	0,3525	0,30
Eisenoxydul	0,0123	0,0160	0,0141	0,08
Thonerde	0,0002	—	—	—
Phosphorsäure	0,0003	—	—	—
Chlor	2,3232	2,3990	2,4168	1,88
Jod	0,0002	—	—	—
Kieselsäure	0,0321	0,0025	—	—
Schwefelsäure	1,3929	1,4396	1,4345	1,17
Kohlensäure festgebunden .	2,5376	2,5551	2,4837	2,92
Summe	12,7750	12,8942	12,9064	12,42
Ab dem Chlor entsprechende Sauerstoffmenge	0,5235	0,5406	0,5446	0,45
Gehalt an festen Bestandtheilen	12,2515	12,3536	12,3618	11,97
Direct bestimmt	12,1610	—	13,0900	—
Kohlensäure loser gebunden	2,5376	2,5551	2,4837	2,92
" wirklich frei	2,0050	2,2898	2,4006	—
" im Ganzen	7,0802	7,4000	7,3680	—

2. Die kleine Quelle zu Tarasp.

Sie entspringt unter gleichem Dache, wie die erstere, wenige Fusse von derselben entfernt, und besitzt bei schwächerer Gasentwicklung einen etwas weniger salzigen, dagegen mehr säuerlich-stechenden Geschmack.

Aus früheren Zeiten besteht nur eine quantitative Analyse, die von Casselmann*) 1844 mit zugesandtem Wasser ausgeführt wurde.

Die Temperatur der Quelle betrug am 21. September bei einer zwischen 11° R. und 8¹/₂° R. schwankenden Luftwärme constant 5° R., die Wassermenge in der Minute 366 CC.

*) Annalen der Chemie und Pharmacie Bd. LI, 1. Heft.

Das spec. Gewicht ist gleich 1,0129 bei 14° C., nach Casse-
selmann 1,0117.

Die Analyse des Wassers ergab :

a. Die kohlensauren Salze als einfache Carbonate berechnet :

Fixe Bestandtheile :	In 1000 Theilen	Im Pfund = 7680 Gran
Kohlensaurer Kalk	1,6148	12,4016
Kohlensaure Magnesia	0,6480	4,9766
Kohlensaures Eisenoxydul	0,0182	0,1397
Kohlensaures Natron	3,7155	28,5350
Chlornatrium	3,8257	29,3813
Schwefelsaures Natron	2,1376	16,4167
Schwefelsaures Kali	0,4345	3,3369
Kieselsäure	0,0120	0,0921
Summe fixer Bestandtheile	12,4063	95,2799
Direct bestimmt	12,1530	93,3350.

Gasförmige Bestandtheile :

Freie und halbfreie Kohlensäure	4,3322	33,2712
Wirklich freie Kohlensäure	1,7332	13,3009.

Auf Volumina berechnet beträgt bei Quelltemperatur und Normal-
barometerstand (= 0,76 M.):

	In 1000 Grm.	Im Pfund = 32 CZ.
Freie und halbfreie Kohlensäure	2202,28 CC.	70,49 CZ.
Wirklich freie Kohlensäure	901,30 "	28,84 "

b. Die kohlensauren Salze als wasserfreie Bicarbonate be-
rechnet :

Fixe Bestandtheile :	In 1000 Theilen
Zweifach - kohlensaurer Kalk	2,3253
„ kohlensaure Magnesia	0,9874
„ kohlensaures Eisenoxydul	0,0251
„ kohlensaures Natron	5,2577
Chlornatrium	3,8257
Schwefelsaures Natron	2,1376
„ Kali	0,4345
Kieselsäure	0,0120
Summe fixer Bestandtheile	15,0053.

Analyse der Gasblasen. — 944 Cubikcentimeter hinter-
lassen mit Kalilauge behandelt 7,6 CC. Gas bei 10° R., gleich
7,42 CC. bei Quelltemperatur. Obige 7,6 CC. bei 10° R.
unabsorbirten Gases wurden über verdünnter Kalilauge mit
Phosphor zusammengebracht; nach Absorption des Sauerstoffs

blieben 5,2 CC. bei 12° R., welche entsprechen 5,038 CC. bei Quelltemperatur (= Stickstoff). Das Gas besteht demnach aus :

Kohlensäure	992,13 CC.
• Stickstoff	5,33 „
Sauerstoff	2,54 „
1000,00 CC.	

Vergleichung meiner Analyse mit derjenigen von Casselmann :

In 1000 Theilen :	Planta 1857	Casselmann 1844
Specificches Gewicht	1,0129	1,0117
Natron	5,1578	5,1351
Kali	0,2352	0,2634
Kalk	0,9043	0,9038
Magnesia	0,3086	0,3401
Eisenoxydul	0,0113	0,0177
Chlor	2,3216	2,3904
Kieselsäure	0,0120	—
Schwefelsäure	1,4036	1,4332
Kohlensäure festgebunden	2,5990	2,5483
Summe	12,9534	13,0320
Ab dem Chlor entsprechender Sauerstoff	0,5231	0,5386
Gehalt an festen Bestandtheilen	12,4303	12,4934
Direct bestimmt	12,1530	12,9907
Kohlensäure loser gebunden	2,5990	2,5483
„ wirklich frei	1,7332	2,3044
„ im Ganzen	6,9312	7,4010

3. Schulser Salzwasser.

Diese Quelle befindet sich den eben genannten gegenüber am jenseitigen Innufer. Ihr Behälter ist ein an dem Felsen ausgemeiseltet viereckiges Becken, in welchem, wie bei Tarasp durch die lebhaft Kohlensäureentwicklung bedingt, die ganze Wassermenge zu kochen scheint. Quantitative Analysen sind bis hierher von diesem Wasser nicht gemacht worden.

Die Temperatur der Quelle betrug bei Schwankungen von 10 bis 12° R. der Luft 6°,5 R. Zur selben Zeit hatte der Inn 6°,6 R. Die Wassermenge konnte der Art der Fassung wegen nicht genau bestimmt werden, ist aber jedenfalls so groß, wenn nicht größer, als bei der großen Quelle von Tarasp, also jedenfalls 1000 CC. oder 1 Liter per Minute. Das spec. Gewicht ist gleich 1,0104 bei 13° C.

Die Analyse des Wassers ergab :

a. Die kohlensauren Salze als einfache Carbonate berechnet :

Fixe Bestandtheile :	In 1000 Theilen	Im Pfund = 7680 Gran
Kohlensaurer Kalk	1,4154	10,8702
Kohlensaure Magnesia	0,5653	4,3415
Kohlensaures Eisenoxydul	0,0135	0,1036
Kohlensaures Natron	2,9456	22,6222
Chlornatrium	2,8874	22,1752
Schwefelsaures Natron	1,5595	11,9769
Schwefelsaures Kali	0,2828	2,1719
Kieselsäure	0,0240	0,1843
Summe fixer Bestandtheile	9,6935	74,4458
Direct bestimmt	9,5310	73,1980.
Gasförmige Bestandtheile :		
Freie und halbfreie Kohlensäure	3,8453	29,5318
Wirklich freie Kohlensäure . .	1,7139	13,1627.

Auf Volumina berechnet beträgt bei Quelltemperatur und Normaldruck :

	In 1000 Grm.	Im Pfund = 32 Cubikzoll
Freie und halbfreie Kohlensäure	1955,30 CC.	62,56 CZ.
Wirklich freie Kohlensäure . .	897,22 „	28,71 „

b. Die kohlensauren Salze als wasserfreie Bicarbonate berechnet :

Fixe Bestandtheile :	In 1000 Theilen
Zweifach-kohlensaurer Kalk	2,0381
„ kohlensaure Magnesia	0,8614
„ kohlensaures Eisenoxydul	0,0186
„ kohlensaures Natron	4,1683
Chlornatrium	2,8874
Schwefelsaures Natron	1,5595
„ Kali	0,2828
Kieselerde	0,0240
Summe fixer Bestandtheile	11,8401.

B. Gruppe der Eisensäuerlinge.

Sogenannte Sauerwasser.

Hierher gehören drei Hauptquellen, welche ich einer genaueren Untersuchung unterworfen habe.

Sie entstehen mit Ausnahme der Tarasper Sauerquelle an der nördlichen Thalwand und haben folgende Bezeichnung :

1. Wihquelle.

Sie fließt einige hundert Schritte vom Dorfe Schuls hinter einem unterhöhlten Hügel in einer Rinne aus dem Wiesenabhange und hat die Stärke einer Brunnenröhre. Quantitative Analysen derselben bestehen bis dahin keine. Die Temperatur der Quelle betrug am 22. September bei 17° R. Luftwärme 7° R. Die Wassermenge als Mittel zweier Versuche ist gleich 10870 CC. in der Minute, somit nicht viel weniger als 11 Liter. Das spec. Gewicht bei 14° C. ist 1002,0.

Die Analyse ergab :

a. Die kohlen-sauren Salze als einfache Carbonate berechnet :

Fixe Bestandtheile :	In 1000 Theilen	Im Pfund = 7680 Gran
Kohlensaurer Kalk	1,2327	9,4671
Kohlensaure Magnesia	0,0844	0,6481
Kohlensaures Eisenoxydul	0,0265	0,2035
Kohlensaures Manganoxydul	0,0017	0,0130
Kohlensaures Natron	0,0037	0,0284
Chlornatrium	0,0021	0,0161
Schwefelsaures Natron	0,0113	0,0867
Schwefelsaures Kali	0,0109	0,0837
Kieselerde	0,0192	0,1474
Phosphorsäure	0,0002	0,0015
Thonerde	0,0001	0,0007
Summe fester Bestandtheile	1,3928	10,6962
Direct gefunden	1,3600	10,4448.
Gasförmige Bestandtheile :		
Freie und halbfreie Kohlensäure	2,8841	22,1498
Wirklich freie Kohlensäure	2,2855	17,5526.

Auf Volumina berechnet beträgt bei Quelltemperatur 7° R. und Normalbarometerstand (0,76 M.) :

	In	Im Pfund
	1000 Grm.	= 32 Cubikzoll
Freie und halbfreie Kohlensäure	1513,29 CC.	48,42 CZ.
Wirklich freie Kohlensäure . .	1199,19 „	38,37 „

b. Die kohlensauren Salze als wasserfreie Bicarbonate berechnet :

Fixe Bestandtheile :	In 1000 Theilen
Zweifach - kohlensaurer Kalk . . .	1,7750
„ kohlensaure Magnesia . . .	0,1286
„ kohlensaures Eisenoxydul . . .	0,0365
„ kohlensaures Natron . . .	0,0052
Chlornatrium	0,0021
Schwefelsaures Natron	0,0113
„ Kali	0,0109
Kieselerde	0,0192
Phosphorsäure	0,0002
Thonerde	0,0001
Summe fixer Bestandtheile	<u>1,9891.</u>

2. Suot - Safsquelle.

Diese Quelle fließt unter einer kleinen Felswand durch eine Steinrinne zu Tage, welche ihrerseits in den oberen Theil eines hölzernen (nicht sichtbaren) Behälters reichen soll, der als Sammler für das Mineralwasser dient. Die Quelle fließt reichlich und ist von angenehm säuerlichem, prickelndem Geschmacke, ganz ähnlich der Wihquelle, mit der sie auch in der Zusammensetzung sehr nahe übereinstimmt, so dafs man beide Quellen als nur Verzweigungen aus einem Entstehungsheerde anzusehen sehr geneigt sein möchte. Die Temperatur der Quelle betrug am 22. September 1853 in der steinernen Ausflusrinne gemessen bei 15°,5 R. Luftwärme 7°,5 R. Capeller und Kaiser fanden am 17. September 1822 bei 21° R. Luftwärme 8° R. Die Wassermenge fand ich in der Minute zu 6214 CC., das spec. Gewicht ist bei

13° C. gleich 1001,9. Nach Capeller und Kaiser beträgt es 1003.

Die Analyse des Wassers ergab *) :

a. Die kohlensauren Salze als einfache Carbonate berechnet :

Fixe Bestandtheile :	In 1000 Theilen	Im Pfund = 7680 Gran
Kohlensaurer Kalk	1,0378	7,9703
Kohlensaure Magnesia	0,0781	0,5998
Kohlensaures Eisenoxydul	0,0127	0,0975
Chlornatrium	0,0009	0,0069
Schwefelsaures Natron	0,0199	0,1528
" Kali	0,0114	0,0875
Schwefelsaurer Kalk	0,0188	0,1443
Kieselerde	0,0148	0,1136
Summe fixer Bestandtheile	1,1944	9,1727
Direct gefunden	1,2290	9,4387.

Gasförmige Bestandtheile :

Freie und halbfreie Kohlensäure	2,8488	21,8787
Wirklich freie Kohlensäure	2,3465	18,0211.

Auf Volumina berechnet beträgt bei Quelltemperatur 7°,5 R. und Normalbarometerstand :

	In 1000 Grm.	Im Pfund = 32 Cubikzoll
Freie und halbfreie Kohlensäure	1448,54 CC.	47,93 CZ.
Wirklich freie Kohlensäure	1234,28 "	39,49 "

b. Die kohlensauren Salze als wasserfreie Bicarbonate berechnet :

Fixe Bestandtheile :	In 1000 Theilen
Zweifach - kohlensaurer Kalk	1,4944
" kohlensaure Magnesia	0,1190
" kohlensaures Eisenoxydul	0,0175
Chlornatrium	0,0009
Schwefelsaures Natron	0,0199
" Kali	0,0114
Schwefelsaurer Kalk	0,0188
Kieselerde	0,0148
Summe fixer Bestandtheile	1,6967.

*) Die Analyse von Capeller und Kaiser siehe in »den vorzüglicheren Sauerquellen von Graubünden«. Chur 1822.

3. *Die Tarasper Sauerquelle.*

Sie entspringt zwischen Felsen dicht am Inn, am Fusse der Val Zuort, die sich vom Kirchdorfe Tarasp gegen den Inn hinunterzieht, und erfreut sich noch keineswegs einer genügenden Fassung, obgleich ihre Eigenschaften sie dazu in hohem Grade berechtigen. Die Temperatur war am 23. September 1853 bei einer Luftwärme von $8\frac{1}{2}^{\circ}$ R. gleich 6° R. Die Wassermenge konnte nicht bestimmt werden. Das spec. Gewicht ist bei 13° C. gleich 1002,9.

Die Analyse ergab :

- a. Die kohlensauren Salze als einfache Carbonate berechnet :

	In 1000 Theilen	Im Pfund = 7680 Gran
Fixe Bestandtheile :		
Kohlensaurer Kalk	1,9023	14,6096
Kohlensaure Magnesia	0,3366	2,5850
Kohlensaures Eisenoxydul	0,0330	0,2534
Kohlensaures Natron	1,0325	7,9296
Chlornatrium	0,0570	0,4377
Schwefelsaures Natron	0,2147	1,6488
„ Kali	0,0955	0,7334
Kieselensäure	0,0185	0,1420
Summe fixer Bestandtheile	3,6901	28,3395
Direct gefunden	0,6500	—
Gasförmige Bestandtheile :		
Freie und halbfreie Kohlensäure	3,7215	28,5810
Wirklich freie Kohlensäure	2,2672	17,4120.

Auf Volumina berechnet beträgt bei Quelltemperatur 6° R. und Normaldruck = 0,76 M. :

	In 1000 Grm.	Im Pfund = 32 Cubikzoll
Freie und halbfreie Kohlensäure	1944,76 CC.	62,23 CZ.
Wirklich freie Kohlensäure	1148,88 „	37,91 „

- b. Die kohlensauren Salze als wasserfreie Bicarbonate berechnet :

Fixe Bestandtheile :	In 1000 Theilen
Zweifach-kohlensaurer Kalk	2,7393
„ kohlensaure Magnesia	0,5129
„ kohlensaures Eisenoxydul	0,0455
„ kohlensaures Natron	1,4610
Chlornatrium	0,0570
Schwefelsaures Natron	0,2147
„ Kali	0,0955
Kieselerde	0,0185
Summe fixer Bestandtheile	<u>5,1444.</u>

Sauerquellen von mehr untergeordnetem Werthe finden sich noch eine ganze Zahl, theils längs den Innufeln, theils an den Bergseiten des Thales entlang. Die hauptsächlichsten derselben sind die Runna-, Talur-, Rimmas- und Baraiglaquelle. Keine derselben ist gefasst.

C. Gruppe der Schwefelquellen und sogenannter Schwefelwasser.

1. Wirkliches Schwefelwasser in der Schlucht von Valatscha.

Diese Quelle fließt fast horizontal aus einem Felsen heraus, der mit einer schmutzig-gelben, theils röthlichen Kruste überzogen ist. Das Wasser schmeckt schwach nach Schwefelwasserstoff und riecht auch etwas danach, wenn man es schüttelt, indessen verräth der Geruch keinen bedeutenden Gehalt an diesem Gase. Die Wassermenge beträgt per Minute über 1500 CC.; das spec. Gewicht ist 1000,5.

Die Analyse ergab :

a. Die kohlensauren Salze als einfache Carbonate berechnet :

Fixe Bestandtheile :	In 1000 Theilen	Im Pfund = 7680 Gran
Schwefelsaures Kali	0,0247	0,1896
„ Natron	0,0528	0,4055
Chlornatrium	0,0212	0,1628
Chlormagnesium	0,0051	0,0391
Chlorcalcium	0,0472	0,3624
Kohlensaurer Kalk	0,0994	0,7633
Kohlensaures Eisenoxydul	0,0214	0,1643
Kieselsäure	0,0320	0,2457
Summe fixer Bestandtheile	<u>0,3038</u>	<u>2,3327</u>
Direct bestimmt	0,2365	—

	In	Im Pfund
Gasförmige Bestandtheile :	1000 Theilen	= 7680 Gran
Freie und halbfreie Kohlensäure	0,4665	3,5826
Wirklich freie Kohlensäure	0,4147	3,1848
Schwefelwasserstoff	0,0024	0,0184.

b. Die kohlensauren Salze als wasserfreie Bicarbonate berechnet :

Fixe Bestandtheile :	In 1000 Theilen
Zweifach - kohlensaurer Kalk	0,1431
„ kohlensaures Eisenoxydul	0,0295
Schwefelsaures Kali	0,0247
„ Natron	0,0528
Chlornatrium	0,0212
Chlormagnesium	0,0051
Chlorcalcium	0,0472
Kieselerde	0,0320
Summe fixer Bestandtheile	<u>0,3556.</u>

2. Sogenannte Schwefelwasser.

Hierher setze ich 2 Mofetten, die man fälschlicher Weise Quellen nennt, weil namentlich bei nasser Witterung sich manchmal eine Wasserpfütze gerade da sammelt, wo das Becken der Gasausströmung sich befindet. Hierher gehört die Val Chialzina - Schwefelquelle, deren Gas, nach der Analyse des Herrn Geheimen Hofrath Prof. Bunsen in Heidelberg, aus 99,10 pC. Kohlensäure und 0,90 Stickstoff besteht. In der engen abgeschlossenen Chialzinaschlucht können auch nur Spuren von Schwefelwasserstoff den Geruchsinn irre leiten. Aehnlich verhält es sich mit der sogenannten Schwefelquelle oberhalb der Wihquelle.

D. Mofetten.

Die beiden eben abgehandelten sogenannten Schwefelwasser habe ich nur darum nicht hierher gezogen (wo sie hingehören), um sie nicht gleich von vornherein der Volks-

sage zu entziehen. Diese Mofetten, deren sich drei vorfinden, liegen westlich von der Wihquelle auf Schulserseite, und machen sich bemerkbar durch die unfruchtbare Beschaffenheit ihrer Umgebung. Der Eingang zu diesen Löchern ist durch hunderte todter Insecten, besonders Käfern, und zuweilen durch Mäuse gezeichnet.

Endlich ist diese Gegend merkwürdig durch ihre reichlichen Efflorescenzen, die hauptsächlich aus Bittersalz bestehen, welches den zerfallenden Schiefer bedeckt, so wie durch die Incrustationen von Eisenvitriol in einer Höhle oberhalb Vulperra.

Nebst den hier besprochenen lassen sich noch eine ganze Zahl von grösseren oder kleineren Salz- und Sauerquellen in einem Umkreise einer Stunde nachweisen, im Ganzen wenigstens 20, und erscheint somit diese Gegend reicher denn irgend eine im Gebiete der Schweizeralpen an mineralischen Ausflüssen.

Betreffs des Werthes dieser Heilquellen verweise ich auf meinen ausführlicheren Bericht, der die günstigsten Urtheile bewährter Balneologen enthält, abgesehen davon, dass die Zahlen selbst einem Jeden das sicherste Vergleichsmittel an die Hand geben.

Neues Verfahren der Abscheidung der Phosphorsäure aus Ackererden zum Zwecke ihrer quantitativen Bestimmung ;

von *F. Schulze* in Rostock.

Die bekannten merkwürdigen Beziehungen der Phosphorsäure zur Molybdänsäure und anderen unlöslichen Metallsäuren

ließen ein ähnliches Verhalten derselben zu der ihr unter diesen Säuren am nächsten stehenden Antimonsäure vermuthen. Nach bestimmten Proportionen zusammengesetzte krystallinische Verbindungen von Phosphorsäure und Antimonsäure darzustellen ist mir bis jetzt nicht gelungen, vielleicht nur, weil bei der Untersuchung dieses Gegenstandes mein Augenmerk weniger hierauf, als auf das in der Ueberschrift bezeichnete Ziel gerichtet war.

Tröpfelt man in wässrige Phosphorsäure oder in die Lösung eines phosphorsauren Salzes Antimonsuperchlorid (SbCl^5), so bleibt die Flüssigkeit klar, bis die Menge der Antimonverbindung ungefähr diejenige eines gleichen Atoms der vorhandenen Phosphorsäure erreicht hat; bei fernerm Zusatz von Antimonsuperchlorid scheidet sich Antimonsäurehydrat verbunden mit einem Theile der Phosphorsäure als weißes unkrystallinisches Pulver ab. Unterbricht man, sobald die Abscheidung dieses Pulvers begonnen hat, das Zutropfen und läßt die klar abgegossene saure Flüssigkeit unter einer Glocke über Aetzkalk oder an der Luft verdampfen, so erhält man einen leicht löslichen glasigen Rückstand, welcher aber noch Salzsäuredämpfe ausstößt und nur durch öfter wiederholtes Auflösen in Wasser und Verdampfen die von der Zersetzung des Antimonsuperchlorids mit den Elementen des Wassers herrührende Salzsäure verliert.

Ist der Phosphorsäuregehalt der Flüssigkeit, in welche das Antimonsuperchlorid getropfelt wird, im Verhältniß zu diesem gering, so wird die Phosphorsäure mit dem sich abscheidenden Antimonsäurehydrat vollständig mit niedergerissen, selbst wenn das Gemisch eine gewisse, nicht zu überschüssige Menge freier Salzsäure enthält. Hierauf nun gründet sich das neue Verfahren der Abscheidung von Phosphorsäure aus Gemischen, welche sonst die quantitative Bestimmung dieser Säure sehr erschweren, also namentlich bei

gleichzeitigem Vorhandensein gröfserer Mengen von Eisenoxyd und Thonerde. Ich kann dieses Verfahren ganz besonders empfehlen für Untersuchung von Ackererden, in deren Säureauszügen ja stets Eisenoxyd und Thonerde gegen die vorhandene Phosphorsäure zu sehr prävaliren, um die Anwendung der gewöhnlichen Trennungsmittel zu gestatten. Ob und welche Vorzüge es vor den auf der Benutzung von Molybdänsäure, Zinnoxid oder Uranoxid beruhenden Trennungsmethoden habe, darüber wird erst vollgültig entschieden werden können, wenn zahlreiche vergleichende Versuche stattgefunden haben werden. Nach den von mir selbst bisher angestellten Vergleichen kann ich nicht umhin, mich für das Antimonsuperchlorid zu entscheiden: es gestattet ein rasches, leichtes und sicheres Arbeiten. Die bei geringeren Mengen von Eisenoxyd und Thonerde sehr empfehlenswerthe Benutzung von Weinstein säure, um die Fällung dieser Basen durch Ammoniak zu verhindern, und dann die Phosphorsäure durch salmiakhaltige Magnesialösung fällen zu können, wird gänzlich unbrauchbar, wenn man gröfsere Quantitäten von Eisenoxyd und Thonerde zu bewältigen hat, da die alsdann anzuwendende gröfsere Weinstein säuremenge die Bildung des Niederschlags von phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia ganz verhindert. Als ich 50 Milligramm eines phosphorsauren Natrons, welches 51,47 pC. Glührückstand gab, mit einer Lösung von 0,5 Grm. Weinstein säure vermischte und nach Zusatz von, bei dem einen Versuche 0,5 Grm., bei einem anderen 2,5 Grm. Salmiak Chlormagnesium und überschüssiges Ammoniak hinzufügte, erhielt ich einen Niederschlag, welcher nach dem Glühen nur 0,0177 Grm. anstatt der berechneten und durch einen Controlversuch mit einem weinsteinsäurefreien Gemische wirklich gefundenen 0,019 Grm. betrug. Wurde die Menge der Weinstein säure bis zu 1 Grm. gesteigert, so erfolgte gar kein Niederschlag mehr. Bei der Be-

handlung des Salzsäureauszugs von Ackererden, Raseneisensteinen, Moderaschen u. s. w. würde man aber wohl selten mit weniger Weinsteinsäure, als jenem Verhältniß entspricht, ausreichen; es verliert daher dieses Hilfsmittel in solchen Fällen seine Anwendbarkeit.

Die Ausführung des Versuchs geschieht auf folgende Weise. Angenommen, es seien 50 Grm. einer Ackererde bis zur vollständigen Verbrennung der humosen Gemengtheile oder bis zur Verwandlung alles darin enthaltenen Eisenoxyduls in Eisenoxyd bei Luftzutritt geglüht, der Glührückstand mit starker wässeriger Salzsäure ausgekocht, und es liege der so gewonnene klar filtrirte Salzsäureauszug zur quantitativen Bestimmung der darin enthaltenen Phosphorsäure vor: so wird der sauren Flüssigkeit zunächst unter Umrühren stark verdünntes Ammoniak zugesetzt, bis die freie Säure annähernd neutralisirt ist, erkennbar an der röthlichen Färbung, welche das Gemisch angenommen hat, ohne daß jedoch eine dauernde Fällung von Eisenoxyd eingetreten sein darf. In dieses Gemisch, dessen Volumen ungefähr 1 Liter beträgt, tröpfelt man, indem die Flüssigkeit mit einem Glasstabe lebhaft umgerührt wird, 35 bis 45 Tropfen Antimonsuperchlorid, und läßt es darauf 12 bis 24 Stunden stehen. In dieser Zeit vollendet sich die Bildung des gelblichweiß gefärbten flockigen Niederschlages, welcher, wenn in der beschriebenen Weise operirt und namentlich nicht die annähernde Neutralisation der freien Säure durch Ammoniak unterlassen war, sämtliche in der Auflösung vorhanden gewesene Phosphorsäure einschließt, seiner Hauptmasse nach aber aus Antimonsäurehydrat nebst einer durch die Antimonsäure unvermeidlich (selbst wenn die Flüssigkeit vor dem Zutropfeln des Antimonsuperchlorids noch stark sauer war) mit niedergerissenen Portion Eisenoxyd und Thonerde besteht. Nach mancherlei unbefriedigenden Resultaten, welche ich erhielt, wenn ich die

freie Säure durch bloßes Abdampfen auf ein Minimum zu reduciren versucht hatte, glaube ich annehmen zu dürfen, daß an der vollständigen Fällung der Phosphorsäure die Gegenwart des Ammoniaksalzes in der Lösung einen Antheil habe; auch ist der Niederschlag nach Maßgabe der Phosphorsäuremenge ammoniakhaltig, gleich wie derjenige, der nach einiger Zeit in der Lösung eines bloßen Ammoniaksalzes entsteht, wenn sie mit wässeriger Antimonsäure-Phosphorsäure vermischt war. Die Abscheidung der Phosphorsäure aus dem auf das Filter gebrachten und mit destillirtem Wasser ausgewaschenen Niederschlage wird am besten durch Kochen mit Natronlauge bewerkstelligt, welche ein wenig kieselsaures Natron beigemischt enthält. Er wird zu dem Zwecke vom Filter heruntergespritzt, eine hinreichende Menge solcher Natronlauge zugesetzt, das Gemisch einige Minuten gekocht, und nach dem Erkalten, wenn man voraussetzen kann, daß alles antimonsaure Natron herauskrystallisirt sei, filtrirt. Letzteres Salz nebst dem Eisenoxyde und dem größten Theile der (an Kieselerde gebundenen) Thonerde bleibt auf dem Filter. Das alkalische Filtrat, worin die Phosphorsäure und eine geringe Menge kieselsäurehaltiger Thonerde gelöst enthalten ist, wird erst mit Salzsäure, dann mit Ammoniak übersättigt, auf ein geringes Volumen eingedampft, nochmals mit Ammoniak versetzt und wiederum filtrirt. Die auf dem Filter bleibende Thonerde schließt trotz ihres Kieselerdegehalts eine kleine Quantität Phosphorsäure ein; sie wird durch ein paar Tropfen Salzsäure gelöst, die Auflösung zur Trockne verdampft, der erhitzte Rückstand mit salzsäurehaltigem Wasser behandelt, die von der Kieselerde abfiltrirte Flüssigkeit mit etwas Weinsteinsäure versetzt, und der ammoniakalischen Flüssigkeit, welche den Haupttheil der Phosphorsäure enthält, beigemischt. Salmiakhaltige Chlormagnesium-

lösung schlägt nun aus diesem Gemische die Phosphorsäure in der bekannten Fällungsform nieder.

Welche Sicherheit das beschriebene Verfahren gewährt, kann ich durch zahlreiche Versuche belegen, bei denen verschiedene und selbst kleinste Mengen von Phosphorsäure mit sehr vielem Eisenoxyd und Thonerde vermischt waren, und bis auf Bruchtheile von Milligrammen wieder aufgefunden wurden. Es wird genügen, wenn die Ergebnisse einiger von diesen Versuchen hier mitgetheilt werden.

a) 0,133 Grm. eines phosphorsauren Natrons, wovon 0,100 Grm. genau 0,038 Grm. phosphorsaure Magnesia ($2 \text{MgO}, \text{PO}^5$) gegeben hatten, wurden einer salzsäurehaltigen Lösung von 0,591 Grm. Eisenoxyd und 8,33 Grm. Alaun beigemischt. Das durch Ammoniak annähernd neutralisirte Gemisch mit 60 Tropfen Antimonsuperchlorid versetzt, gab einen Niederschlag, worin mit der Antimonsäure 0,155 Grm. Eisenoxyd und 0,031 Grm. Thonerde (letztere also in verhältnißmäßig weit geringerer Menge als der Eisenoxyd-antheil) gefällt waren. Es wurden daraus 0,050 Grm. anstatt der berechneten 0,0505 Grm. phosphorsaure Magnesia abgeschieden. Von der zur Zersetzung des Niederschlags bestimmten Natronlauge waren 50 Tropfen angewandt; sie enthielt 21 pC. Natronhydrat.

b) 0,100 Grm. desselben phosphorsauren Natrons und mit derselben wie sub a) angegebenen Menge Eisenoxyd- und Alaunlösung vermischt, das Gemisch aber nur mit 40 Tropfen Antimonsuperchlorid versetzt, gab 0,0375 Grm. phosphorsaure Magnesia, statt 0,038.

c) Die Mengenverhältnisse des Gemisches genau wie bei b); 0,0384 Grm. phosphorsaure Magnesia.

d) Desgleichen; 0,0379 Grm. phosphorsaure Magnesia.

e) 0,010 Grm. desselben phosphorsauren Natrons, die übrigen Verhältnisse wie bei b); 0,0035 Grm. phosphorsaure Magnesia, statt 0,0038.

Von der, weil sie am nächsten liegt, zuerst versuchten Behandlung des Antimonsäureniederschlags mit Schwefelammonium u. s. w. sah ich mich veranlasst gänzlich abzustehen, nachdem das Natron so befriedigende Resultate gegeben hatte. Sie sind jedoch, wie ich glaube annehmen zu müssen, nur vermöge eines gewissen Kieselerdegehalts beim Natron zu erreichen, welcher die Trennung der Phosphorsäure von der Thonerde und vielleicht auch vom Eisenoxyd unterstützt. Wollte man hiernach erwarten, dass die Abscheidung der Phosphorsäure sich in gleicher Weise aus dem ganzen Eisenoxyd- und Thonerdeniederschlage, welchen Ammoniak in dem Salzsäureauszuge einer Erde hervorgebracht hat, bewerkstelligen lasse, so ist dagegen zu bedenken, dass dieser Niederschlag stets eine gewisse Quantität durch die Thonerde mit niedergerissener Magnesia enthält, letztere aber die Phosphorsäure weder an reine noch an kieselerdehaltige Natronlauge abgibt. Auch möchten die gröfseren Mengen von Eisenoxyd und Thonerde zu einer Fehlerquelle werden, welche die mit der Antimonsäure gefällte kleinere Quantität dieser Stoffe nicht darbietet.

Vorläufige Notiz über die durch Vermischen von Antimonsuperchlorid mit wässeriger Phosphorsäure erhaltene Flüssigkeit als Reagens auf Alkaloide;
von *Demselben*.

Das saure Flüssigkeitsgemisch, welches man durch Eintropfen von Antimonsuperchlorid in wässerige Phosphorsäure

Empfindlichkeit der Reaction die Phosphormolybdänsäure von dem neuen Reagens nur bei wenigen Alkaloiden, z. B. dem Atropin, übertroffen. In den meisten Fällen ist jene das empfindlichere Reagens.

Der glasige salzsäurefreie Rückstand von dem Verdampfen des Antimonsuperchlorid - Phosphorsäuregemisches verhält sich gegen Alkaloide ganz anders wie das ursprüngliche Gemisch: selbst durch Zusatz von Salzsäure erlangt er nicht die Eigenschaft, die Alkaloide aus verdünnten Lösungen zu fällen, so daß es scheint, als ob die chemische Constitution der in beiderlei Flüssigkeiten enthaltenen Verbindungen eine verschiedene sei.

Ueber die Kieselerde in den Wurzeln der Gräser; von *Demselben*.

Bei den Ermittlungen über das Vorkommen von Kieselerde in den Gräsern hat man bisher immer nur den oberirdischen Theil berücksichtigt. Kieselerde findet sich aber auch in den Wurzelfasern reichlich abgelagert, und zwar, eben so wie bei den Blättern, der Form der Zellwandungen sich so genau anschliessend, daß, wenn man bei der Einäscherung der Möglichkeit einer Verglasung der Kieselerde vorbeugt, die nachher durch Auskochen mit Salzsäure isolirte Kieselerde die saubersten mikroskopischen Präparate darbietet, deren nähere Vergleichung mit den Zellformen der Wurzel ich den Pflanzenanatomen hierdurch empfohlen haben will. Ich will nur bemerken, daß es ganz andere Formen sind, als wie man sie an den Kieselzellen der Blätter wahrnimmt,

und dafs die aus den Wurzelfasern dargestellten Kieselzellpräparate nur einen Theil der an der lebenden Pflanze unterscheidbaren Wurzelzellformen repräsentiren; es sind nämlich langgestreckte Zellen mit Porencanälen. Zum Zwecke der Darstellung solcher Präparate geschieht die Einäscherung so, dafs der trockene Pflanzentheil zuerst mit Salpetersäure befeuchtet, darauf im Platintiegel bei nur gelinder Rothglühhitze verkohlt wird; die Kohle wird nun vor der weiteren Einäscherung mit starker Salzsäure anhaltend ausgekocht, und die nachher daraus erhaltene Asche wieder mit heifser Salzsäure ausgezogen.

Die Menge der Kieselerde bestimmte ich an *Dactylis glomerata*. Ein Büschel dieses Grases wurde sorgfältig mit dem Spaten aus der Erde gehoben, so dafs die Wurzelfasern dabei möglichst wenige Verletzung erfahren, und letztere durch Abwaschen mit Regenwasser von allen adhären den Erdtheilen gereinigt. Das Gewicht des bei 110° getrockneten, etwa 1 Zoll oberhalb des Wurzelstockes abgeschnittenen oberirdischen Theils betrug 84,183 Grm., dasjenige der Wurzelfasern 6,9 Grm. Der Wurzelstock (52,3 Grm.) wurde wegen der Schwierigkeit, ihn vollständig von der in den Zwischenräumen festsitzenden Erde zu reinigen, beseitigt.

22,05 Grm. frischer Blätter (die Pflanze hatte bereits geblüht) wogen nach dem Trocknen 6,75 Grm.; der Gehalt der Blätter an trockener Substanz betrug also 30,612 pC.

Die Gesammtmenge der Asche von 3,75 Grm. dieser trockenen Substanz war 0,3962 Grm. = 10,56 pC.

3 Grm. trockener Blätter gaben 0,0815 Grm. Kieselerde = 2,716 pC. der trockenen Substanz = 25,725 pC. der Asche.

28,75 Grm. frischer Wurzelfasern wogen nach dem Trocknen 6,9 Grm., woraus sich der Gehalt an trockener Substanz zu 24 pC. berechnet.

Die Gesammtmenge der Asche von 1,45 Grm. trockener Wurzelfasern betrug 0,1367 Grm. = 9,427 pC.

1,2257 Grm. trockener Wurzelfasern gaben 0,0485 Grm. Kieselerde = 3,957 pC. der trockenen Substanz = 41,974 pC. der Asche.

Vertheilung des Stickstoffs und der Aschenbestandtheile des keimenden Waizens auf Plumula und Radicula ;
von *Demselben*.

Die hierauf bezüglichen Versuche wurden unternommen, um daraus einen Beitrag zur Beantwortung der Frage zu gewinnen : wie sich die einzelnen Elementarbestandtheile der im Samenkorn abgelagerten Stoffe an der Ernährung der jungen Blatt- und Wurzelorgane betheiligen. Es mußte daher alles Fremdartige aufser Luft und Wasser ausgeschlossen bleiben. Der Keimungsproceß durfte nicht über dasjenige Stadium hinaus fortgesetzt werden, wo die Nothwendigkeit der Aufnahme von Bodenbestandtheilen beginnt. Dieses Stadium, erkennbar daran, daß die jungen Organe ihre gesunde Turgescenz zu verlieren anfangen, trat beim Waizen ein, nachdem die ersten Radiculä eine Länge von etwas über 12 Par. Linien erlangt und die Plumulä sich etwas über 18 Linien verlängert hatten. Den Keimungsproceß früher zu unterbrechen, wäre noch belehrender gewesen ; da es dabei jedoch schwer hielt, eine zur allseitigen Untersuchung genügende Menge von Material zu erhalten, so beschränkte sich dieser erste Versuch auf Ein-

haltung der genannten Verhältnisse. Die Leitung des Keimungsprocesses geschah in ähnlicher Weise wie bei der Malzbereitung : 1000 Grm. Waizen , lauter ausgesuchte keimfähig erscheinende Körner, wurden sorgfältigst abgestäubt, darauf in einem Glasgefäße mit destillirtem Wasser übergossen, und das nach je 12 Stunden abgegossene Wasser durch frisches erneuert; nachdem die Körner die nöthige Menge Wasser (etwas über die Hälfte ihres Gewichtes) aufgenommen hatten, wurden sie in einer Porcellanwanne zu einer ungefähr 1 Zoll hohen Schicht vertheilt, die Wanne mit dauernd feucht erhaltenem Papier überdeckt, und nun der Keimungsprocess in einem Raume, dessen Temperatur zwischen 12 und 15° C. schwankte, dahin überwacht, daß die unkeimfähigen Samen, sobald man sie als solche erkannte, entfernt, und die übrigen mit größter Vorsicht von Zeit zu Zeit gewandt wurden, um alle möglichst gleichförmig der Einwirkung der Luft theilhaftig werden zu lassen. Die ungekeimten Samen waren aufbewahrt worden, damit die Gesamtmenge ihrer trockenen Substanz bestimmt würde. Das beim Einquellen von dem Waizen abgegossene Wasser wurde zur Trockne verdampft, und sowohl die Menge der darin aufgelösten festen Substanz bestimmt, wie die Zusammensetzung der letzteren ermittelt.

Von den nach beendigtem Keimungsprocess abgeschnittenen Radiculis und Plumulis diente ein Theil zur Bestimmung der darin enthaltenen Wassermenge, und geschahen diese gleichwie alle anderen Austrocknungen durch andauernde Einwirkung von 100° C. in einem trockenen Luftstrome. Der Wassergehalt der frischen Radiculä erwies sich = 86,222 pC., derjenigen der Plumulä = 85 pC. Die Gesamtmenge der bei 100° getrockneten Radiculä von 1000 Grm. Waizen betrug 45,0145 Grm., die Plumulä 46,5072 Grm., die trockene Substanz der von den Radiculis und Plumulis

befreiten Samenreste 644,5451 Grm.; im Wasserauszug befanden sich 2,6934 Grm. trockene Substanz. Rechnen wir hierzu noch 115,15 Grm. Feuchtigkeit, welche in den ursprünglichen 1000 Grm. Waizen enthalten war (der Procentgehalt an Feuchtigkeit hatte sich an einer besonderen Probe desselben Waizens zu 11,515 Procent erwiesen), so ergibt sich ein Verlust von 65,6958 Grm. an fester Substanz, welcher beim Keimen der 1000 Grm. Waizen in Form entweichender Kohlensäure und durch Oxydation neugebildeten Wassers stattgefunden hatte:

Bei 100° C. getrocknete Radiculä . . .	45,0145	Grm.
„ „ „ „ Plumulä . . .	46,5072	„
„ „ „ „ Samenreste . . .	644,5451	„
„ „ „ „ ungekeimte Samen	80,3940	„
Trockene Substanz des Wasserauszugs . .	2,6934	„
Feuchtigkeit des ursprünglichen Samens .	115,1500	„
	<hr/>	
	Summa	934,3042 Grm.
		= 1000 minus 65,6958.

Nachstehend gebe ich nun ohne weiteren Commentar die analytischen Resultate von der Bestimmung des Stickstoffgehaltes, der Aschenmenge und Aschenbestandtheile der einzelnen Producte des Keimungsprocesses. Nicht unerwähnt darf ich lassen, daß diese Analysen mit lobenswerthester Sorgfalt und Gewissenhaftigkeit unter meiner Leitung von dem Stud. pharm. Greve aus Hagenow ausgeführt sind.

100 Theile trockener Radiculä enthalten Stickstoff	4,823
„ „ „ „ „ Aschenbestandtheile	6,125
„ „ „ „ Plumulä „ Stickstoff	5,535
	bei einem zweiten Versuche
	5,474
„ „ „ „ „ enthalten Aschenbestandth.	4,525
„ „ „ „ Hülsen „ Stickstoff	2,156
„ „ „ „ „ Aschenbestandth.	1,270
„ „ trockenen Wasserextractes enth. Stickstoff	3,637
„ „ „ „ „ Aschenbest.	32,306.

Zusammensetzung der Asche nach Procenten :

	Radiculä	Plumulä	Hülsen	Wasserauszug
Phosphorsäure	29,116	41,006	57,234	14,020
Kieselerde . .	8,750	2,350	0,454	13,675
Schwefelsäure .	0,292	Spuren	Spuren	2,628
Chlor	0,994	0,148	Spuren	15,225
Kali	43,227	48,377	22,036	26,602
Natron	12,266	keine Spur	0,567	18,233
Kalkerde . . .	0,745	0,577	3,548	5,550
Magnesia . . .	4,051	5,934	15,160	2,304
Eisenoxyd . .	0,429	0,381	0,608	0,135
Summa	99,860	98,773	99,607	98,372

Ueber die Aschenbestandtheile eines leichten Moos-
torfs, einem Hochmoor im Kanton Zürich entnommen,
und über die Einwirkung der Fäulnifs und Ver-
wesung bei den Torfmoosen in Bezug auf ihre
Aschenbestandtheile ;

von Dr. *H. Vohl* in Bonn.

Die zahlreichen Analysen verschiedener Torfaschen, welche angestellt wurden, haben entweder die Abwesenheit der Alkalien dargethan, oder aber nur geringe Mengen derselben als Aschenbestandtheile nachgewiesen. Diese Resultate gaben in Bezug auf die Torfbildung aus den Pflanzenüberresten zu den verschiedensten Annahmen Anlaß, die aber fast alle wenig Licht in Bezug auf den Vorgang während dieses Verwesungs- und Fäulnißprocesses verbreiteten. Um den Vorgang bei der Torfbildung aus den abgestorbenen

Pflanzenüberresten in Etwas zu erkennen, unternahm ich eine ausgedehnte Untersuchung der Aschenbestandtheile der Torfpflanzen sowohl, wie der des aus diesen entstandenen Torfes, und der, welche durch die Wassereinwirkung während dieses Verwesungsprocesses ausgezogen worden waren.

Die in Untersuchung genommenen Torfpflanzen, so wie der Torf stammten von einem und demselben Hochmoor im Kanton Zürich.

Der Torf war in viereckige Stücke, sogenannte Ziegel geformt, besafs eine lederbraune Farbe, und hatten die einzelnen Pflanzentheile, aus welchen er bestand, ihre völlige Structur noch beibehalten. Sein spec. Gewicht war sehr gering, so dafs ein Ziegel von 8 Zoll Länge, 3 Zoll Breite und 2 Zoll Dicke nur 8 bis 9 Loth wog. Er war sehr locker und zeigte sich beim Zusammendrücken ziemlich elastisch.

Der Verbrennung unterworfen, brannte er mit einer ziemlich starken, helleuchtenden Flammenentwicklung rasch weg und hinterliefs eine geringe Menge sehr leichter blafs-gelb gefärbter Asche.

Die Verbrennung resp. Einäscherung wurde in einer 2 Fufs langen und 8 Zoll weiten Thonröhre vorgenommen, die nach Art einer Muffel in einen Windofen eingelegt war.

50 Pfund getrockneter Torf ergaben $14\frac{3}{4}$ Loth Asche, welches einem Procentgehalt von 0,92 entspricht. Die qualitative Analyse ergab folgende Bestandtheile: Kali, Natron, Kalk, Magnesia, Eisenoxyd, Spuren von Mangan, Thonerde, Phosphorsäure, Schwefelsäure, Kieselsäure, Kohlensäure und Chlor neben nicht unerheblichen Mengen in Salzsäure unlöslicher Substanz, die aus Sand und Spuren unverbrannten Kohlenstoffs bestand. Fluor, Brom und Jod konnten nicht nachgewiesen werden. Die Analyse dieser Asche und der nachfolgenden wurde in der Art ausgeführt, dafs ich dieselbe in Chlorwasserstoffsäure löste, welches unter Aufbrausen

vor sich ging. Die entweichende Kohlensäure war frei von Schwefelwasserstoffgas. Nach mehrtägigem Digeriren auf dem Sandbade wurde der Sand und die Kohle durch Filtration getrennt, die Flüssigkeit zur Bestimmung der Kieselsäure auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft und die von der Kieselsäure getrennte Lösung in vier gleiche Volumina getheilt. In einem Theil wurde die Phosphorsäure, das Eisen, Mangan, die Magnesia, der Kalk und die Thonerde, in einem andern die Alkalien und in einem dritten die Schwefelsäure bestimmt. Das vierte Volumen Lösung wurde zur Vorsicht bei einem Mißglücken einer dieser Bestimmungen aufgehoben. Zur Chlor- und Kohlensäurebestimmung wurden besondere Aschenmengen genommen und bei der Kohlensäurebestimmung Quecksilberoxyd zugegeben, um das Entweichen von Salzsäure zu verhüten.

Die Analyse ergab in 100 Gewischttheilen Asche :

Kali	1,0271	Uebertrag	47,6647
Natron	0,5276	Schwefelsäure	3,6351
Kalk	16,5407	Chlornatrium	0,0312
Magnesia	1,1224	Kieselsäure	1,8899
Eisenoxyd	8,0197	Kohlensäure	1,0254
Mangan	nur Spuren	Sand u. Kohle	45,5934
Thonerde	18,0608	Verlust	0,1603
Phosphorsäure	2,3664		
	<hr/>		<hr/>
	47,6647		100,0000.

Wird der Sand, die Kohle und Kohlensäure in Abzug gebracht und der Verlust unberücksichtigt gelassen, so berechnet sich die procentische Zusammensetzung der Asche wie folgt :

Kali	1,9300	Uebertrag	85,1125
Natron	0,9910	Phosphorsäure	4,4463
Kalk	31,0793	Schwefelsäure	6,8302
Magnesia	2,1080	Chlornatrium	0,0586
Eisenoxyd	15,0687	Kieselsäure	3,5524
Thonerde	33,9355		
	<hr/>		<hr/>
	85,1125		100,000.

Da dieser Torf aus fast noch unzerstörten Pflanzentheilen besteht, so hätte man einen viel bedeutenderen Alkaliengehalt vermuthen sollen, als die Analyse ergiebt. Die Hauptbestandtheile aufer der Thonerde, die theilweise zufällig beigemischt sein mag, sind Kalk, Eisen, Phosphor- und Schwefelsäure.

Um nun zu bestimmen, in welcher Weise die diesen Torf bildenden Pflanzen (*Sphagnum communis* und *acutifolium*) durch die Fäulnis in Bezug auf ihre Aschenbestandtheile eine Veränderung erlitten hatten, verschaffte ich mir von den auf jenem Hochmoor wachsenden Torfmoosen, trocknete dieselben und bestimmte deren Aschengehalt. Die gewonnene Asche betrug zwischen 3 und 4 pC. der angewandten Torfmoose. (Sprengel fand den Aschengehalt von *Sphagnum acutifolium* zu 3,054 pC.)

Man ersieht gleich, das der Aschengehalt der den Torf bildenden Pflanzen von dem des Torfes selbst bedeutend abweicht, und das der Gehalt an Mineralsubstanz bei den Torfmoosen höher, als bei dem aus demselben gebildeten Torfe ist. Man hätte vermuthen sollen, das bei der, wenn auch nur theilweis eingetretenen Verwesung, sich die Aschenbestandtheile der Pflanze in dem aus derselben entstandenen Torf hätten anhäufen müssen.

Die aus den Torfmoosen gewonnene Asche unterwarf ich einer genauen Untersuchung, wobei ich in qualitativer Hinsicht keinen Unterschied zwischen ihr und der Torfasche fand. Die procentische Zusammensetzung wich jedoch sehr von der der Torfasche ab.

100 Gewichtstheile Torfmoosasche ergaben exclusive Kohlensäure und Verunreinigungen :

Kali	8,016	Uebertrag	40,736
Natron	12,399	Phosphorsäure	1,060
Kalk	3,167	Schwefelsäure	4,334
Magnesia	4,919	Chlor	12,011
Eisenoxyd	6,346	Kieselsäure	41,689
Mangan	Spuren	Verlust	0,170
Thonerde	5,889		
	<hr/>		<hr/>
	40,736		100,000.

Vergleicht man beide Aschenanalysen, so geht daraus klar hervor, dass die Alkalien während des Fäulnis- und Verwesungsprocesses größtentheils ausgetreten sind und sich die unlöslichen Verbindungen der alkalischen Erden in demselben Masse in dem Torfe angehäuft haben; auffallend ist es jedoch, dass auch die Kieselsäure zum grossen Theil von den Aschenbestandtheilen des Moores während der Verwesung ausgetreten ist.

Um dieses mit noch mehr Sicherheit bestimmen zu können, nahm ich 6 Pfund getrocknetes Torfmoos, wusch es mehrmals mit destillirtem Wasser, bis dasselbe klar ablief, und brachte es alsdann in einen steinernen Topf, worin es sehr bald bei einer Temperatur von 10 bis 12° C. in Verwesung überging. Das verdunstete Wasser wurde jedesmal durch reines destillirtes Wasser ersetzt, welches etwa alle 5 bis 6 Wochen stattfand. Der Topf war mit Filtrirpapier bedeckt, um ihn vor Staub zu schützen. Im März 1855 begann dieser Versuch, und nach einem Zeitraum von 14 Monaten hatte die Masse ihre Farbe in eine hellbraune verwandelt, ohne dass die Pflanzenfasern zerstört worden waren. Während der Fäulnis hatten sich bedeutende Mengen Kohlensäure entwickelt, dagegen wurde erst am Ende der Zersetzung eine geringe Menge Schwefelwasserstoff erkannt.

Das Moos wurde mit destillirtem Wasser mehrmals gewaschen und ausgepresst, alsdann getrocknet und verbrannt. Die resultirte Asche war von schön weißer Farbe und sehr

voluminös. Mit Säure übergossen brauste sie schwach auf und ergab qualitativ dieselben Bestandtheile, wie die Torf- und Torfmoosasche. Der quantitativen Analyse unterworfen ergaben 100 Gewichtstheile exclusive Kohlensäure und Verunreinigungen :

Kali	2,3066	Uebertrag	74,7349
Natron	1,0990	Phosphorsäure	3,4110
Kalk	26,0788	Schwefelsäure	5,9879
Magnesia	3,1609	Chlornatrium	0,3406
Eisenoxyd	13,3999	Kieselsäure	14,9600
Mangan	Spuren	Verlust	0,5656
Thonerde	28,6897		
	<hr/>		<hr/>
	74,7349		100,0000.

Die Analyse bestätigt vollkommen die Ansicht, dass durch den Verwesungs- resp. Fäulnisproceß der größte Theil der Alkalien und der Kieselsäure ausgetreten ist. Offenbar konnte ich nicht die günstigsten Bedingungen, wie solche in der Natur gegeben sind, diesem Zersetzungsproceß bieten, und mögen deshalb wohl die Alkalien und die Kieselsäure nicht so vollständig ausgetreten und in demselben Maße sich die Thonerde und die alkalischen Erden in den Pflanzenüberresten angehäuft haben, wie es bei den stets den Atmosphären ausgesetzten Moosen auf der Moorfläche stattgefunden hat.

Die von den gefaulten Moosüberresten abgepresste Flüssigkeit wurde filtrirt und das Filtrat zur Trockne verdampft. Während des Abdampfens entwich eine bedeutende Menge Kohlensäure, und die alkalischen Erden und das Mangan, welche als saure kohlen-saure Salze gelöst waren, schieden sich mit einer großen Menge Kieselsäure als harte Krusten ab. Die Flüssigkeit überzog sich mit einer braunen humus-ähnlichen Haut, und zuletzt blieb ein brauner humöser Rückstand, der sehr begierig Wasser anzog. Er wurde in eine Platinschale gegeben und in der Muffel zu Asche gebrannt.

Der Aschenrückstand war zusammengesintert und hatte eine bläulichgrüne Farbe; er war zum grössten Theil in Wasser löslich und brauste mit Salzsäure übergossen stark auf. Die qualitativen Bestandtheile waren dieselben, wie die der Torfasche, nur war das Mangan in viel gröfserer Menge in demselben enthalten und kam das Eisen nur in sehr geringer Menge darin vor.

100 Gewichtstheile dieser Auszugsasche ergaben exclusive Kohlensäure und Verunreinigungen an :

Kali	23,1660	Uebertrag	75,4234
Natron	28,3050	Thonerde	3,1660
Chlornatrium	19,4416	Phosphorsäure	0,5440
Kalk	1,9987	Schwefelsäure	3,1660
Magnesia	1,3366	Kieselsäure	17,5016
Eisenoxyd	0,2411	Verlust	0,1890
Manganoxyduloxyd	0,9344		
	<u>75,4234</u>		<u>100,0000.</u>

Aus dem Resultat dieser letzten Bestimmung ersieht man, dafs während der Verwesung der Pflanzenüberreste die Alkalien sowohl, wie ein grosfer Theil der Kieselsäure in Lösung gegangen sind, und dafs das Mangan fast sämmtlich aus der Pflanzenfaser ausgetreten ist. Leider ist durch ein Versehen die Menge der gelösten Aschenbestandtheile in diesem wässerigen Auszuge nicht gewogen worden; man hätte so eine genaue Controle für den Vorgang der Zersetzung gehabt. Nichtsdestoweniger wird durch das Ergebnifs meiner Untersuchung das Factum festgestellt, dafs bei der Verwesung und Fäulnifs der Pflanzen die Alkalien sowohl, wie ein sehr grosfer Theil der Kieselsäure in löslicher Form austreten. Nach der Vegetation giebt also das abgestorbene Moos während des Fäulnifs- und Verwesungsprocesses die Alkalien und einen grosfen Theil der Kieselsäure für die neue Moosvegetation her, und es findet demnach gleichsam ein Wandern dieser Mineralsubstanzen von einer Torfschicht zur andern statt.

Zur besseren Uebersicht will ich hier die Resultate meiner Analysen der verschiedenen Aschensorten neben einander stellen :

	Torfmoos- asche	Asche des wässerigen Auszugs des gefaulten Torfmooses	Humöser Rückstand des gefaulten Torfmooses	Torfasche
Kali	8,016	23,1660	2,3066	1,9300
Natron	1,838	28,3050	1,0990	0,9910
Chlornatrium *)	19,921	19,4416	0,3406	0,0586
Kalk	3,167	1,9987	26,0788	31,0793
Magnesia	4,919	1,3366	3,1609	2,1080
Eisenoxyd	6,346	0,2411	13,3999	15,0687
Manganoxydul- oxyd	Spuren	0,9344	Spuren	Spuren
Thonerde	5,889	3,1660	28,6897	33,9355
Phosphorsäure	1,060	0,5440	3,4110	4,4463
Schwefelsäure	4,334	3,1660	5,9879	6,8302
Kieselsäure	41,689	17,5016	14,9600	3,5524
Verlust	2,821	0,1890	0,5656	0,0000
	100,000	100,0000	100,0000	100,0000

*) Das Chlor ist als Chlornatrium berechnet.

Ueber die Producte der trockenen Destillation eines leichten Moostorfs der obersten Schichte, einem Hochmoor des Kantons Zürich entnommen;
von *Demselben*.

Das Material, welches ich zu dieser Untersuchung anwandte, war dasselbe, welches zu der vorhergehenden Arbeit gedient hatte, und da eine ziemlich grosse Quantität mir zu Gebote stand, so war eine ausgedehnte Untersuchung der Destillationsproducte ermöglicht.

Ich unterwarf 100 Pfund lufttrockenen Torf der trockenen Destillation in einer gusseisernen Retorte, welche mit guten Kühlvorrichtungen versehen war. Schon einige Grade über 100° C. entwickelten sich bedeutende Mengen Wasserdämpfe, begleitet von Kohlensäure; erst nachdem fast alles Wasser entfernt war, zeigten sich empyreumatisch riechende Dämpfe und die sich entwickelnden Gase waren brennbar. Sie verbrannten im Anfange mit einer wenig leuchtenden bläulichen Flamme, die jedoch immer lichtreicher wurde und zuletzt bei Beendigung der Destillation wiederum eine hellblaue Farbe annahm. Das nach der Kohlensäure auftretende brennbare Gas bestand zum größten Theil aus nicht verdichtetem Holzgeistdampf, und als später das Gas lichtreicher verbrannte, enthielt es neben den Dämpfen der sehr leichten empyreumatischen Oele nicht unerhebliche Mengen Elayl. Zu Ende der Destillation traten Sumpfgas, Kohlenoxyd, Wasserstoff, Schwefelwasserstoff, Ammoniak (resp. Schwefelammonium) und Cyanwasserstoff auf. Alle brennbaren Gase waren von den flüchtigen Pyrrholbasen begleitet und wurden diese durch ihr Verhalten gegen einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspahn nachgewiesen. — Das stark saure flüssige Destillat trennte sich in zwei Schichten, in eine leichte auf dem Wasser schwimmende, die beim Erkalten butterähnlich erstarrte, und eine schwere, stark sauer reagirende, wässerige Schicht. In der Retorte blieb ein holzkohlenähnlicher Rückstand, der die ursprüngliche Form des Torfes beibehalten hatte, nur um ein Achtel in seinem Volumen geschwunden war, sich leicht entzünden liefs und ohne Geruch zu verbreiten mit Hinterlassung einer geringen Menge Asche verbrannte. Dieser Kohlenrückstand kann zu Metallarbeiten nicht gut verwandt werden, weil er im Gebläse seiner großen Leichtigkeit wegen nicht steht. Er ist jedoch als ein vortreffliches Feuerungsmaterial in den Haushaltungen zu ver-

wenden. Der Aschengehalt des Rückstandes beträgt zwischen 3,7 und 4 pC.

100 Pfund lufttrockener Torf ergaben mir bei der trockenen Destillation an :

Theer	5,375
Wässeriges Destillat . .	52,000
Kohlenrückstand	25,000
Gas und Verlust	17,625
	<hr/>
	100,000.

Untersuchung des ölartigen Products behufs Anwendung als Beleuchtungsmaterial.

Das wässerige Destillat wurde vermittelt eines Scheidetrichters von dem Theer getrennt und letzteres durch verwittertes Glaubersalz entwässert. Der Theer hatte nach der Entwässerung ein spec. Gewicht = 0,896, und wurde behufs Trennung der verschiedenen neutralen Kohlenwasserstoffe, die eine technische Anwendung finden, der fractionirten Destillation unterworfen. Die zuerst übergehende Flüssigkeit bestand aus einem sehr sauren wässerigen Destillat, dem nur geringe Mengen eines sehr leichten Oeles beigemischt waren. Nach Entfernung der wässerigen sauren Flüssigkeit ging ein beinahe farbloses, unangenehm riechendes, dünnflüssiges Oel über, und am Ende der Destillation erstarrte das Destillat durch seinen Paraffingehalt. Das Oel wurde zuerst mit starker Kalilauge, dann mit concentrirter Schwefelsäure und zuletzt wieder mit alkalischer Lauge behandelt, alsdann einer Destillation vermittelt Wasserdämpfen unterworfen. Es ging ein dünnflüssiges farbloses Oel von einem angenehmen ätherischen Geruch über, welchem ich den Namen *Turföl* gegeben habe, und welches ein spec. Gewicht = 0,820 besitzt. Das rückständige Oel bei dieser Destillation vermittelt Wasserdämpfen hatte ein spec. Gewicht = 0,885, war hellweingelb und dickflüssig. Es konnte mit Vortheil

zur Leuchtgasbereitung und Maschinenschmiere verwendet werden. Das aus dem beim Erkalten erstarrenden Oel gewonnene Paraffin hatte die bekannten Eigenschaften und eignete sich vortrefflich zu Lichtermaterial. In der zur Reinigung verwandten Kalilauge wurden aufser Essigsäure grosse Mengen Kreosot und Carbolsäure nachgewiesen.

Ich erhielt aus 100 Gewichtstheilen Theer :

Turfol von 0,820 spec. Gewicht	: .	14,400
Schweres Oel von 0,885 spec. Gew.	. .	8,666
Paraffin	0,424
Asphaltrückstand der Theerdestillation		42,424
Kreosot, Carbolsäure und Verlust bei der Reinigung		35,086
		<hr/> 100,000.

Das Turfol ist ein vortreffliches Beleuchtungsmaterial und besteht aus einem Gemenge verschiedener Kohlenwasserstoffe. Ich konnte nur den Werth als Beleuchtungsmaterial nachweisen; zu einer wissenschaftlichen Untersuchung in Bezug auf die in demselben enthaltenen verschiedenen Verbindungen mangelte es mir an Substanz. — Das Paraffin wurde durch mehrmaliges Behandeln mit concentrirter Schwefelsäure und Kalilauge gereinigt. Mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt ergaben sich folgende Zahlen :

Kohlenstoff	85,701
Wasserstoff	14,289
	<hr/> 99,990.

Diese procentische Zusammensetzung entspricht einem Verhältnifs des Kohlenstoffs zum Wasserstoff wie 1 : 1 = CH.

Wurde das schwere Oel von 0,885 der Destillation über freiem Feuer unterworfen, so erzeugte sich eine grosse Menge Leuchtgas und das Oel nahm an der Luft eine dunkelbraune Farbe an, indem es sich zum Theil auf Kosten des atmosphärischen Sauerstoffs oxydirte; auch trat als Zersetzungsproduct Kreosot auf, welches durch sein Verhalten zu Kalilauge nachgewiesen wurde.

Untersuchung des bei der Destillation erhaltenen wässerigen Destillats.

A. Flüchtige Basen. — Das erhaltene wässerige Destillat wurde in einer verzinnnten kupfernen Blase mit dünnem Kalkbrei versetzt und zur Gewinnung der flüchtigen Basen der Destillation unterworfen. Das resultirte Destillat reagirte stark alkalisch und hatte einen starken betäubenden ammoniakalischen Geruch. Es wurde mit verdünnter Salzsäure neutralisirt der Destillation unterworfen und der Rückstand auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft. Das Destillat enthielt eine nicht unbedeutende Menge Holzgeist, den ich aus demselben isolirte und durch eine Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd erkannte. Die aus dem Destillationsrückstande erhaltene Salzmasse, welche alle Basen als Chlorverbindungen enthielt, wurde mit einer Mischung von Alkohol und Aether behandelt, wodurch alle Chloride der organischen Basen in Lösung gingen, hingegen das Chlorammonium als eine weiße Salzmasse zurückblieb.

Der Salmiak wurde bei 100° C. getrocknet und gewogen; es ergab sich ein Gewicht von 8 Loth. Diefs ist 0,25 pC. des angewandten lufttrockenen Torfes. Die ätherisch-weingeistige Lösung der salzsauren flüchtigen Basen wurde durch Destillation im Wasserbade von ihrem Lösungsmittel befreit und nun mit starker Kalilauge der Destillation unterworfen. Der vorgelegte Kühlapparat wurde mit zwei zweihalsigen Flaschen in der Art in Verbindung gesetzt, daß die bei der Destillation uncondensirt entweichenden Dämpfe der leichtflüchtigsten Basen in der letzten Flasche durch verdünnte Salzsäure absorbirt wurden. In der ersten Flasche erhielt ich eine wässerige Flüssigkeit, welche mit einer starken Oelschicht bedeckt war. Ich werde später auf diese

Körper zurückkommen. Die in der zweiten Flasche zur Absorption enthaltene Salzsäure wurde im Wasserbade zur Trockne verdampft, wobei sie sich durch Oxydation rothbraun färbte und eine nicht unerhebliche Menge Harz absetzte. Durch Auflösen der zurückgebliebenen Salzmasse in Wasser wurde das Harz abgeschieden und durch Filtration getrennt. Die Lösung wurde nun abermals im Wasserbade zur Trockne verdampft und der Rückstand mit sehr concentrirter Kalilauge der Destillation unterworfen. Es entbanden sich scharfe ammoniakalische Dämpfe, welche schwierig zu condensiren waren und eine Kühlung mit Eis nothwendig machten. (Die Lufttemperatur betrug damals, den 14. Juli 1857, hier in Bonn 28°,5 R.) Die stark lichtbrechende Flüssigkeit fing wegen der hohen Lufttemperatur sehr bald zu sieden an, weshalb ich sämmtliches Product mit verdünnter Salzsäure neutralisirte. Nach Verjagung der überschüssigen Säure wurde die Salzmasse in Wasser gelöst und mit neutraler Platinchloridlösung versetzt. Es entstand ein hellgelber krystallinischer Niederschlag, der durch Filtration von der Flüssigkeit getrennt wurde und der beim Glühen 44,2 pC. Platin hinterließ und sich somit also als Ammoniumplatinchlorid ergab.

Die von dem krystallinischen Niederschlag getrennte Lösung wurde unter einer Glocke über concentrirter Schwefelsäure verdampft und lieferte schöne dunkel-orangegelbe Tafeln, die der Verbrennung unterworfen nachfolgende Resultate ergaben.

Das Salz lieferte nach dem Glühen 39,256 pC. metallisches Platin. In Wasser gelöst und mit salpetersaurem Silberoxyd bei Gegenwart freier Salpetersäure versetzt lieferte es 171,493 pC. Chlorsilber.

Die Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd ergab an :

Kohlenstoff	9,499 pC.
Wasserstoff	3,206 "

Die Stickstoffbestimmung, welche durch Verbrennen mit Natronkalk ausgeführt wurde, ergab 87,61 pC. Platinsalmiak, welche Menge 5,503 pC. Stickstoff entspricht.

Diese Ergebnisse sprechen dafür, daß dieses Salz Aethylaminplatinchlorid war.

Die Rechnung verlangt :	und es wurde gefunden :
C 9,563	9,499
H 3,187	3,206
N 5,581	5,503
Cl 42,393	42,400
Pt 39,276	39,256
100,000.	

Die leichtflüchtigste Base war demnach Aethylamin, welches hier als Zersetzungsproduct auftritt.

Die Mutterlauge von dem Aethylaminplatinchlorid lieferte eine undeutlich krystallisirende Masse, die ihrer geringen Menge wegen sich nicht zu einer weiteren Untersuchung eignete.

Die früher erwähnte Flüssigkeit der ersten zweihalsigen Flasche wurde mit festem Aetzkali im Ueberschufs versetzt, durch einen Scheidetrichter die öartigen Basen von der concentrirten Kalilauge getrennt und der Destillation unterworfen. Die öartige Flüssigkeit, welche ich erhielt, war farblos, von einem sehr starken Lichtbrechungsvermögen, reagierte stark alkalisch und besafs einen scharfen, betäubenden Geruch. Zur Trennung der verschiedenen in dieser Flüssigkeit enthaltenen Basen wurde dieselbe mit eingesenktem Thermometer der fractionirten Destillation unterworfen. Das Sieden begann bei 130° C., und die zwischen 130 und 150° C. übergegangene Portion wurde besonders gehalten. Ich bezeichne sie mit Nr. I, die zwischen 150 und 180° C. mit Nr. II; Nr. III war zwischen 180 und 220° C. übergegangen, und Nr. IV bildete den Rest, welcher zwischen 220 und 240° C. überging. Nr. IV erhielt ich in zu geringer Menge, um

eine Untersuchung damit vornehmen zu können. Da die Siedepunkte nicht constant waren, so wurde Nr. I und Nr. II zusammengegossen und der Destillation nochmals unterworfen. Die Flüssigkeit zeigte bei 133° C. einen ziemlich festen Siedepunkt und wurde deshalb dieser Theil besonders gehalten. Die Base war wasserklar und farblos und besaß einen äußerst scharfen ätherischen Geruch. Sie reagierte sehr stark alkalisch und war mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar. Mit Salzsäure neutralisirt und mit Platinchlorid versetzt gab sie ein in prächtig orangegelben Tafeln krystallisirendes Doppelchlorid.

0,435 Grm. dieses Doppelsalzes hinterließen beim Glühen 0,146 metallisches Platin = 33,56 pC. Die Berechnung verlangt 32,94 pC. Der Metallrückstand, den dieses Salz hinterläßt, macht es sehr wahrscheinlich, daß diese Base Picolin ist; leider konnte aus Mangel an Substanz kein bestätigender Verbrennungsversuch vorgenommen werden.

Es wurde nun Nr. III zu dem Destillationsrückstand in die Retorte gegeben, und ich erhielt zwischen 150 und 155° C. einen ziemlich constanten Siedepunkt. Die Flüssigkeit, welche überging, brach noch stärker das Licht, wie die frühere und war mit Wasser nicht in allen Verhältnissen mischbar. Sie hatte einen minder starken Geruch, und lieferte mit Salzsäure neutralisirt und mit Platinchlorid versetzt ein in orangegelben Tafeln krystallisirendes Salz, welches sich dem Metallrückstande zufolge als das von Anderson bezeichnete Doppelchlorid des Lutidins ergab.

Er betrug 31,476 pC. Die Berechnung verlangt 31,50 pC.

Das Leucol u. s. w. konnte wegen der geringen Menge der zu Gebot stehenden Flüssigkeit nicht sicher nachgewiesen werden; doch ist alle Wahrscheinlichkeit vorhanden, daß dieser Körper sich ebenfalls bei der trockenen Destillation gebildet hat.

In dem Destillationsrückstand der ölartigen flüchtigen Basen wurde nur noch mit Sicherheit das Anilin durch sein Verhalten zu Chlorkalklösung nachgewiesen.

Das Auftreten dieser organischen Basen, welche Anderson in dem stinkenden Thieröl auffand, in den Destillationsproducten des Moostorfs ist nicht uninteressant, weshalb ich bei meinen vielen Torfdestillationen grössere Mengen sammeln werde, um eine genaue Untersuchung vornehmen zu können.

Das Auftreten des Aethylamins läßt sich dadurch erklären, daß bei dem gleichzeitigen Auftreten von Ammoniak und Elayl diese beiden Körper sich im Statu nascenti verbunden haben, denn $C_4H_4 + NH_3 = C_4H_7N$ oder Aethylamin.

B. *Flüchtige Säuren.* — Der Rückstand des Theerwassers, welches mit Kalkbrei versetzt und abdestillirt worden war, enthielt die bei der trockenen Destillation gebildeten Säuren. Durch Filtration wurde der überschüssige Kalk entfernt und das Filtrat mit kohlensaurem Natron gefällt, filtrirt und die Lösung der Natronsalze im Wasserbade eingeengt. Nachdem die Lösung eine schwache Syrupconsistenz erreicht hatte, erhielt ich beim Erkalten eine sehr reichliche Ausscheidung eines Salzes, welches in Säulen krystallisirte. Die Krystalle wurden auf einen Trichter geworfen und nachdem die Mutterlauge abgetropft war mit destillirtem Wasser abgespült und alsdann durch Umkrystallisiren nochmals gereinigt.

Die erhaltenen Krystalle schmolzen beim Erwärmen in ihrem Krystallwasser, und hinterliessen, nachdem sie brennbare Gase entwickelt hatten, beim Glühen einen kohlehaltigen Rückstand.

Mit Schwefelsäure übergossen entwickelten sie den Geruch nach Essigsäure in hohem Grade, und gaben mit Alkohol und Schwefelsäure erhitzt den bekannten Geruch nach Essigäther.

Eine concentrirte wässerige Lösung dieses Salzes ergab mit salpetersaurem Silberoxyd in der Siedehitze versetzt beim Erkalten ein blätteriges Silberoxydsalz, welches getrocknet beim Glühen zwischen 64 und 65 pC. Silber hinterliefs. Das essigsäure Silberoxyd verlangt 64,6 pC. Silber.

Die Mutterlauge der Natronsalze, welche keine Krystalle mehr gab, wurde mit verdünnter Schwefelsäure, welche aus gleichen Theilen Wasser und concentrirter Säure bestand, gemischt. Es schied sich eine starke Oelschicht auf der Oberfläche des Gemisches ab und eine grosse Menge Glaubersalz krystallisirte heraus. Die abgeschiedene Oelschicht besafs einen unerträglichen Geruch nach Butter- und Valeriansäure. Vermittelst des Scheidetrichters wurden die ölartigen Säuren von der wässerigen Flüssigkeit getrennt und letztere der Destillation unterworfen. Es ging eine stark saure farblose Flüssigkeit über, welche den Geruch nach Essigsäure besafs, die von einigen Oeltropfen begleitet war. Durch eine zweite Destillation wurde eine Flüssigkeit erhalten, welche zwischen 130 und 140° C. ihren Siedepunkt hatte und dem Geruche nach Essigsäure war. Es wurde ein Theil mit kohlen-saurem Natron neutralisirt und mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt. Ein schwerer körnig-krystallinischer Niederschlag entstand, der sich beim Sieden der Flüssigkeit unter theilweiser Zersetzung löste. Vom Lichte wurde er nur wenig geschwärzt. Dieses Silbersalz hinterliefs beim Glühen 59,356 pC. metallisches Silber. Dieser Silberrückstand spricht für die Metacetonsäure, da nämlich das Silbersalz dieser Säure 59,66 pC. Silber verlangt; auch der Siedepunkt spricht für diese Säure.

Die ölartigen, durch verwittertes Glaubersalz entwässerten Säuren wurden der Destillation unterworfen. Der Siedepunkt stand zwischen 160 und 165° C. ziemlich fest, und es wurde eine ölartige Säure von sehr saurem, dabei unangenehmem

Geruche erhalten. Mit Ammoniak neutralisirt und mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt erhielt ich ein Silbersalz, welches beim Glühen 55,569 pC. Silber hinterliefs. Dieses Salz war demnach buttersaures Silberoxyd. Die Buttersäure erhielt ich in bedeutender Menge.

Der Rückstand der ölartigen Säuren nahm bei 173 bis 176° C. einen festen Siedepunkt an und blieb derselbe fast bis zur Trockne. Der Geruch des Destillats, so wie der Siedepunkt sprachen für die Valeriansäure.

Ein Theil der Säure wurde mit Baryt gesättigt. Aus der concentrirten Lösung schied sich ein Salz in perlmutterglänzenden Blättchen aus, welches dem valeriansauren Baryt sehr ähnlich war.

Mit Ammoniak neutralisirt und siedend mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt erhielt ich beim Erkalten ein in feinen Blättchen krystallisirendes Silbersalz, welches geglüht 51,778 pC. Silber hinterliefs und demnach valeriansaures Silberoxyd war, welches 51,67 pC. Silber verlangt.

Aufser den eben angeführten Säuren des Theerwassers wurde noch eine bedeutende Menge Carbolsäure in der zur Reinigung verwandten Kalilauge neben Kreosot nachgewiesen.

Die trockene Destillation dieses Torfes ergab mir demnach an :

Neutralen Kohlenwasserstoffen

(welche einen technischen Werth haben):

Turfol, spec. Gewicht 0,820.

Schweres Oel (Schmieröl) 0,885.

Paraffin und Kreosot.

Flüchtigen Basen :

Ammoniak,

Aethylamin,

Picolin,

Lutidin,

Anilin.

Flüchtigen Säuren :

Kohlensäure	} gasförmig,
Schwefelwasserstoffsäure	
Cyanwasserstoffsäure	
Essigsäure,	
Buttersäure,	
Valeriansäure,	
Carbolsäure.	

Gasförmigen Producten :

Elayl,
Sumpfgas,
Wasserstoffgas,
Kohlenoxydgas.

**Ueber electrolytisch ausgeschiedenes Antimon;
nach G. Gore *).**

Gore hat, im Anschluß an seine früheren Mittheilungen **) über das electrolytisch ausgeschiedene Antimon, welches bei dem Reiben oder Erhitzen ein Zerspringen unter Freiwerden von Wärme zeigt, folgende weitere Angaben gemacht.

Die Cohäsion des explodirbaren Antimons kann aufgehoben werden, ohne daß dasselbe die Explodirbarkeit verliert; das gepulverte explodirbare Antimon läßt bei seiner Umwandlung (durch Erwärmen z. B.) nahezu eben so viel Wärme frei werden, wie eine gleiche Menge explodirbaren Antimons in massiven Stücken. Die Umwandlung und die

*) Chem. Gaz. 1858, 354.

**) Diese Annalen CVIII, 245 f.; vgl. Böttger's Untersuchungen daselbst 247 ff.

damit verbundene Wärmeentwicklung beginnt zwischen 76 und 88° C., tritt bei höherer Temperatur immer rascher ein und vollendet sich etwas über 100° ganz plötzlich. Die spec. Wärme des explodirbaren Metalls wurde = 0,06312 gefunden, und die des allmähig umgewandelten Metalls ergab sich nicht merklich verschieden; aber die des rasch umgewandelten Metalls wurde nur = 0,0543 gefunden. Die ganze Wärmeentwicklung bei der Umwandlung ist hinreichend, ein gleiches Gewicht gewöhnliches Antimon (spec. Wärme = 0,0508) um etwa 360° C. zu erwärmen. Der bei der Umwandlung auftretende Dampf beruht auf der Einwirkung von Hitze auf das im explodirbaren Metall enthaltene Chlorantimon, und zeigt sich nur bei rascher, nicht bei allmähig eingeleiteter und von geringerer Erhitzung begleiteter Umwandlung.

Das aus gewöhnlicher salzsaurer Antimonoxyd - Lösung, oder einer Mischung derselben mit Brechweinstein, electrolytisch ausgeschiedene Metall enthält fast alle Bestandtheile und Verunreinigungen der Lösung beigemengt. Aber eben so verhält sich das aus einer Lösung von reinem Antimonoxyd in reiner Salzsäure (die zu $\frac{3}{4}$ mit Antimonoxyd gesättigt ist) an Platinblech, unter Anwendung von reinem Antimon als positivem Polende, ausgeschiedene Metall. In zwei Proben von solchem wurden gefunden :

	I.	II.
Antimon	93,36	93,51
Chlorantimon $SbCl_3$	5,98	6,03
Chlorwasserstoff	0,46	0,21
	<hr/> 99,80	<hr/> 99,75,

nebst einer Spur Wasser. Lösungsmittel entziehen das Chlorantimon viel rascher nach der Umwandlung des Antimons, als vor derselben. Als explodirbares Antimon 63 Tage lang mit wässerigem Kali digerirt wurde, verlor es 2,95 pC. an

Gewicht, zeigte aber noch Fähigkeit sich umzuwandeln und liefs dabei $\frac{3}{4}$ so viel Wärme frei werden als im ursprünglichen Zustand; eine andere Portion verlor bei 56 tägigem Digeriren mit starker Salzsäure 6,66 pC. an Gewicht, und zeigte nun kein Vermögen mehr, Wärme frei werden zu lassen.

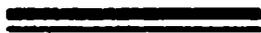
Das explodirbare Antimon zeigte gepulvert unter dem Mikroskop glatte glänzende Körner; das umgewandelte hingegen körnige, weniger glänzende Oberfläche.

Gore ist der Ansicht, das explodirbare Antimon sei eine durch schwache Verwandtschaft zusammengehaltene Verbindung, wohl nach veränderlichen Verhältnissen, von Antimon und saurem salzsaurem Dreifach-Chlorantimon, die durch Hitze zersetzbar sei; bei allmäliger Umwandlung trete eine Umlagerung der Molecule ein, bei welcher die zusammenhaltende Verwandtschaft geschwächt und Wärme entwickelt werde; bei plötzlicher Umwandlung bewirke die freiwerdende Wärme theilweise Zersetzung.

Durch die Einwirkung von Licht verlor electrolytisch abgeschiedenes Antimon sein Vermögen, Wärme zu entwickeln, nicht.

Als graues (nicht explodirbares) Antimon an Quecksilber abgeschieden wurde, bildete sich eine taigige Verbindung; amorphes (explodirbares) Antimon verband sich unter denselben Umständen mit Quecksilber nicht.

Eine saure Lösung von Fluorantimon gab bei der Electrolyse graues krystallinisches Antimon, welches das Vermögen, zu explodiren und Wärme zu entwickeln, nicht besafs.



Ueber die Verbindungen der Erdmetalle mit organischen Radicalen;

von *W. Hallwachs* und *A. Schafarik*.

Der eine von uns hat nachgewiesen, daß die bisher angenommene Homologie des Vanadins mit Molybdän und Scheel in den Atomvolumen des Vanads und seiner Verbindungen keine Bestätigung findet; wohl aber fanden sich Andeutungen, die es als möglich erscheinen lassen, daß das Vanad zum Tellur in einem ähnlichen Verhältnisse stehe, wie das Arsen zum Brom (nach Dumas' scharfsinniger Parallele der Arsenreihe mit der Reihe der Halogene). Um eine Stütze für diese Ansicht zu gewinnen, schien es vor Allem nöthig, das Verhalten des Metalles gegen Jodäthyl zu studiren, und es ist natürlich, daß dabei der Gedanke entstand, noch andere leichte Metalle in dieser Richtung zu behandeln. Die beiden Genannten haben sich zu dieser Arbeit verbunden, und erlauben sich hier eine vorläufige Anzeige von den ersten, höchst interessanten Resultaten derselben zu geben, da bei den großen experimentalen Schwierigkeiten, die hier zu überwinden sind, die genaueren Details nur langsam vorrücken können.

Metallisches *Magnesium*, grob zerkleinert und mit seinem gleichen Volum *vollkommen* entwässerten Jodäthyls in eine starke Glasröhre eingeschmolzen, greift schon bei gewöhnlicher Temperatur das Jodäthyl an und setzt Jodmagnesium ab; bei $+ 100^{\circ}$ geht die Zersetzung ziemlich schnell vor sich; bei $+ 150$ bis 180° sind 5 Grm. Jodäthyl in einem Tage zersetzt; das Magnesium ist in eine weiße Masse verwandelt, die Flüssigkeit verschwunden. Beim Oeffnen der Röhre entweicht mit Heftigkeit Gas und die weiße Masse

liefert erhitzt ein farbloses, flüchtiges Liquidum, welches penetrant zwiebelartig riecht, bei der kleinsten Spur hinzutretender Luft weisse Wolken von Magnesia absetzt und an der Luft erwärmt dichte weisse Dämpfe verbreitet, aber sich nicht von selbst entzündet. Es besteht wahrscheinlich aus freien Kohlenwasserstoffen mit Spuren von *Aethylmagnesium*; die Hauptmenge des letzteren ist offenbar in der weissen Masse mit Jodmagnesium verbunden, denn diese behält auch noch nach anhaltendem und starkem Erhitzen die Eigenschaft, Wasser mit explosionsartiger Heftigkeit zu zersetzen, wobei bedeutende Erhitzung eintritt und ein penetrant riechendes Gas entwickelt wird.

Fein zerschnittenes Aluminiumblech mit seinem doppelten Volum Jodäthyl eingeschmolzen greift letzteres erst über $+ 100^{\circ}$ an; bei $+ 180^{\circ}$ geht die Zersetzung sehr rasch; in zwei Tagen sind 5 Grm. Jodäthyl zersetzt und in ein dickes syrupähnliches Liquidum verwandelt, trübe durch einen grauen Schlamm (Silicium- und Eisengehalt des käuflichen Aluminium). Beim Oeffnen der Röhre entweicht wenig Gas, aber jeder Tropfen des Liquidums verbrennt an der Luft mit prachtvoller Feuererscheinung und unter Bildung weisser, brauner und violetter Dämpfe. Zugleich fliegen Flocken von Thonerde-Pompholix herum. Der Röhreninhalt im Kohlensäurestrom abdestillirt, liefs ein schweres, farbloses Oel von ungemein hohem Siedepunkt übergehen, welches wahrscheinlich *Aethylaluminium* ist und ebenfalls Wasser auf das Heftigste zersetzt. Es ist leicht einzusehen, das auch, wenn kein Aluminiumjodür (AlJ) gebildet wird, das *Aethylaluminium* doch eben so gut Al_2Aet_3 als $AlAet$ (vielmehr Al_2Aet_2) sein kann. •

Pulverförmiges Vanadin (aus VCl_3 durch Wasserstoff reducirt) greift Jodäthyl bei $+ 180^{\circ}$ nur langsam an und liefert ein tief rothes Liquidum, dessen nähere Untersuchung bis

jetzt an Mangel des Materials scheiterte. Es ist von entscheidender Wichtigkeit, ob hier AetVJ (analog Telluräthyljodür) oder Aet_3VJ (analog Riche's Met_3WJ) entsteht.

Phosphor, Selen (beide amorph), sowie Tellur greifen das Jodäthyl leicht und rasch an, liefern auch wohl nur die schon bekannten Verbindungen; Bor und Silicium haben dagegen noch keine bestimmten Resultate geliefert, wiewohl nicht zu zweifeln ist, daß auch hier entsprechende Verbindungen existiren. Eben so gedenken wir Beryllium und Zirkonium in den Kreis unserer Untersuchungen zu ziehen.

Wenn zwar auch nach den Entdeckungen der letzten Jahre (wir erinnern nur an Stannäthyl und Plumbäthyl) höchst wahrscheinlich geworden, daß alle Elemente in Verbindung mit organischen Radicalen darstellbar seien: so ist es doch überraschend, die Metalle der so höchst trägen und feuerfesten Erdoxyde durch Aethyl in volatile, brennbare, ja selbstentzündliche Liquida verwandelt zu sehen, deren Atomvolumina und Dampfdichten gewiß zu weiteren Aufschlüssen über die bis jetzt so räthselhafte moleculare Natur der anderthalbatomigen Radicale führen werden, und gerade darum erscheint es unbedingt nöthig, neben Aluminium auch Beryllium, Zirkonium, Eisen und Chrom zu untersuchen. Zwar wissen wir durch Frankland, daß Eisen auf Jodäthyl auch bei $+200^\circ$ nicht einwirkt, und für Chrom ist nach Analogie dasselbe zu erwarten; aber Cahours und Hofmann's Meisterarbeit über die Phosphorbasen hat uns in dem Aethylzink ein Mittel von vielleicht unbeschränkter Anwendbarkeit gelehrt, das diese Schwierigkeit verschwinden macht.

Um die Wichtigkeit der hier zu erwartenden Resultate nur anzudeuten, genügt es, darauf aufmerksam zu machen, daß die Einwirkung des Zinkäthyls auf Uranylchlorür ($\text{U}_2\text{O}_2\text{Cl}$) einen äthylhaltigen Körper von der Formel $\text{U}_2\text{O}_2\text{Aet}$ geben wird, dessen Eigenschaften die Controverse über die Uranyl-

frage entscheiden müssen. Ist das Uransesquioxyd in der That Uranyloxyd, so wird obige Verbindung als Verbindung zweier Radicale, als Uranyläthylür, indifferent sein (in dem Sinne wie Zinkäthyl); sind aber die Sauerstoffatome des Uranoxydes gleichartig (wenn auch nicht gleichwerthig), so wird die Verbindung U_2O_2Aet als *Base* auftreten. Eben so wird die Einwirkung von Zinkäthyl auf Chlorchromsäure einen Körper CrO_2Aet geben, der indifferent ist, wenn die Chromsäure in der That die Constitution $\left. \begin{matrix} CrO_2 \\ CrO_2 \end{matrix} \right\} O_2$ hat, sauer dagegen, eine wahre *äthylirte Chromsäure*, wenn alle drei Sauerstoffatome der Chromsäure (sei es auch ungleichmäfsig) zu ihrer Acidität beitragen.

Es ist von selbst verständlich, dafs an der Stelle des Zinkäthyls bei allen diesen Versuchen das Aluminiumäthyl, wegen seiner geringen Flüchtigkeit und wegen seiner schärfer ausgesprochenen electropositiven Eigenschaften, mit dem grössten Vortheil wird angewandt werden können.

Göttingen am 6. December 1858.

Ueber die Constitution des Scammoniums;
von Dr. *Franz Keller* in Speyer.

Wiederholte Untersuchungen dieses von mir in Band CIV, S. 63 ff. dieser Annalen als Glucosid erkannten Harzes führten mich zu dem Resultate, dafs die dort beschriebenen Zersetzungsproducte keine reinen Substanzen waren, und setze ich im Nachstehenden andere, durch bessere Methoden erhaltene, scharf characterisirte an deren Stelle.

I. *Spaltung des Harzes durch Säuren.* — Wird eine nicht zu verdünnte Lösung des mehrmals mit Knochenkohle gereinigten Harzes mit dem gleichen Volum englischer Schwefelsäure versetzt oder mit trockenem Salzsäuregas übersättigt und 8 Tage der Ruhe überlassen, so ist die Spaltung vollendet; beim Versetzen mit dem doppelten Volum Wasser trübt sich die Lösung unter Abscheidung fetter krystallinischer Schüppchen, die sich alsbald zu zusammenhängenden Flocken vereinigen und an die Oberfläche der Flüssigkeit begeben. Bei längerem Stehen, namentlich in offenen Gefässen, überzieht sich die Lösung mit einer glänzenden Krystallhaut, an welcher grössere, deutlich ausgebildete Krystalle des klinorhombischen Systemes in die Flüssigkeit hinabragen. Der flockige Körper wird auf einem Filter gesammelt und mit Wasser ausgewaschen, bis das Waschwasser nicht mehr sauer reagirt und eine Probe mit Kalilauge nicht mehr gelb gefärbt wird. Er erscheint dann meist blendend weiss und stellt nach dem Trocknen eine schuppig-blätterige, cholesterinartige Masse dar. Man schmilzt nochmals in sehr verdünnter Kalilauge, dann mehrmals in Wasser um und erhält so eine grobstrahlige Masse, die in Wasser unlöslich, in Weingeist leicht löslich, beim Verdunsten desselben in grossen spröden durchsichtigen Krystallblättern des angegebenen Systems anschiefst. Dieselben haben anfangs kaum einen Geschmack, verursachen jedoch allmählig ein unangenehmes Kratzen im Schlunde. Die weingeistige Lösung reagirt durchaus neutral.

Auf Wasser umgeschmolzen zerfliessen die Krystalle zu einem nur wenig gelblich gefärbten Oel, welches bei 37 bis 38° zu einer spröden krystallinischen Masse mit glänzender Oberfläche erstarrt, die namentlich bei langsamer Abkühlung grofsblättrig erscheint.

In concentrirter Kalilauge löst sich dieser Körper nach

und nach zu einer opalisirenden Flüssigkeit, die beim Erkalten schöne Krystallfitter eines Kalisalzes liefert. Der schwierigen Reinigung von anhaftendem Kali wegen wurde dieses Salz nicht zur Analyse verwendet, sondern zur Darstellung der Säure und der Silberverbindung benutzt. Auf Zusatz von Schwefelsäure scheiden sich weisse Flocken ab, welche sich in der Wärme zu öligen Tropfen vereinigen, die nach dem Erkalten als schön atlasglänzende Massen erscheinen. Die weingeistige Lösung reagirt entschieden sauer. Bei früheren unvollkommenen Spaltungsmethoden durch Behandeln des Harzes mittelst einer concentrirten wässerigen Kalilösung und späteren Zusatz von Schwefelsäure resultirte ein Körper, der nur schwach saure Eigenschaften hatte und erst nach wiederholtem Erhitzen mit alkalischen Lösungen in eine Säure übergeführt wurde. Er war also der Hauptsache nach obiges Spaltungsproduct, gemengt mit einem Theile der durch längere Einwirkung von Alkalien entstehenden Säure.

Die aus der alkoholischen Lösung erhaltenen Krystalle sind minder glänzend und bestehen aus wawellitartig um einen Mittelpunkt grüppirten Nadeln, zu denen auch die umgeschmolzene Säure nach dem Erkalten erstarrt. Der Schmelzpunkt wurde zu 60 bis 61° C. gefunden.

Nimmt man die Auflösung des oben besprochenen Körpers in Kalilauge in einem Kolben mit Kühlrohr vor, so erscheinen in demselben alsbald gallertartige Flocken eines mit Wasserdämpfen flüchtigen Körpers, der nach einer anderen Methode reichlicher erhalten wird und als ein Alkohol erkannt wurde. Der neutrale Körper verwandelt sich daher beim Behandeln mit Kali in eine Säure und einen Alkohol.

Ueber die muthmaßliche Zusammensetzung des eben beschriebenen Körpers geben nachstehende Analysen Aufschluss :

0,153 gaben 0,412 CO₂ und 0,172 HO.

0,129 „ 0,348 „ „ 0,146 „

0,190 gaben 0,513 CO₂ und 0,213 HO.

Dies führt im Zusammenhalt mit den Spaltungsproducten zu der Formel :

			gefunden		
C ₂₈	168	73,68	73,39	73,57	73,63
H ₂₈	28	12,28	12,48	12,55	12,42
O ₄	32	14,04	14,13	13,88	13,95,

welche auf einen dem Aldehyd der Oenanthylsäure isomeren Körper hinweist.

Das Silbersalz der mit Kali aus diesem Körper erhaltenen Säure wurde dargestellt durch Versetzen einer heissen weingeistigen, mit Ammoniak schwach übersättigten Lösung derselben mit einer gleichfalls erwärmten Silberlösung. Flockiger, kaum krystallinischer Niederschlag, welcher mit verdünntem Weingeist ausgewaschen wurde.

Die zur Elementaranalyse verwendeten Darstellungen ergaben :

Für 0,1125 Grm. 0,033 metallisches Silber, entsprechend 29,33 pC.

Für 0,219 Grm. 0,0648 Silber, entsprechend 29,63 pC.

Die Verbrennungen ergaben :

Für 0,166 Grm. 0,301 CO₂ und 0,1183 HO,

„ 0,217 „ 0,329 „ „ 0,158 HO,

woraus sich wohl die Formel :

			gefunden		
C ₃₀	180	49,58	49,39	49,26	—
H ₂₇	27	7,43	7,89	8,09	—
O ₆	48	13,24	—	—	—
Ag	108	29,75	—	—	29,33
	<u>363</u>				29,63

ableiten läßt; allerdings hat die Verbindung C₃₀H₂₉O₆, Ag mit 49,31 pC. C und 7,94 pC. H eine grössere Wahrscheinlichkeit für sich, aber eine Zusammenstellung der Formel C₃₀H₃₀O₆ mit dem gleichzeitig mit der Säure sich bildenden Alkohol

$C_{26}H_{28}O_2$ würde für den neutralen Körper die Formel $C_{28}H_{29}O_4$ erfordern, die ziemlich unwahrscheinlich ist; denn



Die Analyse der von dem flüchtigen Körper möglichst befreiten Säure gab folgende Anhaltspunkte :

0,202 Grm. gaben 0,521 CO_2 und 0,203 H, entsprechend der Formel :

			gefunden :	Frühere Analyse
C_{30}	180	70,31	70,28	70,01
H_{28}	28	10,93	11,13	12,00
O_6	48	18,76	18,59	17,99
	<u>256.</u>			

Bei der früheren Spaltungsweise erhielt ich eine Säure, deren Analysen im Mittel die oben angegebenen Zahlen geliefert hatten und der ich die Formel $C_{36}H_{36}O_7$ beigelegt hatte. Wie schon bemerkt konnte diese Säure der Art ihrer Darstellung nach nicht rein sein und mußte ihre Formel durch die obige ersetzt werden.

Die von dem beschriebenen Körper getrennte, schwach gelblich gefärbte, schwefelsäurehaltige Flüssigkeit liefert beim Schütteln mit Aether eine dunkel-weingelbe Schichte, die abgenommen nach dem Verdunsten des Aethers ein Aldehyd zurückläßt, welches sich durch die bekannte Silberreaction, so wie durch sein Verhalten zu Ammoniak in ätherischer Lösung hinreichend als solches characterisirt; man erhält auf letzterem Wege eine deutliche Krystallisation, aus stumpfen Rhomboëdern oder Würfeln bestehend.

Beim Erhitzen der alkoholischen Lösung mit Kalihydrat erhält man unter tief braungelber Färbung eine Säure, welche als Valeriansäure erkannt wurde, und die bei Beschreibung der Spaltung des Harzes durch Kali genauer beschrieben werden soll.

Das Scammonium enthält sonach ein Aldehyd, oder einen im Character den Aldehyden sehr nahestehenden Körper,

welcher bei der früheren Spaltungsmethode geradezu als flüchtige Säure auftrat, und ist derselbe keineswegs als eine Verunreinigung anzusehen. Aechte Sorten des Scammoniums zeigen auf dunkeltem Grunde hellere Concretionen, welche beim Befeuchten mit Kali oder Ammoniak eine intensiv gelbe Färbung annehmen, und empfehle ich diese Reaction als Kriterium der Reinheit und drastischen Qualität.

Was den mit den genannten Körpern gepaarten indifferenten Harzbestandtheil betrifft, so war es bis jetzt nicht möglich, analysirbare Stoffe daraus abzuscheiden. Neutralisirt man die auf angegebene Weise mit Aether erschöpfte alkoholische Flüssigkeit mit kohlensaurem Natron, destillirt Aether und Alkohol ab, wobei noch kleine Mengen von Aldehyd und Valeriansäureäther übergehen, dampft die rückständige Flüssigkeit zur Trockne ein und zieht mit Alkohol aus, so erhält man einen dunkel gefärbten Syrup, welcher noch keine Reaction auf Zucker giebt, wohl aber nach dem Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure, wobei jedoch kaum ein Auftreten anderer Producte wahrzunehmen ist. Die mögliche Anwesenheit von Glycerin in diesem Syrup, welcher in Alkohol löslich ist und daraus durch Aether in weissen Wolken gefällt wird, soll weitere Versuche veranlassen. Einstweilen genügt die Annahme eines Kohlenhydrates von der Formel $C_{12}H_9O_9$, worauf auch die Zusammenstellung der Factoren hinzudeuten scheint; denn :



Einige Wahrnehmungen machen es mir nicht unwahrscheinlich, dafs aufser dem Aldehyd der Valeriansäure noch Ameisensäure oder deren Aldehyd vorhanden ist, so dafs,

wenn weitere Untersuchungen dies bestätigen sollten, kein Grund vorhanden ist, von der früher aufgestellten Formel $C_{76}H_{67}O_{35}$ abzugehen.

II. *Spaltung des Harzes mit Kali in weingeistiger Lösung.* — Trägt man in eine kochende weingeistige Lösung des Harzes, welche durchaus farblos ist, Stücke von Kalihydrat, so färbt sich dieselbe augenblicklich gelb; eine Bemerkung, die ich bereits früher gemacht, deren Ursache ich jedoch einer Verunreinigung des Harzes zugeschrieben hatte. Diese Reaction rührt von dem oben erwähnten Aldehyd her. Bei längerem Kochen trübt sich die Flüssigkeit, unter Abscheidung von dunkelen Flocken, die sich in dem kochenden Weingeist nur schwer lösen, beim Erkalten sich wieder niederschlagen und durch weiteren Zusatz von Weingeist vollständig abgeschieden werden können.

Die überstehende klare Flüssigkeit scheidet beim Versetzen mit viel Wasser reichliche Flocken ab, die leicht gesammelt werden können und sich als denselben flüchtigen Körper erweisen, der aus dem mit Weingeist und Schwefelsäure erhaltenen Spaltungsproducte durch Behandeln mit Kali entsteht.

In der rückständigen Flüssigkeit ist das Kalisalz der Valeriansäure enthalten. Dampft man dieselbe ab, versetzt mit Schwefelsäure und destillirt, so erscheinen reichliche Tropfen einer öligen Säure, welche durch wiederholte Rectification und Entwässerung über Chlorcalcium als eine stechend sauer riechende, zwischen 170 und 175° siedende Flüssigkeit erhalten wurde.

Das Silbersalz der Säure wurde aus schwach ammoniakalischer Lösung dargestellt und wegen einiger Löslichkeit in Wasser mit Weingeist gewaschen. Weißer krystallinischer Niederschlag, der nach dem Trocknen deutliche kleine Krystallnadeln zeigte; nicht sehr empfindlich gegen das Licht;

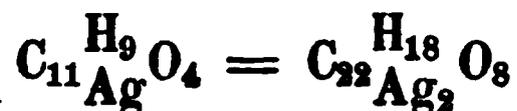
beim Umkrystallisiren aus heißem Wasser zum Theil zersetzbar.

Mehrfache Darstellungen ergaben einen Silbergehalt von 51,90 bis 51,60.

0,242 Grm. gaben 0,255 CO₂ und 0,918 HO, entsprechend :

	berechnet	gefunden
C ₁₀	28,70	28,60
H ₉	4,30	4,21
O ₄	15,33	15,44
Ag	51,67	51,75.

Eine einzige Darstellung gab Resultate, welche sich annähernd an



berechnen ließen; doch halte ich erstere Formel, welche aus einer Säure, die ziemlich constanten Siedepunkt hatte, resultirte, für wahrscheinlicher. Möglich, daß in letzterem Falle noch etwas Ameisensäure beigemischt war.

Um sich den öfter besprochenen, als Alkohol bezeichneten Körper rein darzustellen, bringt man die bei Spaltung des Harzes erhaltene alkoholische Flüssigkeit, die noch reich ist an Kali, in einen Kolben, destillirt den Weingeist ab und ersetzt denselben durch Wasser. Wenn der letzte Rest von Weingeist übergegangen, beschlägt sich die Wand des Kolbens mit einer dünnen Fettschicht, die allmählig in die Steigrohre und dann in das Kühlrohr übergeht und in Gestalt gallertartiger Pfropfen aus demselben tritt. Seine Darstellung ist mühsam, und fand ich es geeigneter, zur Darstellung größerer Mengen das Harz selbst anzuwenden und es in sehr geräumigen Kolben geradezu mit nicht zu concentrirter Kalilauge zu destilliren.

Die Bildung dieses Körpers erfolgt nicht allein beim Behandeln mit Kali, sondern auch mit Barytwasser, und habe

ich denselben auch aus Jalappin, wie es käuflich zu haben, erhalten. Dieser Körper muß daher nothwendig dem früher durch Erhitzen des Scammonins mit Kalilauge und Zersetzen der Auflösung mit Schwefelsäure erhaltenen Spaltungsproducte beigemischt gewesen sein. Wirklich erhielt ich aus einem Reste der früher zur Analyse verwendeten s. g. Scammonol-säure diesen mit Wasserdämpfen flüchtigen Körper.

Auf Wasser umgeschmolzen zerfließen die wie Kieselgallerte aussehenden Pfropfen zu einer vollkommen klaren Oelschicht, welche beim Erkalten eine sehr zart krystallinische Structur zeigt. Der Schmelzpunkt wurde im Haarröhrchen unter Anwendung zweier in einander stehender Gläser genau zu 40° C. gefunden, wo auch der Erstarrungspunkt liegt.

Die Elementaranalyse ergab :

für 0,212 Grm. 0,607 CO₂ und 0,270 HO

für 0,142 Grm. 0,406 CO₂ und 0,180 HO,

womit die Berechnung als

	berechnet	gefunden	
C ₂₆	156 = 78	77,95	78,06
H ₂₈	28 = 14	14,08	14,15
O ₂	16 = 8	7,97	7,79
	<hr style="width: 20%; margin: 0 auto;"/> 200		

genau übereinstimmt.

Die Entstehung desselben aus dem mit der Formel C₂₈H₂₈O₄ bezeichneten Körper erfolgt nach der Gleichung :



Schließlich bemerke ich noch, daß bei dem Einleiten von schwefliger Säure in die mit Ammoniak versetzte weingeistige Lösung des Harzes silberglänzende Blättchen einer noch nicht näher untersuchten Verbindung sich ausscheiden, was ein weiterer Beweis für die Gegenwart aldehyd- oder aceton-

artiger Körper in dem durch stärkere Agentien noch nicht veränderten Harze ist.

Was die purgirende Wirkung des Harzes betrifft, zu deren rationeller Begründung obige Versuche unternommen wurden und weiter fortgesetzt werden sollen, so mag vielleicht die Herstellung eines dem Taurin analogen Körpers aus den Aldehyden des Harzes und dessen weitere Beziehungen zu einer der Gallensäuren weitere Aufschlüsse versprechen.

Untersuchungen über organische Metallverbindungen ; von *G. B. Buckton* *).

In Beziehung auf das Quecksilberäthyl C_4H_5Hg wurde schon in der früheren Mittheilung über das Quecksilbermethyl C_2H_3Hg **) bemerkt, daß seine Darstellung große Schwierigkeiten bietet. Secundäre Zersetzungen und die hohe Temperatur, welche zur Einleitung der Einwirkung nöthig ist, zeigten sich schon bei der verhältnißmäßig leichteren Darstellung des Quecksilbermethylyls C_2H_3Hg durch Destillation von Cyankalium und Jod-Quecksilbermethyl $C_2H_3Hg_2J$ störend und ließen die Ausbeute an jener Verbindung beträchtlich geringer ausfallen, als sie der Rechnung nach hätte sein sollen. Ein noch größerer Verlust fand bei der Destillation von Cyankalium mit Jod-Quecksilberäthyl $C_4H_5Hg_2J$ statt, so daß nur so viel Quecksilberäthyl C_4H_5Hg erhalten wurde, um einige der hauptsächlichsten Eigenschaften des-

*) Chem. Gaz. 1858, 415.

**) Diese Annalen CVIII, 103.

selben oberflächlich untersuchen zu lassen. Eine andere Darstellungsweise dieser Verbindung war somit wünschenswerth.

Die mächtigen und in so bestimmten Richtungen sich äussernden Verwandtschaften des Zinkäthyls haben bereits für die Lösung mehrerer chemischer Probleme das Mittel dargeboten, und schienen auch in diesem Fall günstigen Erfolg zu versprechen. Die Art, wie Zinkäthyl auf Wasser und Chlorwasserstoff einwirkt, liess mit Grund erwarten, dass es auch mit verschiedenen anderen Oxyden, Chloriden und Jodiden merkwürdige Zersetzungen zeigen werde. Unter Benutzung des Zinkäthyls gelang es in der That, mehrere metallhaltige organische Radicale zu isoliren; und man darf hoffen, dass hiermit ein Ausgangspunkt dafür gewonnen ist, in bestimmter Weise die Formeln für mehrere dieser Verbindungen festzustellen, deren Zusammensetzung bisher, bei der Complicirtheit der ihnen beigelegten Formeln, als zweifelhaft erscheinen konnte.

Einwirkung des Zinkäthyls auf Quecksilberchlorid. — Quecksilberchlorid wirkt mit grosser Heftigkeit auf Zinkäthyl ein, so dass man zur Mässigung der Einwirkung den Apparat mittelst Wasser abkühlen muss und das wohlgetrocknete Quecksilberchlorid nur allmählig zusetzen darf. Ein Ueberschuss des letzteren Salzes muss vermieden werden, da sonst Chlor-Quecksilberäthyl $C_4H_5Hg_2Cl$ gebildet würde. Sind jene beiden Substanzen in richtigem Verhältniss zusammengebracht, so erwärmt man den Apparat, und *Quecksilberäthyl* C_4H_5Hg geht dann bei der Destillation als eine schwere, farblose, fast gar nicht riechende Flüssigkeit über; das ihm noch beigemischte, überschüssig gewesene Zinkäthyl wird dann durch Zusatz von Wasser zersetzt, und eine genau zur Auflösung des hierbei ausgeschiedenen Zinkoxyds hinreichende Menge verdünnter Salzsäure zugefügt.

Die hierbei in Betracht kommenden chemischen Vorgänge sind :



und, wenn das Quecksilberchlorid in Ueberschufs vorhanden wäre :



Das reine Quecksilberäthyl $\text{C}_4\text{H}_5\text{Hg}$ siedet zwischen 158 und 160° C. Es entzündet sich leicht und brennt mit einer leuchtenden, etwas rauchenden Flamme unter Ausstofsen von Quecksilberdampf. Es ist fast ganz unlöslich in Wasser. In Alkohol löst es sich nur wenig, aber es ist leicht mischbar mit Aether. Sein Verhalten gegen Säuren ist dem früher angegebenen des Quecksilbermethyls $\text{C}_2\text{H}_3\text{Hg}$ ganz analog. Verdünnte Säuren wirken nur wenig auf es ein, aber bei Einwirkung heißer concentrirter Salzsäure oder Schwefelsäure entwickelt sich Aethylwasserstoff, und ein Salz von Quecksilberäthyl $\text{C}_4\text{H}_5\text{Hg}_2$ bleibt in Lösung.

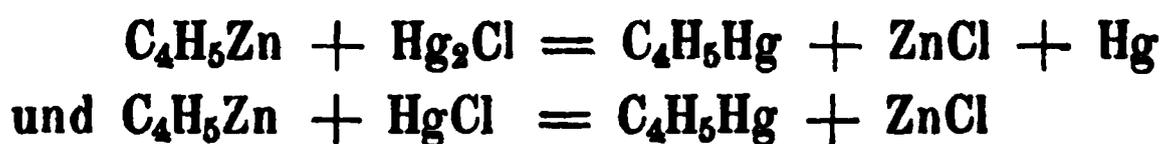
Das spec. Gewicht von Quecksilberäthyl $\text{C}_4\text{H}_5\text{Hg}$, welches den Siedepunkt 158 bis 160° zeigte, wurde = 2,444 gefunden, und die Analyse desselben Präparats ergab Zahlen, welche mit den von der angegebenen Formel geforderten sehr genau übereinstimmten. Die Richtigkeit dieser Formel wurde noch durch die Ermittlung der Dampfdichte bestätigt. Ein erster Versuch, diese zu bestimmen, mißlang, weil der Dampf bei dem Erhitzen um einige Grade über 205° sich unter schwacher Explosion zersetzte; es überzog sich hierbei der Ballon an seiner inneren Wandung mit einem aus metallischem Quecksilber bestehenden grauen Häutchen und außerdem enthielt er ein brennbares Gas, so dafs es scheint, als ob das Quecksilberäthyl $\text{C}_4\text{H}_5\text{Hg}$ bei der angegebenen Temperatur zu Quecksilber und Aethyl gespalten würde. Ein anderer Versuch fiel glücklicher aus und ergab die Dampfdichte = 9,97. Diese Zahl ergiebt bei Division in das

Aequivalentgewicht von C_4H_5Hg den Quotienten $\frac{129}{9,97}$
 $= 12,94$; wenn dem Dampf des Quecksilberäthyls C_4H_5Hg
 eine Condensation auf 2 Volume zukäme, sollte dieser Quo-
 tient genauer $= 14,86$ sein, und die theoretische Dampfdichte
 von C_4H_5Hg würde sich $= \frac{129}{14,86} = 8,68$ berechnen *).

Zur Vervollständigung des hier Mitgetheilten will ich
 noch Einiges über das Verhalten des Zinkäthyls gegen Queck-
 silberchlorür anführen.

Es wurde bereits hervorgehoben, dafs alle Versuche,
 aus Jod-Quecksilbermethyl $C_2H_3Hg_2J$ das Radical $C_2H_3Hg_2$ zu
 isoliren, bisher erfolglos geblieben sind. Es war nicht zu
 erwarten, dafs die Aethylverbindung $C_4H_5Hg_2$ sich durch Ein-
 wirkung von Zinkäthyl auf Quecksilberchlorür darstellen
 lasse. In der That findet bei dieser Einwirkung, welche
 kräftig vor sich geht, Bildung von C_4H_5Hg und Freiwerden
 von Quecksilber statt.

Das Verhalten von Quecksilberchlorür und Quecksilber-
 chlorid gegen Zinkäthyl ist also ein verschiedenes, wie diefs
 die Gleichungen



ausdrücken.

Nachdem es gelungen war, in dem Zinkäthyl durch Be-
 handlung desselben mit einem Chlormetall das Zink durch
 ein anderes Metall zu ersetzen, bot sich zunächst die Auf-

*) In der früheren Mittheilung über Quecksilbermethyl C_2H_3Hg wurde
 irriger Weise die beobachtete Dampfdichte zu 14,86 angegeben;
 sie wurde $= 8,29$ gefunden und die theoretische Dampfdichte von
 C_2H_3Hg berechnet sich für eine Condensation auf 2 Volume zu

$$\frac{115}{14,46} = 7,95.$$

gabe, das Verhalten des Zinkäthyls gegen andere Salze, namentlich auch die Salze metallhaltiger organischer Radicale zu untersuchen.

Einwirkung des Zinkäthyls auf Jod - Quecksilberäthyl
 $C_4H_5Hg_2J$. — Kohlensäuregas oder gewöhnliches Steinkohlengas wurde in eine Retorte eingeleitet bis die atmosphärische Luft aus derselben verdrängt war; dann wurden etwa 2 Unzen Zinkäthyl, das fast frei von Aether und ganz frei von Jodäthyl war, hineingebracht, Jod-Quecksilberäthyl $C_4H_5Hg_2J$ allmählig durch den Tubulus der Retorte hinzugesetzt und mit dem Zinkäthyl durch Schütteln gemischt. Das Zinkäthyl löst das Jod-Quecksilberäthyl zuerst auf, dann aber scheidet sich Jodzink aus. Die Retorte wurde nun erhitzt und die Temperatur allmählig bis zum Auftreten gasförmiger Destillationsproducte gesteigert. Das Destillat wurde gewaschen und mit eingesenktem Thermometer rectificirt. So wird Quecksilberäthyl C_4H_5Hg in leichterer Weise, als nach jedem anderen Verfahren, erhalten, da sich das Jod-Quecksilberäthyl $C_4H_5Hg_2J$ leicht aus Jodäthyl und Quecksilber im zerstreuten Tageslichte darstellen läßt und seine Einwirkung auf Zinkäthyl ganz glatt vor sich geht. — In entsprechender Weise läßt sich das Quecksilbermethyl C_2H_3Hg darstellen.

Einwirkung von Zinkäthyl auf Chlorblei. — Die nahen Beziehungen, welche zwischen Blei, Quecksilber und Silber bezüglich ihrer Aequivalentgewichte, ihrer Salze und anderer Eigenschaften stattfinden, ließen hoffen, daß sich auch blei- und silberhaltige organische Radicale darstellen lassen.

Die Existenz einer solchen Bleiverbindung liefs sich mit Sicherheit annehmen, da mehrere Salze einer solchen, von complicirter Zusammensetzung, durch Löwig beschrieben sind. Dieser ging bei seinen Versuchen von der Behandlung einer Legirung von Blei und Natrium mit Jodäthyl aus. Das

hauptsächliche Product dieser Einwirkung, und wie es scheint das einzige analysirte, wäre das einem Sesquichlorid vergleichbare Radical $\text{Pb}_2(\text{C}_4\text{H}_5)_3$. Ich versuchte die Jodverbindung dieses Radicals darzustellen, indem ich zugeschmolzene Röhren, welche gekörntes Blei und Jodäthyl enthielten, den Sonnenstrahlen aussetzte; doch ohne Erfolg. Eben so wenig wurde ein günstiges Resultat erhalten, als ich Bromäthyl an der Stelle des Jodäthyls anwendete, und selbst dann nicht, als die Glasröhren mittelst hoch gespannten Dampfes stark erhitzt wurden.

Ich habe Löwig's Verfahren nicht in Anwendung gebracht, da ich vermuthete, es möchten sich dabei verschiedenen constituirte Radicale bilden, welche sich, aufser bei Arbeiten in grossem Mafsstab, nicht wohl trennen lassen möchten.

Um ein bleihaltiges organisches Radical darzustellen, brachte ich trockenes Chlorblei zu Zinkäthyl. Das Chlorblei schwärzte sich sofort, in Folge der Ausscheidung von metallischem Blei; zugleich fand mäfsige Wärmeentwicklung statt. Das Chlorblei wurde im Ueberschufs zugesetzt, und die Masse mittelst eines Glasstabs gut gemischt. Dann wurde sie während einiger Minuten mäfsig erwärmt, und die überstehende klare Flüssigkeit mittelst einer Pipette abgenommen. Diese Flüssigkeit scheint eine Verbindung von Zinkäthyl und bleihaltigen Radicalen zu sein. Sie raucht schwach an der Luft, und durch Digeriren mit Chlorblei scheint sie nicht von Zinkäthyl befreit und zu einer reinen Bleiverbindung umgewandelt werden zu können. Ein grosfer Theil des darin noch enthaltenen Zinkäthyls läfst sich indessen durch Destillation aus ihr entfernen; doch ist es nicht rathsam, die Temperatur hierbei über 140 bis 150° C. steigen zu lassen. Das in der Retorte Rückständige wurde nun mit Wasser und verdünnter Salzsäure behandelt, wo ein bleihaltiges Radical

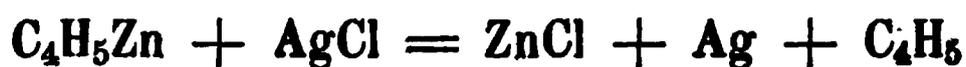
sich in Form untersinkender farbloser Tropfen ausschied. Wird dieses vorsichtig destillirt, so steigt das Thermometer bald auf 200°; aber bei höherer Temperatur zersetzt sich der Dampf leicht, unter Ausscheidung von metallischem Blei. Bei dieser Neigung der Substanz, sich zu zersetzen, läßt sie sich nur schwierig frei von den beigemischten niedriger siedenden Körpern erhalten.

Der grössere Theil der Flüssigkeit ging zwischen 198 und 202° über; er ergab das spec. Gewicht 1,55 und eine der Formel $\text{PbC}_8\text{H}_{10} = \text{Pb}(\text{C}_4\text{H}_5)_2$ entsprechende Zusammensetzung (der Kohlenstoffgehalt wurde etwas höher gefunden, als diese Formel verlangt). Diese Substanz ist eine farblose, schwach oder gar nicht riechende Flüssigkeit, unlöslich in Wasser, mischbar mit Aether; sie entzündet sich leicht und brennt mit schöner orangefarbener blaugesäumter Flamme, unter Bildung eines aus Bleioxyd bestehenden Rauches. Sie scheint unfähig zu sein, ohne theilweise Zersetzung Salze zu bilden. Schwache Säuren wirken auf sie nicht bemerkbar ein; läßt man aber concentrirte Säuren unter mäßigem Erwärmen darauf einwirken, so wird ein Gas entwickelt und krystallisirbare Salze entstehen. Die in dieser Weise sich bildende Chlorverbindung ist unlöslich in Wasser, aber löslich in Alkohol und in Aether; sie krystallisirt aus der letzteren Lösung in seideartigen, sehr flüchtigen, zum Niessen und Thränen reizenden Nadeln; sie wird durch längeres Digeriren mit concentrirter Salzsäure zu Chlorblei und flüchtigen Producten zersetzt. Eine schwefelsaure Verbindung entsteht als krystallinische Masse bei dem Erwärmen von $\text{Pb}(\text{C}_4\text{H}_5)_2$ mit einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure; zweckmässig schüttelt man beide Substanzen in einem verschlossenen Glasgefäß, dessen Stöpsel man von Zeit zu Zeit lüftet, um das freiwerdende Gas austreten zu lassen. Beide hier erwähnte Verbindungen sind noch nicht genauer unter-

sucht, aber es werden bald nähere Angaben über ihre Zusammensetzung mitgetheilt werden.

Einwirkung von Zinkäthyl auf Chlorsilber. — Diese Einwirkung erfolgt mit einiger Heftigkeit, und eine schwarze Substanz sinkt in der Flüssigkeit nieder, welche als ein Gemenge von Chlorsilber und metallischem Silber erkannt wurde. Das Zinkäthyl scheint theilweise unzersetzt zu bleiben, selbst wenn ein Ueberschufs von Chlorsilber zugesetzt und starke Hitze angewendet wird. Bei Zusatz von Wasser tritt Aufbrausen ein, und nur Chlorzink findet sich dann in Lösung.

Bei einem anderen Versuch wurde Aether an der Stelle des Wassers angewendet, da sich eine feste, in Aether lösliche Verbindung möglicherweise hätte bilden können. Die Einwirkung, welche statt hatte, scheint indessen lediglich die durch die Gleichung



ausgedrückte zu sein.

Ein ähnliches negatives Resultat wurde erhalten, als ich Zinkäthyl auf Platinchlorür einwirken liefs; es findet hierbei heftige Einwirkung statt, und das Platin wird in der Form von Platinschwarz niedergeschlagen. Aehnliches findet bei der Einwirkung von Zinkäthyl auf Kupferchlorür statt; eine Verbindung von Kupfer mit Aethyl liefs sich nicht erhalten.

Einwirkung von Zinkäthyl auf Jod-Stannäthyl. — Jod-Stannäthyl $\text{C}_4\text{H}_5\text{SnJ}$ wurde leicht erhalten durch Erhitzen von Jodäthyl mit überschüssiger Zinnfolie in zugeschmolzenen Röhren auf 150 bis 160°. Die reinen farblosen Krystalle, welche sich bei einiger Gewandtheit erhalten lassen, wurden geschmolzen in eine Zinkäthyl enthaltende Retorte gebracht; diese muß mittelst Wasser kalt gehalten werden. Die hierbei resultirende Masse wurde losgebrochen und die Retorte dann bis zu 210° erhitzt; das Destillat, welches etwas unzersetzt gebliebenes Zinkäthyl enthielt, wurde mit Wasser geschüttelt

und in der oben angegebenen Weise mit verdünnter Säure behandelt.

Die so erhaltene Flüssigkeit wurde nochmals fractionirter Destillation unterworfen. Bei weitem der größte Theil ging zwischen 170 und 180° als eine farblose, in Wasser unlösliche, in Aether lösliche Flüssigkeit über. Der Theil des Destillats, welcher zwischen 176 und 180° siedete, wurde analysirt und ergab bei der Verbrennung mit Kupferoxyd Zahlen, die der Formel $\text{SnC}_8\text{H}_{10} = \text{Sn}(\text{C}_4\text{H}_5)_2$ entsprächen. Diese Substanz zeigte das spec. Gewicht 1,192; in den hervorstechenderen äußeren Eigenschaften gleicht sie der oben besprochenen Bleiverbindung $\text{Pb}(\text{C}_4\text{H}_5)_2$, zeigt übrigens mehr Beständigkeit. Sie ist leicht entzündlich und brennt mit gefärbter Flamme und unter Funkensprühen, wie Zinn in der Flamme eines Knallgas-Gebläses. Sie verhält sich in mehrfacher Beziehung anders als das von Frankland durch Einwirkung von Zink auf ein Stannäthyl-Salz dargestellte Stannäthyl $\text{C}_4\text{H}_5\text{Sn}$; letzteres wird beschrieben als eine dicke ölige, heftig riechende Substanz von 1,55 spec. Gewicht, und es hat auch einen niedrigeren Siedepunkt, etwa 150°. Das von mir erhaltene Radical $\text{Sn}(\text{C}_4\text{H}_5)_2$ ist vollkommen farblos, ohne Geruch, und wird durch Salzsäure nur schwierig angegriffen; bei dem Erhitzen findet langsame Gasentwicklung statt und eine Chlorverbindung wird gebildet, welche reicher an Zinn zu sein scheint wie das ursprüngliche Radical. Diese Chlorverbindung krystallisirt nur schwierig und hat bei gewöhnlicher Temperatur Oelconsistenz; sie riecht heftig stechend und giebt bei dem Erwärmen einen Dampf, der die Haut des Gesichts schmerzhaft angreift und zu heftigem Niesen reizt. Eine entsprechende Bromverbindung entsteht bei Zusatz von Brom zu dem Radical $\text{Sn}(\text{C}_4\text{H}_5)_2$; sie ist eine ölige, sehr stark riechende Substanz, welche bei Zusatz von Ammoniak ein Oxyd ausscheidet, das mit Säuren krystalli-

sirbare, in Wasser leicht lösliche Salze bildet. Von einer genaueren Untersuchung dieser Verbindungen und ihres Verhaltens zu Zinkäthyl sind interessante Ergebnisse zu erwarten, und es ist möglich, dass sich die zahlreichen complicirt zusammengesetzten Zinnäthyle, welche Löwig u. a. beschrieben, auf wenige einfachere Radicale zurückführen lassen. Ich bin jetzt mit dieser Untersuchung beschäftigt und werde die Resultate später mittheilen.

Bemerken will ich noch, dass die Untersuchung, wie Zinkäthyl auf andere Gruppen von Metallverbindungen, namentlich die des Arsens, Wismuths und Antimons, einwirkt, eine reiche Ernte mit grosser Wahrscheinlichkeit verspricht.

Ueber die Einwirkung des Kalihydrats auf glycerin- sures Kali;

von *Heinrich Debus*.

In einer andern Abhandlung*) habe ich nachgewiesen, dass einige Salze der Glyoxylsäure durch Kali oder Kalihydrat in Verbindungen der Glycol- und Oxalsäure und Wasser zerlegt werden**):



Das Kalisalz der mit der Glyoxylsäure homologen Glycerinsäure könnte unter ähnlichen Bedingungen nach der Gleichung :

*) Diese Annalen C, 8 u. 18.

***) C = 12, H = 1, O = 16.

$2 (C_3H_5KO_4) + KHO = (C_3H_2K_2O_4) + C_3H_5KO_3 + 2 H_2O$
 in milchsaures Kali und malonsaures Kali zersetzt werden.
 Um diese Frage zu beantworten wurden die folgenden Versuche angestellt.

Glycerinsaurer Baryt konnte mit einer concentrirten Lösung von Barythydrat ohne eine Veränderung zu erleiden mehrere Stunden gekocht werden.

25 Grm. glycerinsaures Kali wurden mit einer aus 1 Theil Kalihydrat und 2 Theilen Wasser bestehenden Flüssigkeit eine Stunde gekocht. Die Untersuchung der so behandelten Auflösung ergab nur unverändertes glycerinsaures Kali.

25 Grm. Kalihydrat und 25 Grm. glycerinsaures Kali wurden in 50 Grm. Wasser gelöst und die Flüssigkeit in einer Silberschaale so weit eingekocht, bis eine kleine Probe derselben nach dem Ansäuern mit Essigsäure auf Zusatz von Bleizucker einen Niederschlag gab. Der syrupdicke Rückstand wurde nach dem Erkalten in Wasser aufgelöst, mit Essigsäure schwach angesäuert und darauf mit essigsaurem Bleioxyd gefällt. Die Untersuchung der von dem Niederschlag getrennten Flüssigkeit wird weiter unten beschrieben werden.

Der gut ausgewaschene Bleiniederschlag wurde mit Wasser angerührt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Die saure, von dem Schwefelblei abfiltrirte Lösung gab nach dem Abdampfen nur Krystalle von Oxalsäure; denn dieselben lösten sich leicht in Wasser und gaben mit Gypslösung einen in Essigsäure unlöslichen Niederschlag und die bekannte Reaction mit concentrirter Schwefelsäure. Eine kleine Menge der Krystalle wurde in Wasser gelöst, mit Ammoniak neutralisirt und mit Chlorcalcium gefällt. 0,649 Grm. des wohl ausgewaschenen und bei 100° getrockneten Niederschlags gaben nach dem Erhitzen 0,439 Grm. reinen, nicht alkalisch reagirenden kohlensauren Kalk. Betrachtet man die angewandte

Substanz als oxalsauren Kalk $C_2Ca_2O_4 + H_2O$, dann sollten 0,444 Grm. kohlen-saurer Kalk erhalten worden sein.

Die von dem oxalsauren Bleioxyd getrennte Mutterlauge wurde, nachdem sie durch Schwefelwasserstoff von dem Blei befreit war, auf dem Wasserbade zur Syrupdicke abgedampft, und darauf mit einer zur Sättigung des angewandten Kali's hinreichenden Menge verdünnter Schwefelsäure und dem dreifachen Volum Alkohol vermischt. Die nach längerem Stehen von dem ausgeschiedenen schwefelsauren Kali abfiltrirte Flüssigkeit hinterließ nach dem Verjagen des Alkohols einen sauren Rückstand, der noch einmal in Alkohol aufgelöst und nach dem Filtriren der Destillation unterworfen wurde. Die in der Retorte enthaltenen nicht flüchtigen Säuren wurden mit Wasser vermischt, darauf mit Kreide neutralisirt, und nach längerem Erwärmen die Flüssigkeit von dem überschüssig zugesetzten kohlen-sauren Kalk und etwas Gyps abfiltrirt. Das Filtrat lieferte, nachdem es durch Abdampfen concentrirt war, eine reichliche Menge von Krystallen, die unter dem Mikroskop von dem milchsauren Kalk nicht zu unterscheiden waren. Dieselben wurden zwischen Papier geprefst, in Wasser gelöst und der Kalk durch vorsichtigen Zusatz von Oxalsäure entfernt. Die von dem oxalsauren Kalk getrennte saure Flüssigkeit wurde in der Wärme mit kohlen-saurem Zinkoxyd neutralisirt, darauf von dem zugesetzten Ueberschuß des letzteren durch Filtriren getrennt, und das Filtrat auf dem Wasserbade concentrirt. Nachdem dasselbe längere Zeit in der Kälte gestanden hatte, krystallisirte milch-saures Zinkoxyd.

- I. 0,384 Grm. desselben, über Schwefelsäure getrocknet, verloren bei 100° C. 0,070 Grm. Wasser.

Dieselbe Menge Substanz in Wasser gelöst und mit kohlen-saurem Kali gefällt, gab 0,108 Grm. Zinkoxyd.

II. 0,430 Grm. von einer anderen Darstellung verloren bei 100° 0,080 Grm. Wasser und gaben 0,119 Grm. Zinkoxyd.

Mithin in 100 Theilen :

	I.	II.
Wasser	18,23	18,60
Zink	22,57	22,21.

100 Theile milchsaures Zinkoxyd, aus der durch Gäh-
rung gewonnenen Säure bereitet, enthalten :

Wasser	18,16
Zink	21,93.

Das untersuchte Salz ist daher milchsaures Zinkoxyd, mit dem auch seine physikalischen und chemischen Eigenschaften übereinstimmen.

5,244 Grm. einer bei 16° gesättigten Lösung des aus der Glycerinsäure dargestellten milchsauren Zinkoxyds hinterließen nach dem Abdampfen und Trocknen bei 100° 0,118 Grm. Salz.

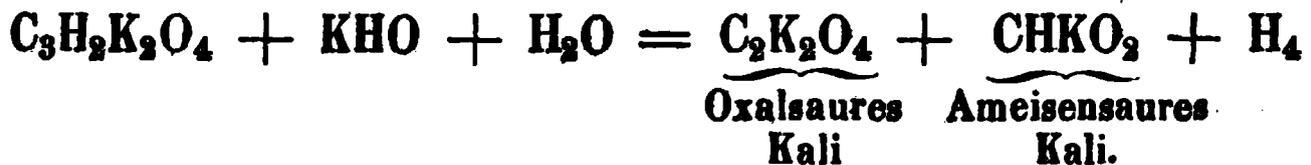
100 Theile Wasser von der genannten Temperatur lösen daher 2,30 Theile wasserfreies milchsaures Zinkoxyd. In den Lehrbüchern findet man, daß das b milchsaure Zinkoxyd 58 Theile kaltes Wasser zu seiner Lösung bedarf. Die Temperatur, bei der der Versuch angestellt wurde, ist aber nicht angegeben.

In den Mutterlaugen von dem milchsauren Kalk und Zinkoxyd konnten keine anderen Körper entdeckt werden.

Unter der Voraussetzung, daß das glycerinsaure Kali durch Kalihydrat in ähnlicher Weise, wie der glyoxylsaure Kalk durch Kalkhydrat zersetzt wird, kann die Verwandlung des ersteren durch folgende Gleichung dargestellt werden :



Der mit dem malonsauren Kali von Dessaignes gleich zusammengesetzte Körper $\text{C}_3\text{H}_2\text{K}_2\text{O}_4$ würde bei der hohen Temperatur, bei der der Versuch angestellt wurde, in oxalsaures und ameisensaures Kali zerfallen :



Milchsäure, Oxalsäure und Ameisensäure wurden unter den Zersetzungsproducten des glycerinsauren Kali's nachgewiesen.

Nach einem von Dr. Atkinson ausgeführten Versuch zerlegt sich das glycerinsaure Kali unter dem Einfluss von schmelzendem Kali in essigsaures und ameisensaures Kali :



*) Ich brauche hier für die Milchsäure die Formel $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3$, weil sich mittelst derselben der Vorgang am besten anschaulich machen läßt. Die Formel der Milchsäure in ihren Salzen ist aber offenbar $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$; denn sie giebt mit Basen zwei Reihen von Salzen, liefert eine wasserfreie Säure $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ und eine Aminsäure, die sich nur von der Formel $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ableiten lassen. Die Milchsäure hat aber eine zweite rationelle Formel $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3$, wie die von Wurtz gemachten Entdeckungen zeigen, und wie auch Strecker schon vor längerer Zeit vermuthet hat. Es giebt für die Milchsäure zwei Reihen von Zersetzungserscheinungen und Verbindungsverhältnissen; die eine erfordert immer ein Mal $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3$, die andere immer zwei Mal $2(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)$, um eintreten zu können. — Diejenigen, welche glauben, daß chemische Formeln die Ordnung der Atome oder dergleichen darstellen, müssen allerdings anderer Meinung sein.

Ueber das einfach-essigsäure Glycol, und die Darstellung des Glycols;

von Dr. *E. Atkinson.*

Bei Gelegenheit einiger Versuche mit Bromelayl machte ich die Beobachtung, dass dieser Körper mit Leichtigkeit von gewissen Kalisalzen zersetzt wird. Es liess sich daher als Resultat der Einwirkung des Bromelayls auf essigsäures Kali, unter der Voraussetzung, dass der Vorgang lediglich eine doppelte Zersetzung ist, die Bildung von essigsäurem Glycol und Bromkalium erwarten.

Die Methode, welche Wurtz zur Darstellung des Glycols vorschreibt, ist mit mehreren sehr grossen Nachtheilen behaftet. Es ist sehr schwer, grössere Mengen von Jodelayl zu bereiten, und der Preis desselben, so wie des essigsäuren Silbers, ist bedeutend. Berücksichtigt man ferner das hohe Aequivalent dieser Körper, und dass die Zersetzung nicht glatt verläuft, sondern dass sich noch eine Menge Nebenproducte bilden, dann erscheint eine vortheilhaftere Darstellungsweise des Glycols höchst wünschenswerth.

Die folgenden Versuche, welche ich im Laboratorium zu Queenwood College anstellte, führten zu einer Methode, nach der sich leicht grössere Mengen von einfach-essigsäurem Glycol in vollkommen reinem Zustande darstellen lassen.

60 Grm. reines Bromelayl und die gleiche Menge essigsäures Kali wurden mit 120 Grm. 85procentigem Alkohol in eine Flasche*) gegeben, und die letztere wohl verkorkt zwei Tage lang der Temperatur des kochenden Wassers ausgesetzt.

*) Die Flaschen, in denen man in England das s. g. Sodawater, ein stark mit Kohlensäure imprägnirtes Wasser, verschickt, sind vorzüglich zu diesem Zweck geeignet.

Die Flasche enthielt nun einen reichlichen Niederschlag von Bromkalium und eine farblose Flüssigkeit. Die letztere wurde der Destillation unterworfen. Der Siedepunkt stieg von ungefähr 80 zu 185° C. Unter 100° destillirte fast nur Alkohol, Essigäther, Wasser und eine kleine Menge unzersetztes Bromäthyl über. Von 100 zu 130° C. bestand das Destillat zum größten Theile aus Essigsäure. Die von 130 zu 180°, und von 180 zu 185° C. übergehenden Mengen wurden besonders aufgefangen. Der von 180 zu 185° erhaltene Antheil ist, wie unten bewiesen werden wird, einfach-essig-

saures Glycol $\left. \begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_4 \\ \text{C}_2\text{H}_3\text{O} \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{O}_2$; die vor dem einfach-essigsauren

Glycol übergehende Flüssigkeit ist ein Gemenge von diesem Körper und Essigsäure. Durch wiederholte Rectification derselben liefs sich fast die ganze Menge des essigsauren Glycols von der freien Essigsäure trennen. Zuweilen ereignet es sich, dafs während der ersten Destillation etwas Bromkalium abgeschieden wird, und in Folge davon stöfst die Flüssigkeit in der Retorte so heftig, dafs die Operation unterbrochen werden mufs. In diesem Falle wird zu dem Inhalte der Retorte sein gleiches Volum Aether zugesetzt, von dem gefällten Bromkalium abfiltrirt und das Filtrat rectificirt. Alle von 180 zu 185° übergehenden Antheile werden vereinigt und nochmals destillirt. Bei 182° geht fast die ganze Menge der Flüssigkeit über. Diese ist

einfach-essigsaures Glycol.

Es ist eine farblose, ölartige Flüssigkeit, schwerer als Wasser und mischbar mit letzterem und Alkohol. Die wässerige Lösung ist neutral. Kali und Baryt zersetzen diese Verbindung sehr leicht in Glycol und essigsaures Salz; sie kocht bei 182° C.

0,308 Grm. gaben 0,511 Grm. Kohlensäure und 0,2185 Grm. Wasser.

In 100 Theilen :

		Berechnet		Gefunden
Kohlenstoff	4	48	46,0	45,1
Wasserstoff	8	8	7,7	7,8
Sauerstoff	3	48	46,3	—
		104	100,0.	

Essigsäurebestimmung : 2,027 Grm. wurden mit Baryumoxydhydrat und Wasser in einem verschlossenen Glasrohr 25 Stunden zu 120 bis 130° erhitzt. Der Inhalt des Rohrs wurde vermittelst CO₂ von dem freien Baryt befreit. Nach dem Abdampfen zur Trockne und Behandeln mit Wasser von dem Ungelösten abfiltrirt, wurde aus dem Filtrat der Baryt mit Schwefelsäure gefällt. Man erhielt 2,136 Grm. schwefelsauren Baryt, welche 2,33 Grm. essigsaurer Baryt oder 1,1 Grm. Essigsäure entsprechen. Nach der Formel

$$\left. \begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_4 \\ \text{C}_2\text{H}_3\text{O} \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{O}_2 \text{ sollten ein Aequivalent essigsaurer Baryt, und mithin}$$

von 2,027 Grm. Substanz 2,485 Grm. essigsaurer Baryt erhalten worden sein. Die gefundene Menge, 2,33 Grm., ent-

spricht 0,94 Aeq. Essigsäure auf $\left. \begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_4 \\ \text{C}_2\text{H}_3\text{O} \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{O}_2$.

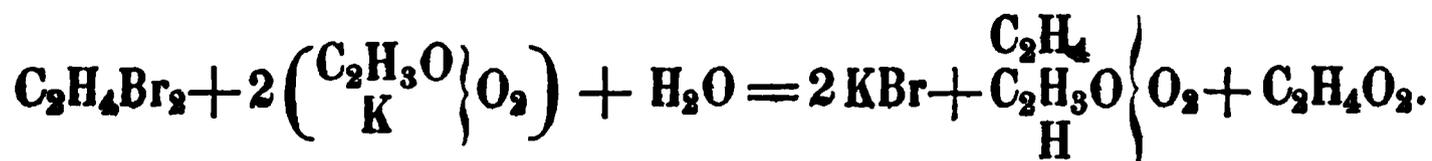
Das zweifach-essigsäure Glycol würde 3,49 Grm. essigsaurer Baryt gegeben haben. — Eine zweite Bestimmung, nach obiger Methode ausgeführt, gab von 1,825 Grm. Substanz 2,027 Grm. schwefelsauren Baryt, entsprechend 0,997 Aeq. Essigsäure.

Diese Resultate in Verbindung mit den physikalischen Eigenschaften lassen keinen Zweifel über die Natur der vorliegenden Substanz. Man könnte sich zu der Ansicht neigen, dass dieselbe einfach ein Gemenge von Glycol und zweifach-

essigsauern Glycol sei. Jedoch die leichte Löslichkeit der Verbindung in Wasser, ihr constanter Siedepunkt, der bei verschiedenen Darstellungen immer bei 182° C., und demgemäß 5° unter dem Siedepunkt des zweifach-essigsauern Glycols, und 13° unter dem des Glycols, gefunden wurde, so wie die constante Zusammensetzung der von verschiedenen Darstellungsweisen herrührenden Substanz, schliessen diese Anschauungsweise aus.

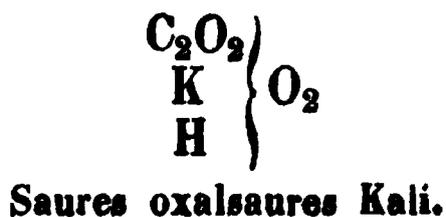
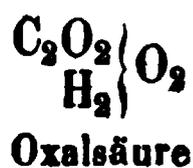
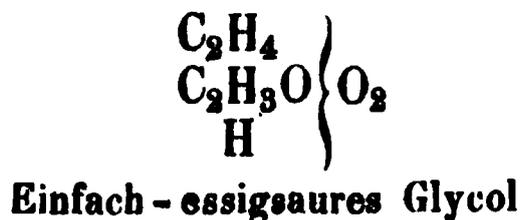
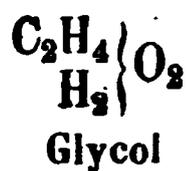
Man kann auch zur Bereitung des essigsauern Glycols Chlorelayl anstatt Bromelayl anwenden. Es ist aber dann nöthig, wenigstens 3 bis 4 Tage das Gemisch von Alkohol, essigsauern Kali und Chlorelayl auf 100° zu erhitzen. Denn die Zersetzung des letzteren findet viel langsamer als bei der entsprechenden Bromverbindung statt. Im übrigen bleiben die Einzelheiten des Verfahrens dieselben.

Die Bildung des einfach-essigsauern Glycols macht die folgende Gleichung anschaulich :

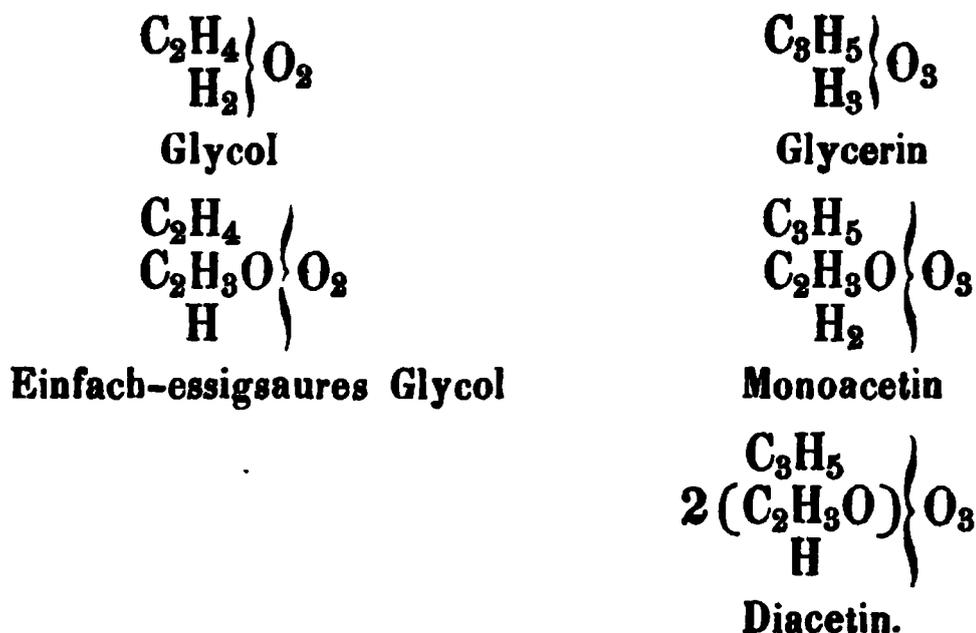


Ein Theil der Essigsäure bildet mit Alkohol Essigäther. Die Zersetzung ist ganz scharf, denn aufer den genannten entstehen keine andere Körper.

Das Glycol steht zu dem einfach-essigsauern Glycol in derselben Beziehung, als wie eine zweibasische Säure zu ihrem sauren Salze :



Und das einfach-essigsäure Glycol steht zu dem Glycol in einer ähnlichen Beziehung, wie Berthelot's Mono- und Diacetin zum Glycerin :



Das einfach-essigsäure Glycol $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_3$ ist isomer mit der von Wurtz entdeckten, der Milchsäure homologen Säure $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_3$.

Aus dem einfach-essigsäuren Glycol wurde nach der Methode von Wurtz Glycol dargestellt. Zu 25 Grm. des ersteren setzte man nach und nach die damit äquivalente Menge von gepulvertem Kalihydrat. Es fand eine beträchtliche Wärmeentwicklung statt. Nachdem das Gemenge 12 Stunden gestanden hatte, wurde es destillirt, und das bei dem Kochpunkt des Glycols, der constant etwas über 193° gefunden wurde, Uebergehende besonders aufgefangen.

0,170 Grm. gaben 0,2385 Grm. Kohlensäure und 0,147 Grm. Wasser.

	Berechnet		Gefunden
C_2	24	38,70	38,18
H_6	6	9,67	9,61
O_2	32	51,63	—
	62	100,00.	

Die von Wurtz angegebenen Eigenschaften des Glycols fand ich bestätigt.

Jodelayl mit essigsauerm Kali und Alkohol erhitzt giebt kein Glycol oder eine Verbindung desselben. Chloroform, Jodoform und Bromoform mit essigsauerm Kali und Alkohol verschiedenen Temperaturen ausgesetzt, gaben keine positiven Resultate.

Schwefligsaures Kupferoxydul – Eisenoxydul – Eisenoxyd – Natron;

von *August Stromeyer*.

Wenn man zu einer Auflösung von 2,49 Grm. Kupfervitriol (2 Atome) und 5,56 Eisenvitriol (4 Atome) in 100 CC. Wasser eine Lösung von neutralem schwefligsaurem Natron (NaO, SO^2) setzt, so löst sich der anfangs entstehende Niederschlag wieder auf zu einer dunkel-purpurrothen Flüssigkeit. Nach einigen Stunden hat sich eine Menge kleiner fast schwarzer Krystalle abgesetzt, welche mit purpurbrauner Farbe durchsichtig sind. Getrocknet zerrieben geben sie ein kastanienbraunes Pulver.

Aus 2 Atomen CuO, SO^3 , 4 Atomen FeO, SO^3 und 7 Atomen NaO, SO^2 entstehen.:

$\text{Cu}^2\text{O}, \text{SO}^2 + 2(\text{FeO}, \text{SO}^2) + \text{Fe}^2\text{O}^3, 2\text{SO}^2 + \text{NaO}, \text{SO}^2 + 16\text{HO}$ und $6\text{NaO}, \text{SO}^3$.

Die 2 Atome CuO treten 1 O an 2 FeO ab.

Setzt man der purpurrothen Flüssigkeit noch schweflige Säure zu, so verschwindet die Farbe für eine schwach grüne, aber beim Stehen an der Luft färbt sie sich wieder purpurn von oben herab und setzt dann Krystalle ab.

Das Salz löst sich leicht in verdünnter Schwefelsäure mit blauer Farbe, ohne metallisches Kupfer zurückzulassen,

weil nun das Fe^2O^3 durch Abgabe von 1 O das Cu^2O wieder zu 2 CuO oxydirt. Die Flüssigkeit verhält sich gegen Reagentien wie ein Gemisch von Kupfer- und Eisenvitriol. — In verdünnter Salzsäure löst es sich in der Kälte mit grüner Farbe, ohne Kupferchlorür zurückzulassen. Die Auflösung giebt mit Chlorbaryum keinen Niederschlag. Erhitzt man aber, nachdem man etwas reines Kochsalz zugesetzt hat, bis zum Kochen, so entfärbt sich die Lösung, es bildet sich Cu^2Cl , welches sich im Kochsalz auflöst, und Schwefelsäure. Chlorbaryum giebt nun einen reichlichen Niederschlag.

$$2 (\text{CuCl}) + \text{SO}^2 + \text{HO} = \text{Cu}^2\text{Cl} + \text{HCl} + \text{SO}^3.$$

In Wasser löst es sich, wie schon aus seiner Bereitung sich ergibt, nur wenig auf. Die Lösung hat eine braunrothe Farbe. Von kohlensaurem Kalk wird sie in der Kälte nicht gefällt.

Im Wasserbade erhitzt giebt das Salz viel Wasser ab und wird schwarzbraun. Dieselbe Farbe nimmt es beim Kochen mit Wasser an. Dann stärker erhitzt, giebt es noch mehr Wasser mit schwefliger Säure. Der Rückstand an der Luft geglüht theilt Wasser viel schwefelsaures Kupferoxyd, Eisenoxydul und Natron mit, und läßt ein sehr schön rothes Eisenoxyd.

1) 1,003 bei 100° C. getrocknet liefen 0,817, verloren also 0,186 Wasser = 18,54 pC.

1,0 ebenso liefen 0,823, verloren also 0,177 Wasser.

1,0 ebenso liefen 0,82, verloren also 0,18 Wasser.

Ich habe versucht, das fester gebundene Wasser durch Erhitzen des Salzes mit chromsaurem Bleioxyd in einem Glasrohr zu bestimmen. Ich erhielt von 1,0 Th. 0,265, anstatt 0,243, wie es hätte sein sollen. Das Wasser reagirte sauer und enthielt Schwefelsäure. Es gelang mir nicht, dies zu verhindern. Auch Eintrocknen mit einer Lösung von neutralem chromsaurem Kali und Glühen gelang nicht, selbst nicht

mit einem Zusatze von gebrannter Talkerde. Ich muß daher den Wassergehalt aus dem Verluste berechnen.

2) 1,028 wurden mit Wasser übergossen, Chlorgas hindurchgeleitet, bis das Salz gelöst war und die Flüssigkeit stark danach roch, dann erhitzt und mit Chlorbaryum gefällt. Es wurden 1,218 BaO, SO^3 erhalten = 0,3348 SO^3 = 32,57 pC. :

1,0 ebenso gaben 1,19 BaO, SO^3 = 0,3271 SO^3 .

1,0 ebenso gaben 1,189 BaO, SO^3 = 0,3268 SO^3 .

0,7 ebenso gaben 0,833 BaO, SO^3 = 0,229 = 32,71 pC.

3) 1,018 wurden in Salzsäure gelöst, die schweflige Säure durch Erhitzen verjagt und darauf das Kupfer durch Schwefelwasserstoff gefällt. Das Schwefelkupfer ward geröstet, in Salpetersäure gelöst und durch caustisches Kali in der Hitze Kupferoxyd gefällt, welches geglüht 0,134 wog = 13,16 pC.

Das Filtrat vom Schwefelkupfer ward durch Erhitzen mit Salpetersäure oxydirt, und nun mit Ammoniak Eisenoxyd gefällt, welches geglüht 0,262 wog = 25,73 pC. Die Flüssigkeit ward dann zur Trockne verdampft und der Salmiak durch Erhitzen verflüchtigt. Das zurückbleibende Salz, welches Schwefelsäure enthielt, ward mit Chlorbaryum gefällt, filtrirt und der Ueberschuß von letzterem durch kohlensaures und ätzendes Ammoniak entfernt, abgedampft und geglüht, wo 0,108 NaCl erhalten wurden = 0,0574 NaO = 5,63 pC.

1,0 ebenso gaben 0,134 CuO und 0,258 Fe^2O^3 .

1,0 ebenso gaben 0,135 CuO und 0,263 Fe^2O^3 .

Das Filtrat von den beiden Proben vereinigt lieferte 0,199 NaCl = 0,1058 NaO = 5,29 pC.

Von den zwei letzten Proben, von Nr. 2 = 1,0 und 0,7 Salz, ward das Filtrat vereinigt, der Baryt mit Schwefelsäure entfernt und dann wie oben verfahren. Es wurden erhalten

0,2286 CuO = 13,44 pC., ferner 0,446 Fe²O³ = 26,2 pC. und 0,213 NaO, SO³ = 0,0932 NaO = 5,48 pC.

Aus diesen Versuchen berechne ich nun die folgende Zusammensetzung :

Atome		Gefunden									
1	Cu ² O	71,36	12,08	=	13,43	CuO	13,16	13,4	13,5	13,44	
2	FeO	72,00	12,19	}	=	27,09	Fe ² O ³	25,72	25,8	26,3	26,2
1	Fe ² O ³	80,00	13,55								
1	NaO	31,20	5,28				5,6	5,29	—	5,48	
6	SO ²	192,00	32,51				32,57	32,71	32,68	32,71	
16	HO	144,00	24,39								
		<hr/>									
		590,56	100,00.								
12	HO=108	=	18,28				18,54	18,00	17,7.		

1,0 wurden mit Salzsäure und Kochsalz beim Ausschluss der Luft gekocht und die entstandene Schwefelsäure mit Chlorbaryum gefällt. Erhalten 0,202 BaO, SO³ = 0,01377 Sauerstoff, was für 1 Atom des Salzes = 590,56 8,13 O ausmacht. 1,0 ebenso gaben 0,218 BaO, SO³ = 0,0149 O, für 590,56 also 8,79.

Das ist nun wohl so nahe 1 Atom Sauerstoff (8), wie sich bei der Schwierigkeit, den atmosphärischen Sauerstoff ganz auszuschließen, von diesem Versuche erwarten lässt. Die Formel wäre nun, wie schon im Anfange angegeben :

Cu²O, SO² + 2(FeO, SO²) + Fe²O³, 2SO² + NaO, SO³ + 16HO und das bei 100° C. getrocknete Salz behielte 4 Atome HO zurück.

Da ich keinen eigentlichen Beweis für die Gegenwart von Fe²O³ in diesem Salz beibringen kann, so könnte man den gefundenen Sauerstoff auch dem Cu²O zutheilen und 2 CuO und 4 FeO im Salze annehmen. Dann würde sich aber eine unwahrscheinliche Formel ergeben : 2 (CuO, SO²) + NaO, SO² + 4 FeO, 3 SO² + 16 HO. Auch hat die Auflösung von Eisenoxydhydrat in schwefliger Säure eine ähnliche Farbe, wie dieses Salz.

Cu^2O , SO^2 bildet mit CuOSO^2 und 2HO das schöne rothe, von Rammelsberg analysirte Doppelsalz. Dagegen ist FeOSO^2 grünlich, und das, freilich nur als Auflösung bekannte, CuOSO^2 schön grün. Auch entfärbt sich die Lösung des schwefligsauren Eisenoxyds schnell schon in der Kälte, und dieses Salz wird von schwefliger Säure entfärbt. Die Auflösung des CuO , SO^2 hält sich dagegen in der Kälte und setzt erst beim Erhitzen das rothe Doppelsalz ab. Danach möchte meine Annahme wohl die wahrscheinlichste sein.

Die Verbindung Fe^2O^3 , 2SO^2 hätte ihr Analogon in dem von Maus analysirten zweifach-schwefelsauren Eisenoxyd Fe^2O^3 , 2SO^3 *).

Dieses schwefligsaure Doppelsalz hielte also 4 Basen und wetteiferte an Zusammengesetztheit mit einem natürlichen Silicate.

Längere Zeit aufbewahrt erzeugt sich viel Schwefelsäure in dem Salze. Man muß es durch Auspressen zwischen Fließpapier trocknen und sogleich analysiren.

Ich habe die Auflöslichkeit desselben in Wasser bestimmt. Nachdem bei der Darstellung das Waschwasser mit Chlorbaryum und Salzsäure keinen Niederschlag mehr gab, nahm ich 100 CC. desselben, welches eine Farbe wie heller Portwein hatte, leitete Chlorgas hindurch und fällte dann mit Chlorbaryum. Ich erhielt $0,125 \text{ BaO}$, $\text{SO}^3 \equiv 0,0343 \text{ SO}^2$. Diese entsprechen $0,105$ Salz. Also erfordert 1 Salz etwa 1000 Wasser bei gewöhnlicher Temperatur.

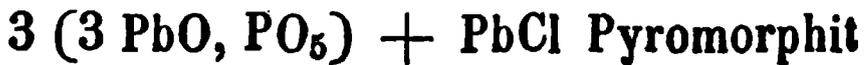
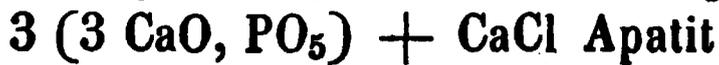
*) Gmelin's Handb. III, 231.

Ueber die künstliche Nachbildung einiger phosphorsäurehaltiger Mineralien;

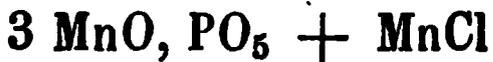
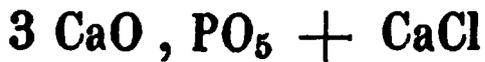
von *H. Sainte-Claire Deville* und *H. Caron* *).

Von natürlich vorkommenden Verbindungen von phosphorsaurem Salz mit Chlor- oder Fluormetall sind einerseits bekannt hexagonal krystallisirende, wie der Apatit $3(3 \text{ CaO}, \text{PO}_5) + \text{Ca} \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{Fl} \end{smallmatrix}$, andererseits eine monoklinometrisch krystallisirende von einfacherer Zusammensetzung, der Wagnerit $3 \text{ MgO}, \text{PO}_5 + \text{MgFl}$. Mehrere Verbindungen, deren Zusammensetzung theils der des Apatits, theils der des Wagnerits analog ist, sind nun von Deville und Caron künstlich dargestellt worden; theilweise auch solche, welche noch nicht in der Natur vorkommend gefunden wurden. Die Formeln dieser künstlich dargestellten Verbindungen und die mineralogischen Benennungen der in der Natur sich findenden sind:

Dem Apatit entsprechende Verbindungen :



Dem Wagnerit entsprechende Verbindungen :



In diesen Verbindungen kann der Chlorgehalt theilweise

*) Im Auszug aus *Compt. rend.* XLVII, 985.

oder selbst ganz durch Fluor ersetzt sein, ohne daß die Krystallform dadurch im Wesentlichen abgeändert wird.

Verbindungen von einer der des Apatits entsprechenden Zusammensetzung lassen sich nur darstellen mit solchen Oxyden, deren kohlen saure Salze rhombische Krystallform (die des Arragonits) haben; Verbindungen von einer der des Wagnerits entsprechenden Zusammensetzung hingegen nur mit solchen Oxyden, deren kohlen saure Salze rhomboëdrisch (wie Kalkspath) krystallisiren. Alle Versuche, eine Apatit-artige Verbindung mit einem Oxyd der letzteren Art oder eine Wagnerit-artige mit einem Oxyd der ersteren Art darzustellen, waren fruchtlos. Nur der Kalk kann, dem Dimorphismus seines kohlen sauren Salzes entsprechend, die eine wie die andere Art von Verbindung bilden.

Die Darstellung dieser Verbindungen *) beruht darauf, daß die phosphorsauren Salze bei Rothglühhitze in den Chlormetallen löslich sind und sich mit ihnen verbinden. Wird phosphorsaurer Kalk aus Knochen zur Umwandlung des ihn begleitenden kohlen sauren Kalks mit Chlorammonium gemengt und dann noch mit einem Ueberschuß von Chlor- und Fluorcalcium versetzt zum Hellrothglühen erhitzt, so erhält man eine anscheinend homogene geschmolzene Masse, in welcher der Apatit bei dem Abkühlen krystallisirt. Die Schmelzung ist in aus Gaskohle angefertigten Gefäßen vorzunehmen, da irdene Tiegel durch die phosphorsauren Salze sehr stark angegriffen werden.

Der phosphorsaure Kalk kann durch ein anderes der oben genannten phosphorsauren Salze ersetzt werden, wel-

*) Deville und Caron erinnern selbst daran, daß einzelne solche Verbindungen, namentlich der Apatit, schon früher künstlich dargestellt wurden. Vgl. die Versuche von Daubrée LXXX, 222, von Manrofs LXXXII, 353, von Forchhammer XC, 77 und 322, von Briegleb XCVII, 98 dieser Annalen. D. R.

ches man bereitet durch Glühen von 1 Aeq. käuflichem phosphorsaurem Ammoniak mit 3 Aeq. des Oxyds oder des salpetersauren Salzes des Oxyds, dessen Verbindung dargestellt werden soll. Das phosphorsaure Salz wird mit dem entsprechenden Chlormetall gemengt erhitzt, und nach dem Erkalten das überschüssige Chlormetall einfach durch Auswaschen entfernt. Der sogenannte Eisen-Apatit wurde durch Behandeln von phosphorsaurem Eisen mit Manganchlorür in der angegebenen Weise dargestellt; es bildeten sich Krystalle, welche manchmal mehr als 1 Centimeter Länge hatten.

Die genaue Bestimmung der Form der Wagnerit-artigen Verbindungen ist manchmal erschwert durch die starke Streifung der Flächen, und die Analyse der fluorhaltigen Verbindungen dadurch, daß das Fluor durch die phosphorsauren Salze mit großer Hartnäckigkeit zurückgehalten wird.

Die Apatit- und die Wagnerit-artigen Verbindungen sind in dem Dampf der Chlormetalle, welche in ihre Verbindung eingehen, bei verhältnißmäßig nicht hoher Temperatur flüchtig. So liefs sich Wagnerit in Chlormagnesiumdampf sublimiren; ebenso Apatit in Chlorcalciumdampf.

Ueber Solanin.

(Briefliche Mittheilung von Prof. Zwenger in Marburg.)

Das Solanin ist bekanntlich nur eine schwache Basis und steht in dieser Beziehung dem Narcotin ziemlich nahe. Beide reagiren nicht oder kaum alkalisch und geben mit Säuren Salze von leicht zersetzbarer Natur. Dieses veranlafte mich, zu versuchen, und zwar gemeinschaftlich mit

weinem Assistenten Herrn Kind, ob nicht das Solanin, ähnlich wie das Narcotin, gespalten werden könnte, und es wird Sie vielleicht interessiren, zu erfahren, dafs die Untersuchung, die wir in dieser Richtung anstellten, sehr bald zu einem auffallenden Resultate führte. Kocht man nämlich Solanin mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure einige Zeit hindurch, so tritt bald ein Punkt ein, wo die klare Lösung sich trübt; es scheiden sich Krystalle aus, die beim Erkalten sich vermehren. Mitunter bildet sich auch ein harzartiger Absatz, der aber beim Uebergießen mit Wasser vollkommen krystallinisch erstarrt. Dieser krystallinische Niederschlag enthält die angewandte Säure in Verbindung mit einem neuen und starken Alkaloid, das wir *Solanidin* nennen werden. Die Salze dieses Alkaloids sind in Wasser und überschüssiger Säure nur wenig löslich, und dieses ist der Grund, warum dieselben sich, nachdem sie sich gebildet haben, größtentheils aus der sauren Flüssigkeit ausscheiden. Durch Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol erhält man diese Salze in wohl ausgebildeten Krystallen leicht rein. Die weingeistigen Lösungen geben mit Ammoniak versetzt einen gelatinösen Niederschlag von reinem Solanidin. In Wasser ist dieses Alkaloid kaum löslich, in Alkohol und Aether löst es sich dagegen leicht auf und läßt sich daraus krystallisirt erhalten. Es reagirt stark alkalisch, schmeckt bitter, neutralisirt die Säuren vollständig, giebt mit Platinchlorid ein krystallisirbares Doppelsalz und ist beim vorsichtigen Erhitzen beinahe ohne Zersetzung in schönen Krystallen sublimirbar. Mit Schwefelsäure im Ueberschuß zusammengebracht hat es die Eigenschaft, nach längerem Stehen die Flüssigkeit intensiv roth zu färben, eine Eigenschaft, die es möglich macht, die geringste Spur von Solanidin zu entdecken. Schon früher hatte man beobachtet, dafs die Schwefelsäure das Solanin unter gewissen Umständen roth zu färben

die Fähigkeit besitze; diese Erscheinung ist aber dem Solanin als solchem nicht eigen, sondern das vorher gebildete Solanidin veranlasst diese Reaction. — Das andere Product, was bei dieser Spaltung frei wird, ist merkwürdiger Weise Traubenzucker. Nimmt man nämlich Solanin und zersetzt es durch Kochen mit überschüssiger Schwefelsäure und filtrirt nach dem Erkalten das gebildete schwefelsaure Solanidin ab, so erhält man eine Lösung, die das Kupferoxydkali außerordentlich leicht reducirt. Die Lösung, die neben Schwefelsäure und Traubenzucker auch noch schwefelsaures Solanidin aufgelöst enthält, wird mit überschüssigem kohlensaurem Baryt so lange behandelt, bis die freie Schwefelsäure gebunden und das schwefelsaure Solanidin zersetzt ist. Im Filtrat befindet sich der Traubenzucker und eine geringe Quantität von freiem Solanidin, das der Lösung einen bitteren Geschmack verleiht. Durch wiederholtes Eindampfen auf dem Wasserbade zur Trockniss und Auflösen des Rückstandes in kaltem Wasser kann das Solanidin ziemlich vollständig entfernt werden. Aus der so gereinigten, zur Syrupdicke eingedampften Flüssigkeit schieden sich dann nach längerem Stehen Krystalle aus, die nach und nach die ganze Flüssigkeit erfüllten, so zwar, daß dieselbe langsam zu einem krystallinischen Brei erstarrte. Diese Krystalle, rein dargestellt, besaßen die bekannten Eigenschaften des Traubenzuckers; sie schmolzen bei 100° C., schmeckten süß, reducirten Kupferoxydkali mit Leichtigkeit, und gaben, mit Hefe versetzt, unter Entwicklung von Kohlensäure, Weingeist.

Bei der Spaltung, die das Solanin durch Säuren erfährt, treten außer Solanidin und Traubenzucker keine anderen Producte auf. Das Solanin ist demnach ein mit Solanidin gepaartes Kohlenhydrat, mit einem Wort ein sogenanntes Glucosid, und zwar das erste Alkaloid, das diesen Character

trägt, obgleich es voraus zu sehen ist, daß es nicht lange das einzige bleiben wird.

Ich hoffe, mit Nächstem Ihnen die analytischen Resultate unserer Untersuchung zuschicken zu können.

Ueber Verbindungen von Kohlenwasserstoffen mit Pikrinsäure; nach J. Fritzsche *).

Nach Fritzsche kann die Pikrinsäure mit Kohlenwasserstoffen bestimmte Verbindungen eingehen.

Benzol-Verbindung. — Reines Benzol löst bei gewöhnlicher Temperatur 8 bis 10 pC., beim Erwärmen weit mehr Pikrinsäure; eine in der Siedehitze gesättigte Lösung giebt bei dem Erkalten eine reichliche Krystallisation der Verbindung. Diese bildet glänzende hellgelbe Krystalle (nach Socoloff's Bestimmung rhombische Combinationen mit den vorherrschenden Flächen $\infty P . \check{P}\infty$), welche in der Mutterlauge oder in einer mit Benzoldampf gesättigten Atmosphäre durchsichtig bleiben, an der Luft aber sofort Benzol verlieren, indem auf der Oberfläche der Krystalle weißgelbe Flecken entstehen, welche allmähig tiefer eindringen, bis zuletzt nur ein durch gelinden Druck zerfallendes Aggregat kleiner Krystalle von Pikrinsäure zurückbleibt. Die Krystalle hinterließen bei der Zersetzung in gelinder Wärme 72,72 bis 73,76 pC. Pikrinsäure; nach der Formel $C_{12}H_3(NO_4)_3O_2 + C_{12}H_6$ berechnen sich 74,59 pC. Pikrinsäure und 25,41 pC. Benzol.

*) Im Ausz. aus Petersb. Acad. Bull. XVI, 150 (1857; wir tragen einen Auszug aus dieser Abhandlung bei Gelegenheit der folgenden neueren Untersuchung Fritzsche's hier nach). D. R.

Die Verbindung schmilzt zwischen 85 und 90° C. zu klarer hellgelber Flüssigkeit; sie löst sich ohne Zersetzung in Alkohol und in Aether, kann jedoch aus diesen Lösungen nicht umkrystallisirt werden; Wasser zersetzt sie unter Abscheidung von Benzol.

Naphtalin-Verbindung. — Diese wird sehr leicht erhalten durch Auflösen von Naphtalin und Pikrinsäure in heissem Alkohol und Erkaltenlassen. Sie krystallisirt in goldgelben Nadeln, und kann mit einer kleinen Menge Alkohol abgespült und nach gelindem Pressen zwischen Fließpapier an der Luft getrocknet werden. Auch bei der Mischung kalt gesättigter alkoholischer Lösungen von Naphtalin und Pikrinsäure scheidet sich diese Verbindung, nur in viel feineren Nadeln als aus der heißen Lösung, ab. Zur Darstellung der Verbindung kann man sich auch des Benzols als Lösungsmittels bedienen. Die Verbindung ergab 64,40 pC. Pikrinsäure (sie wurde mit verdünntem Aetzammoniak übergossen, bis zum Schmelzen des ausgeschiedenen Naphtalins erhitzt, nach dem Erkalten die Lösung von dem erstarrten Naphtalin abfiltrirt, zur Trockne gebracht und das rückständige pikrinsaure Ammoniak bestimmt); nach der Formel $C_{12}H_8(NO_4)_3O_2 + C_{20}H_8$ berechnen sich 64,15 pC. Pikrinsäure und 35,85 pC. Naphtalin. Die Verbindung schmilzt bei 149° C. zu klarer tief-orangegelber Flüssigkeit unter Verflüchtigung von nur wenig Naphtalin; sie löst sich unverändert in Alkohol, Aether und Benzol und scheidet sich ebenso bei dem Verdunsten der Lösungsmittel wieder ab. Sie wird durch Wasser in der Kälte nur oberflächlich, bei dem Kochen unter Verflüchtigung von Naphtalin langsam zersetzt; etwas Naphtalin löst sich dabei in der Pikrinsäurelösung, und aus der kochend filtrirten Flüssigkeit setzen sich bei dem Erkalten feine mikroskopische Nadeln der Verbindung von Naphtalin mit Pikrinsäure ab.

Verbindung des Kohlenwasserstoffs $C_{28}H_{10}$. — Fritzsche hat noch Verbindungen der Pikrinsäure mit einigen anderen Kohlenwasserstoffen dargestellt, die in dem bei der Destillation des Steinkohlentheeres zuletzt übergehenden schweren Oele und speciell in der aus diesem Oele bei niederer Temperatur sich ausscheidenden festen Masse enthalten sind. Namentlich hat er genauere Angaben über eine solche Verbindung gemacht, welche nach dem Auflösen eines in dieser Masse enthaltenen Kohlenwasserstoffs mit überschüssiger Pikrinsäure in kochendem Benzol (nicht aber bei Anwendung von Alkohol oder Aether als Lösungsmittel) bei dem Abkühlen der Lösung in tief-rubinrothen Krystallen von etwa 2 Linien Länge und etwa $\frac{1}{4}$ Linie Durchmesser erhalten wurde. Diese Krystalle, welche nach Kokscharoff rechtwinkelige, wahrscheinlich quadratische Prismen mit gerader Endfläche sind, ergaben, als die Menge des bei Behandlung mit Ammoniak sich ausscheidenden Kohlenwasserstoffs und aus der Menge des sich bildenden pikrinsauren Ammoniaks der Gehalt an Pikrinsäure bestimmt wurde, 44,0 u. 43,5 pC. Kohlenstoff und 56,0 u. 56,5 pC. Pikrinsäure; nach der Formel $C_{12}H_3(NO_4)_3O_2 + C_{28}H_{10}$ berechnen sich 43,74 pC. Kohlenwasserstoff und 56,26 pC. Pikrinsäure; sie ergaben ferner 58,94 u. 58,95 pC. Kohlenstoff und 3,04 u. 3,14 pC. Wasserstoff, während die angeführte Formel 58,97 pC. Kohlenstoff und 3,19 pC. Wasserstoff verlangt. (Der aus der Verbindung ausgeschiedene, durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigte Kohlenwasserstoff ergab in zwei Analysen 94,16 pC. Kohlenstoff und 5,74 pC. Wasserstoff; nach der Formel $C_{28}H_{10}$ berechnen sich 94,38 pC. Kohlenstoff und 5,62 pC. Wasserstoff.) Die Verbindung schmilzt bei etwa 170° (der Kohlenwasserstoff für sich erst bei 210° , die Pikrinsäure bei 120 bis 125°); sie wird durch Alkohol, Aether und Wasser unter vorzugsweiser oder alleiniger Auflösung der Pikrinsäure zersetzt. Fritzsche hebt

noch hervor, daß der in dieser Verbindung enthaltene Kohlenwasserstoff von dem ihm sonst ähnlichen *Pyren* Laurent's durch die Zusammensetzung und hauptsächlich durch den viel höheren Schmelzpunkt des ersteren verschieden ist; ferner, daß die Formel dieses Kohlenwasserstoffs ($C_{28}H_{10}$) eben so um C_8H_2 von der des Naphtalins ($C_{20}H_8$) differirt, wie die letztere von der des Benzols ($C_{12}H_6$), und daß die Formeln dieser drei Kohlenwasserstoffe durch $C_4H_4 + 3 C_8H_2$, $C_4H_4 + 2 C_8H_2$ und $C_4H_4 + C_8H_2$ ausdrückbar sind.

Ueber einen Kohlenwasserstoff aus Holztheer und
 seine Verbindung mit Pikrinsäure;
 nach *Demselben* *).

Fritzsche hat den festen Kohlenwasserstoff untersucht, welchen Knaufs in einer Holztheer auf verschiedene Producte verarbeitenden Fabrik zu Archangel dargestellt hatte **).

Dieser Kohlenwasserstoff ist besonders in dem Holztheer von mittlerer Dickflüssigkeit enthalten, welcher 8 bis 10 pC. an demselben liefert. Er ist im reinen Zustande eine farblose Substanz, welche aus verschiedenen Lösungsmitteln in dünnen Blättern bis zu einigen Linien Breite und Länge krystallisirt erhalten werden kann. Er ist unlöslich in Wasser, schwerlöslich in kaltem Alkohol, leichter löslich in kochendem Alkohol, aus welchem er umkrystallisirt werden kann. Obgleich die siedend gesättigte alkoholische Lösung bei dem

*) Im Ausz. aus Petersb. Acad. Bull. XVII, 68.

***) Vgl. Fehling's Mittheilung in diesen Annalen CVI, 388. D. R.

Erkalten durch Ausscheidung von Blättern fast vollständig erstarrt, ist doch die Menge des Gelösten nicht sehr beträchtlich; 1 Theil des Kohlenwasserstoffs bedurfte zur vollständigen Lösung 40 Theile 75 procentigen Alkohols bei anhaltendem Kochen, wobei das Ueberdestillirte zurückgegossen wurde. Von kaltem 75 procentigem Alkohol sind 800 Theile zur Lösung von 1 Theil des Kohlenwasserstoffs erforderlich. In Aether löst sich der Kohlenwasserstoff viel leichter als in Alkohol, und eben so in Benzol; aus beiden Lösungsmitteln kann man ihn in durchsichtigen einzelnen Blättern krystallisirt erhalten. Der Schmelzpunkt liegt bei 95° C., der Siedepunkt über dem des Quecksilbers; doch geht schon bei dem Kochen des Kohlenwasserstoffs mit Wasser eine kleine Menge des ersteren mit den Wasserdämpfen über. Bei einer Destillation des Kohlenwasserstoffs über freiem Feuer ging fast die ganze Menge desselben unverändert über.

Concentrirte Salpetersäure greift den Kohlenwasserstoff beim Kochen stark an und wandelt ihn in eine braungelbe harzartige Masse um; durch Kochen mit Salzsäure und chloresaurem Kali wird er zu einer gelben zähen harzartigen Masse. Concentrirte Schwefelsäure färbt sich mit ihm erwärmt ein wenig; bis zum Schmelzen desselben mit ihm erhitzt löst sie ihn aber in großer Menge, ohne ihn beim Erkalten wieder abzuscheiden, und diese Lösung wird durch eine geringe Menge Wasser unter Ausscheidung ölartiger Tropfen milchig, klärt sich aber durch Zusatz von mehr Wasser wieder vollkommen.

Die Verbindung dieses Kohlenwasserstoffs mit Pikrinsäure erhält man sehr leicht durch Lösen beider Substanzen in heißem starkem Alkohol und Erkaltenlassen der Lösung, wo die Verbindung sich in orangegelben Nadeln ausscheidet. Die Pikrinsäure muß im Ueberschuß genommen werden (auf 1 Theil Kohlenwasserstoff 3 Theile Pikrinsäure bei Anwendung von

75procentigem Alkohol), damit eine von Kohlenwasserstoffkrystallen freie Krystallisation der Verbindung erhalten werde. Die Verbindung wird beim Waschen mit Alkohol zersetzt und muß deshalb durch Pressen zwischen Fließpapier von der Mutterlauge befreit werden. Sie bildet feine wollige orangegelbe Nadeln, welche in ammoniakfreier Luft unverändert ihre Durchsichtigkeit behalten, beim Erwärmen zu einer orangerothen, bei 125° erstarrenden Flüssigkeit schmelzen. Sie ergab, so wie die S. 249 besprochene Verbindung analysirt, 48,62 pC. Pikrinsäure und 51,38 pC. Kohlenwasserstoff, ferner 62,46 pC. Kohlenstoff und 4,54 pC. Wasserstoff. Nach der Formel $C_{12}H_3(NO_4)_3O_2 + C_{38}H_{18}$ berechnen sich 48,21 pC. Pikrinsäure und 51,79 pC. Kohlenwasserstoff, ferner 63,16 pC. Kohlenstoff und 4,42 pC. Wasserstoff.

Der aus Alkohol krystallisirte Kohlenwasserstoff ergab 91,80 bis 92,58 pC. Kohlenstoff und 7,51 bis 7,69 pC. Wasserstoff; nach der Formel $C_{38}H_{18}$ berechnen sich 92,68 pC. Kohlenstoff und 7,32 pC. Wasserstoff.

Zur Darstellung der Pikrinsäureverbindung kann an der Stelle des Alkohols auch Aether als Lösungsmittel genommen werden, und die Verbindung wird dann mit gleichen Eigenschaften, wie aus Alkohol krystallisirt, erhalten. Aus einer Lösung der Pikrinsäure und des Kohlenwasserstoffs in Benzol krystallisirt aber die Verbindung mit 1 Aeq. Benzol vereinigt, welches nach Fritzsche's Ansicht hier die Rolle des Krystallwassers spielt. Diese benzolhaltigen Krystalle werden an der Luft bald undurchsichtig und verlieren in kurzer Zeit ihren ganzen Benzolgehalt; letzterer wurde = 13,9 bis 14,5 pC. gefunden und berechnet sich zu 14,10 pC.



Bereitung von reinem Platinmohr;
nach C. Brunner d. ä. *).

Oxalsaures Eisenoxydul wird durch Erhitzen unter Umrühren zu Eisenoxyd umgewandelt, dieses bei einer die Glühhitze kaum erreichenden Temperatur mittelst trockenen Wasserstoffgases reducirt, das im Gasstrom erkaltete (manchmal pyrophorische) Eisen in Wasser geschüttet und darin durch gelindes Reiben zerdrückt. Das mit Wasser angerührte metallische Eisen wird nun einer verdünnten, etwas überschüssige Salzsäure enthaltenden Platinchloridlösung portionenweise zugesetzt, bis diese nach dem Schütteln und einigem Stehen gänzlich entfärbt erscheint. Das ausgefällte Platin wird nach Abgießen der Flüssigkeit durch wiederholtes Auskochen mit concentrirter Salpetersäure von Eisen befreit und zuletzt die anhängende Salpetersäure durch eine schwache Kalilösung entfernt. Der so dargestellte Platinmohr ist ein amorphes schwarzes Pulver, das in einer Achatschale gerieben eisenartigen Glanz annimmt; auf 200° erhitzt erglüht er plötzlich und wird er unter Verdoppelung seines Volums dem Platinschwamme ähnlich; mit einem Tropfen Alkohol befeuchtet geräth er nach 1 bis 2 Secunden ins Glühen und zeigt er dieselbe Umwandlung.

*) Aus den Berner Mittheilungen in Dingler's polytechn. Journal CL, 376.

Ueber die Einwirkung von Jod - Aetherarten auf
einige Cyanverbindungen;
nach *Schlagdenhauffen*.

Bei langsamem Verdunsten einer alkoholischen Lösung von Cyanquecksilber und Jodäthyl bilden sich nach *Schlagdenhauffen**) rothe Krystalle in geringer Menge. Vollständigere Zersetzung dieser beiden Substanzen tritt ein bei dem Erhitzen derselben in alkoholischer Lösung in zugeschmolzener Röhre auf 120°; die Flüssigkeit färbt sich bald gelb und scheidet gelbe, dann sich röthende Krystalle von Jodquecksilber ab; die nach dem Erkalten von dem ausgeschiedenen Jodquecksilber getrennte alkoholische Flüssigkeit enthält Cyanäthyl. — Jodmethyl und Jodamyl bewirken unter denselben Umständen gleichfalls die Zersetzung des Cyanquecksilbers.

Wird trockenes Cyankalium mit Alkohol und Jodäthyl in einer zugeschmolzenen Röhre auf 100° erhitzt, so tritt, wie *Schlagdenhauffen* weiter mittheilt**), bald Einwirkung ein und es bilden sich Jodkalium und Cyanäthyl. Jodmethyl zersetzt sich mit Cyankalium unter denselben

*) Compt. rend. XLVII, 740.

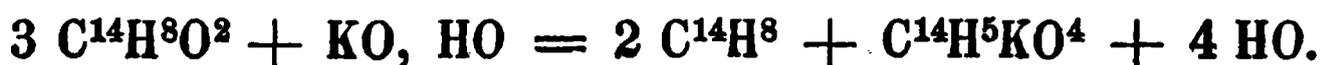
**) Compt. rend. XLVIII, 228. Williamson hatte schon 1853 (Phil. Mag. [4] VI, 205) mitgetheilt, daß Cyanäthyl durch längeres Erhitzen einer Lösung von Jodäthyl in dem vierfachen Volum Weingeist mit etwas mehr als einer äquivalenten Menge gepulverten Cyankaliums, so daß das Verdampfende stets condensirt wird und zurückfließt, dargestellt werden kann, und daß die Darstellung von Cyanamyl in derselben Weise, unter Anwendung von Chloramyl an der Stelle von Jodamyl, zweckmäßig vorgenommen werden kann.

Umständen in entsprechender Weise, Jodamyl bei etwas höherer Temperatur (140°) gleichfalls. Wie das Cyankalium verhält sich auch das Cyanbaryum gegen die Jod-Aetherarten. Cyanzink zeigte bei 6 stündigem Erhitzen mit Jodäthyl auf 140 bis 160° keine Zersetzung; Cyansilber giebt hingegen bei 160° und Cyanblei bei 180° mit Jodäthyl Jodmetall und Cyanäthyl.

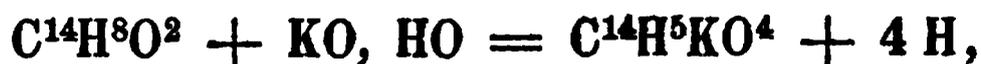
Ueber die Zersetzung des Benzalkohols durch Kali;

von C. Kraut.

In meine Abhandlung über Peruvin und Cinnamin (diese Annalen CVII, 208) hat sich ein Fehler eingeschlichen, auf den ich erst jetzt durch A. Wurtz' Bemerkung (Ann. chim. phys. [3] LIV, 422) aufmerksam werde. Die Gleichung Seite 210 unten muß heißen :



Da Cannizzaro nachgewiesen hat, daß sich der Benzalkohol so zersetzt und ich für den Cuminalkohol das analoge Verhalten beobachtete, so dürfte die Vermuthung von Wurtz, daß dabei die Bildung eines Kohlenwasserstoffs $\text{C}^{14}\text{H}^{10}$ stattfinde, unbegründet sein. Eine Wasserstoffentwicklung kann allerdings vorkommen, wenn 1 Atom Benzalkohol durch Einwirkung von 1 Atom Kalihydrat in benzoësaures Kali übergeht :



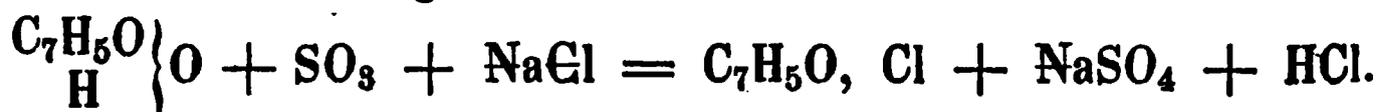
aber sie ist unabhängig von der Bildung des Toluols.

Ueber eine neue Bildungsweise des Chlorbenzoyls ; von *Beketoff* *).

Die von Cahours entdeckte Einwirkung des Phosphorsuperchlorids auf die einbasischen organischen Säuren hat ein Mittel abgegeben, selbst für die sauerstoffhaltigen Radicale leicht vom Typus Wasser zum Typus Chlorwasserstoff überzugehen.

Ich versuchte die Chlorverbindungen der Säureradiale in der Art darzustellen, dafs an der Stelle des Phosphorsuperchlorids ein gewöhnliches Chlormetall, Chlornatrium z. B., Anwendung finde; da aber in diesem Falle das Chlor nicht leicht gegen Sauerstoff umgewechselt wird, mußte noch eine weitere Verwandtschaft zu Hülfe gezogen werden, die der wasserfreien Schwefelsäure zu Natron z. B.

Läfst man auf Benzoësäure ein Gemenge von Chlornatrium und wasserfreiem saurem schwefelsaurem Kali oder Natron ($\text{NaSO}_4 + \text{SO}_3$) bei etwa 200° einwirken, so werden Chlorwasserstoff und Chlorbenzoyl frei, welches letztere indessen grosentheils in der grosen Menge von rückständiger fester Substanz absorbirt bleibt und mittelst Aether aus ihr ausgezogen werden kann. Der Vorgang läfst sich erklären nach der Gleichung :



Das mit der wasserfreien Schwefelsäure verbundene schwefelsaure Kali oder Natron dient nur dazu, die Einwirkung der Schwefelsäure auf die Benzoësäure und die Bildung von Benzoëschwefelsäure zu verhindern.

Essigsäure entzieht sich bei gleicher Behandlung wegen ihrer gröfseren Flüchtigkeit der Einwirkung.

*) Bulletin de la société chimique de Paris; Séance du 11. Janvier 1859. (H = 1; C = 12; O = 16; S = 32.)

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

CIX. Bandes drittes Heft.

Untersuchungen aus dem akademischen Laboratorium
in Marburg.

I. Ueber die chemische Constitution der Milchsäure;
von *H. Kolbe*.

Nachdem Perkin und Duppa durch ihre unlängst veröffentlichte Arbeit *) über die Einwirkung von Ammoniak auf Bromessigsäure die von vielen Chemikern längst gehegte Vermuthung bestätigt haben, dafs das Glycocoll zur Essigsäure in gleicher Beziehung stehe, wie die Amidobenzoësäure : $\text{HO} \cdot \left(\text{C}_{12} \begin{matrix} \text{H}_4 \\ \text{H}_2\text{N} \end{matrix} \right) \text{C}_2\text{O}_2, \text{O}$ zur Benzoësäure : $\text{HO} \cdot (\text{C}_{12}\text{H}_5)\text{C}_2\text{O}_2, \text{O}$, und dafs also das Glycocoll nichts Anderes als Amidoessigsäure : $\text{HO} \cdot \left(\text{C}_2 \begin{matrix} \text{H}_2 \\ \text{H}_2\text{N} \end{matrix} \right) \text{C}_2\text{O}_2, \text{O}$ sei, ist selbstverständlich, wie auch schon Cahours ausgesprochen hat, das Alanin als Amidopropionsäure : $\text{HO} \cdot \left(\text{C}_4 \begin{matrix} \text{H}_4 \\ \text{H}_2\text{N} \end{matrix} \right) \text{C}_2\text{O}_2, \text{O}$ und das Leucin als Amidocaprionsäure : $\text{HO} \cdot \left(\text{C}_{10} \begin{matrix} \text{H}_{10} \\ \text{H}_2\text{N} \end{matrix} \right) \text{C}_2\text{O}_2, \text{O}$ anzusprechen.

*) Diese Annalen CVIII, 106.

Die genannten Amidosäuren stimmen bekanntlich, wie in verschiedenen anderen Punkten, so namentlich auch darin überein, daß sie durch Behandlung ihrer wässerigen (nicht alkoholischen) Lösungen mit salpetriger Säure eine neue Reihe stickstofffreier Säuren liefern, die unter sich in ganz ähnlicher Beziehung stehen, wie die betreffenden Amidosäuren, und sich von diesen dadurch unterscheiden, daß sie an der Stelle des durch die salpetrige Säure zerstörten Amids ein Atom Wasserstoff und zwei Atome Sauerstoff, also die Elemente von Wasserstoffsperoxyd enthalten.

Diese und ähnliche Betrachtungen leiten zu der naheliegenden Vermuthung, daß die Glycolsäure, die Milchsäure und die Leucinsäure gleiche chemische Constitution haben, wie die Oxybenzoësäure von Gerland, und daß sie zur Essigsäure, Propionsäure und Capronsäure in dem nämlichen Verhältnisse stehen, wie jene Oxybenzoësäure zur Benzoësäure.

Nicht durch diese Beziehungen allein, sondern auch durch sorgfältige und genaue Erwägung des gesammten chemischen Verhaltens der Oxybenzoësäure, Glycolsäure, Milchsäure und Leucinsäure habe ich die Gewifsheit erlangt, daß sie einfache Substitutionsproducte der primären Säuren : Benzoësäure, Essigsäure, Propionsäure, Capronsäure sind, und zwar aus diesen ganz einfach durch Substitution von ein Atom Wasserstoff im Radical durch ein Atom Wasserstoffsperoxyd hervorgehen. Die Glycolsäure ist demnach als Oxyessigsäure :

$\text{HO} \cdot \left(\text{C}_2 \left\{ \begin{array}{l} \text{H}_2 \\ \text{HO}_2 \end{array} \right\} \right) \text{C}_2\text{O}_2, \text{O}$, die Milchsäure als Oxypropionsäure :

$\text{HO} \cdot \left(\text{C}_4 \left\{ \begin{array}{l} \text{H}_4 \\ \text{HO}_2 \end{array} \right\} \right) \text{C}_2\text{O}_2, \text{O}$, die Leucinsäure als Oxycapronsäure :

$\text{HO} \cdot \left(\text{C}_{10} \left\{ \begin{array}{l} \text{H}_{10} \\ \text{HO}_2 \end{array} \right\} \right) \text{C}_2\text{O}_2, \text{O}$, und endlich die Oxybenzoësäure nach

der rationellen Formel : $\text{HO} \cdot \left(\text{C}_{12} \left\{ \begin{array}{l} \text{H}_4 \\ \text{HO}_2 \end{array} \right\} \right) \text{C}_2\text{O}_2, \text{O}$ zusammengesetzt zu betrachten.

Folgende Zusammenstellung der rationellen Formeln jener primären, und der abgeleiteten amidirten und Oxy-Säuren wird am besten ihre Beziehungen und obige Anschauung verdeutlichen :

$\text{HO} \cdot (\text{C}_2\text{H}_3)\text{C}_2\text{O}_2, \text{O}$	$\text{HO} \cdot \left(\text{C}_2 \left\{ \begin{array}{l} \text{H}_2 \\ \text{H}_2\text{N} \end{array} \right\} \right) \text{C}_2\text{O}_2, \text{O}$	$\text{HO} \cdot \left(\text{C}_2 \left\{ \begin{array}{l} \text{H}_2 \\ \text{HO}_2 \end{array} \right\} \right) \text{C}_2\text{O}_2, \text{O}$
Essigsäure	Amidoessigsäure (Glycocoll)	Oxyessigsäure (Glycolsäure)
$\text{HO} \cdot (\text{C}_4\text{H}_5)\text{C}_2\text{O}_2, \text{O}$	$\text{HO} \cdot \left(\text{C}_4 \left\{ \begin{array}{l} \text{H}_4 \\ \text{H}_2\text{N} \end{array} \right\} \right) \text{C}_2\text{O}_2, \text{O}$	$\text{HO} \cdot \left(\text{C}_4 \left\{ \begin{array}{l} \text{H}_4 \\ \text{HO}_2 \end{array} \right\} \right) \text{C}_2\text{O}_2, \text{O}$
Propionsäure	Amidopropionsäure (Alanin)	Oxypropionsäure (Milchsäure)
$\text{HO} \cdot (\text{C}_{10}\text{H}_{11})\text{C}_2\text{O}_2, \text{O}$	$\text{HO} \cdot \left(\text{C}_{10} \left\{ \begin{array}{l} \text{H}_{10} \\ \text{H}_2\text{N} \end{array} \right\} \right) \text{C}_2\text{O}_2, \text{O}$	$\text{HO} \cdot \left(\text{C}_{10} \left\{ \begin{array}{l} \text{H}_{10} \\ \text{HO}_2 \end{array} \right\} \right) \text{C}_2\text{O}_2, \text{O}$
Capronsäure	Amidocapronsäure (Leucin)	Oxycapronsäure (Leucinsäure)
$\text{HO} \cdot (\text{C}_{12}\text{H}_5)\text{C}_2\text{O}_2, \text{O}$	$\text{HO} \cdot \left(\text{C}_{12} \left\{ \begin{array}{l} \text{H}_4 \\ \text{H}_2\text{N} \end{array} \right\} \right) \text{C}_2\text{O}_2, \text{O}$	$\text{HO} \cdot \left(\text{C}_{12} \left\{ \begin{array}{l} \text{H}_4 \\ \text{HO}_2 \end{array} \right\} \right) \text{C}_2\text{O}_2, \text{O}$
Benzoësäure	Amidobenzoësäure	Oxybenzoësäure.

Die Annahme, dass Wasserstoffsperoxyd die Rolle eines einfachen Elementes spiele, und in einem organischen Radical den Wasserstoff substituiren soll, erscheint im ersten Augenblick so paradox und unwahrscheinlich, dass ich auf lebhaften Widerspruch gefasst bin. Ich selbst habe diese Vorstellung anfangs, als sie zuerst sich mir aufdrängte, als unzulässig wieder fallen lassen, und habe mich erst nach vielfacher reiflicher Ueberlegung überzeugen können, dass sie Anspruch auf Gültigkeit macht.

Es ist schon mehrfach in der neueren Geschichte der Chemie vorgekommen, dass Ansichten, die anfangs nicht minder paradox und ungewöhnlich erschienen, als obige (z. B. die Substitution des Wasserstoffs in organischen Radicalen durch Chlor und gar durch Untersalpetersäure), nachher allgemeine Anerkennung erhalten haben, und so glaube ich auch, dass jene Hypothese über die Constitution der Oxy-

säuren künftig wohl weniger Widerspruch finden wird, als sie im Augenblicke zu gewärtigen hat.

Was die allgemeinere Frage betrifft, ob überhaupt die Glycolsäure und Milchsäure Abkömmlinge der Essigsäure und Propionsäure sind, so gehören zur endgültigen Entscheidung derselben zwei wesentliche Erfordernisse: man müßte nämlich jene *direct* aus letzteren hervorbringen, und andererseits sie rückwärts wieder in diese verwandeln können. Ich bin eben mit dahingehenden Versuchen beschäftigt, und habe bereits durch Electrolyse der mit Schwefelsäure angesäuerten Essigsäure eine Säure erhalten, die ich glaube als Oxyessigsäure ansprechen zu dürfen.

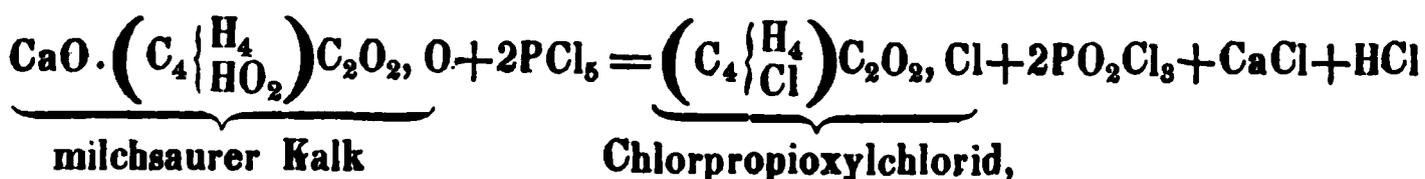
Die Rückbildung der Propionsäure aus Milchsäure gelingt, wie Dr. Ulrich gefunden hat (s. die folgende Abhandlung), leicht und so vollständig, daß die Milchsäure vielleicht das geeignetste Material abgibt zur Darstellung größerer Mengen chemisch-reiner Propionsäure. Ohne Zweifel werden auf ähnliche Weise auch die Oxyessigsäure und Oxycapronsäure sich zu Essigsäure und Capronsäure reduciren lassen.

Mit obiger Auffassung stehen in scheinbarem Widerspruch die kürzlich von Wurtz mitgetheilten Angaben *) über das Verhalten des milchsauren Kalks gegen Fünffach-Chlorphosphor, und über die Zersetzungsproducte der resultirenden, Chlorlactyl genannten Verbindung. In der That hat Wurtz daraus ganz andere Schlüsse gezogen, und namentlich die Ansicht zu begründen gesucht, daß die Milchsäure (mit sechs Atomen Kohlenstoff) eine zweibasische Säure: $2 \text{HO} \cdot (\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)\text{O}_2$ sei.

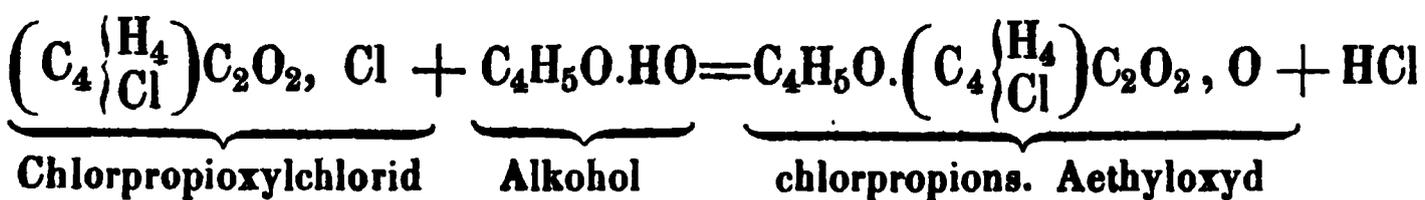
Eben die Thatsachen, welche Wurtz zu Gunsten dieser letzteren Ansicht anführt, haben mir als Prüfstein für

*) Diese Annalen CVII, 194.

die Zulässigkeit und Richtigkeit meiner Hypothese über die Constitution der Milchsäure gedient. Schon beim ersten Durchgehen jener Abhandlung hielt ich mich überzeugt, daß Wurtz's Chlorlactyl $C_6H_4O_2, Cl_2$ nichts Anderes als Chlorpropioxychlorid: $(C_4 \begin{smallmatrix} H_4 \\ Cl \end{smallmatrix})C_2O_2, Cl$ sei, die dem Chloracetoxylchlorid: $(C_2 \begin{smallmatrix} H_2 \\ Cl \end{smallmatrix})C_2O_2, Cl$ homologe Verbindung, und daß die Umwandlung der Milchsäure in dieses Chlorpropioxychlorid durch Behandlung ihres Kalksalzes mit Fünffach-Chlorphosphor nach folgender Gleichung stattfinde:



sowie ferner, daß der Chlormilchsäureäther von Wurtz chlorpropionsaures Aethyloxyd: $C_4H_5O \cdot (C_4 \begin{smallmatrix} H_4 \\ Cl \end{smallmatrix})C_2O_2, O$ sei, nach der Gleichung entstanden:



und daß es leicht gelingen müsse, aus diesen Verbindungen die Propionsäure selbst darzustellen.

Dr. Ulrich hat es übernommen, jene Fragen einer experimentellen Prüfung zu unterwerfen, und gefunden, daß das Product der Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor auf milchsauren Kalk Chlorpropioxychlorid ist, daß dasselbe in Berührung mit Wasser zu Chlorpropionsäure umgewandelt wird, daß der Chlormilchsäureäther von Wurtz chlorpropionsaures Aethyloxyd ist, und daß es leicht gelingt, aus jeder der genannten Verbindungen durch Behandlung mit Wasser und Wasserstoff im Status nascens Propionsäure zu regeneriren (s. die nachfolgende Abhandlung).

Ich halte es hiernach für unzweifelhaft, daß die Milch-

säure nicht, wie einige Chemiker annehmen, 12 Atome, sondern 6 Atome Kohlenstoff enthält, dafs sie eine einbasische Säure, und dafs sie ein Abkömmling der Propionsäure ist, von welcher sie sich eben einfach dadurch unterscheidet, dafs sie im Radical 1 Atom Wasserstoffsperoxyd an der Stelle von 1 Atom Wasserstoff enthält.

Wurtz hat die interessante Beobachtung gemacht, dafs die sogenannten Glycole : das Aethylenoxydhydrat : $C_2H_3 \left\{ \begin{array}{l} C_2O_2 \\ H \end{array} \right\} \cdot 2 HO$, das Propylenoxydhydrat : $C_4H_5 \left\{ \begin{array}{l} C_2O_2 \\ H \end{array} \right\} \cdot 2 HO$ und Amylenoxydhydrat : $C_8H_9 \left\{ \begin{array}{l} C_2O_2 \\ H \end{array} \right\} \cdot 2 HO$ durch Oxydation in die Oxysäuren : Oxyessigsäure, Oxypropionsäure und Oxyvaleriansäure (Butylactinsäure) : $HO \cdot \left(C_8 \left\{ \begin{array}{l} H_8 \\ HO_2 \end{array} \right\} \right) C_2O_2, O$ übergehen, und folgert hieraus *), dafs jene Glycole die den Säuren der Milchsäurereihe entsprechenden Alkohole seien.

An einer anderen Stelle kurz zuvor **) spricht sich Wurtz dahin aus, dafs die Oxalsäure die dem Aethylenoxydhydrat zugehörige Säure sei, indem er (a. a. O.) sagt : „die zweibasische Oxalsäure kann somit als zu dem zweisäurigen Glycol in demselben Verhältnifs stehend betrachtet werden, wie die Essigsäure zu dem gewöhnlichen Alkohol.“

Ich halte die eine wie die andere Ansicht entschieden für falsch. Zunächst entbehrt die Vorstellung, dafs die Glycole zu den Alkoholen zu zählen seien, durchaus einer haltbaren Begründung. So verdienstlich es auch immer ist, heterogene Erscheinungen unter einen allgemeinen Gesichtspunkt zu bringen, so hat doch der Versuch, den Begriff der Alkohole auszudehnen und in dem Grade zu erweitern, dafs

*) Diese Annalen CVII, 199.

**) Diese Annalen CIII, 368.

auch die sogenannten Glycole darunter Platz finden, weder Halt, noch überhaupt wissenschaftlichen Werth; im Gegentheil, wir laufen Gefahr, durch diese unnöthige Verallgemeinerung den Begriff „Alkohole“ ganz zu verlieren.

Wir zählen bislang zu der Classe der Alkohole die Oxydhydrate einatomiger Radicale, welche aufer verschiedenen anderen generellen Charakteren auch die Eigenschaft gemein haben, durch Oxydation unter Aufnahme eines Atoms Sauerstoff für ein Atom Wasserstoff und unter gleichzeitigem Verlust des basischen Wasseratoms in Aldehyde, und dann weiter durch Aufnahme zweier neuer Sauerstoffatome in die zugehörige Säure überzugehen.

Die eine dieser Eigenschaften, nämlich die, Aldehyde zu erzeugen, fehlt den Glycolen vollständig. Ganz abgesehen davon, dafs noch kein Aldehyd eines sogenannten Glycols dargestellt ist, läfst sich schon a priori bestimmen und aus der Vergleichung der rationellen Formeln des Aethylalkohols :

$\left. \begin{matrix} C_2H_3 \\ H_2 \end{matrix} \right\} C_2O.HO$ und des Aethylenoxydhydrats (Aethylglycols) :

$\left. \begin{matrix} C_2H_3 \\ H \end{matrix} \right\} C_2O_2.2HO$ entnehmen, dafs letzteres durch einen ähn-

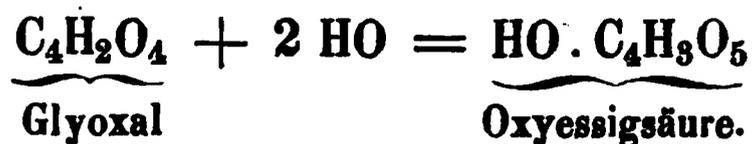
lichen Oxydationsprocefs, wie jenes, unmöglich zu einem Aldehyd werden kann. Wenn im Aethylenoxydhydrat 1 Atom Wasserstoff unter Wasserbildung durch 1 Atom Sauerstoff ersetzt wird, d. h. wenn es demselben Oxydationsprocefs unterliegt, durch welchen der Alkohol in Aldehyd übergeht, so kann augenscheinlich kein aldehydartiger Körper resultiren, sondern es entsteht *zunächst* eine Verbindung, welche die

Zusammensetzung der Essigsäure hat : $\left. \begin{matrix} C_2H_3 \\ H \end{matrix} \right\} C_2O_2.2HO +$

$2O = (C_2H_3)C_2O_3.3HO$, und entweder wirklich Essigsäurehydrat ist, oder das isomere, mit Lipyloxydhydrat : $(C_4H_5)C_2O_3.3HO$ homologe Acetyltrioxydhydrat : $(C_2H_3)C_2O_3.3HO$.

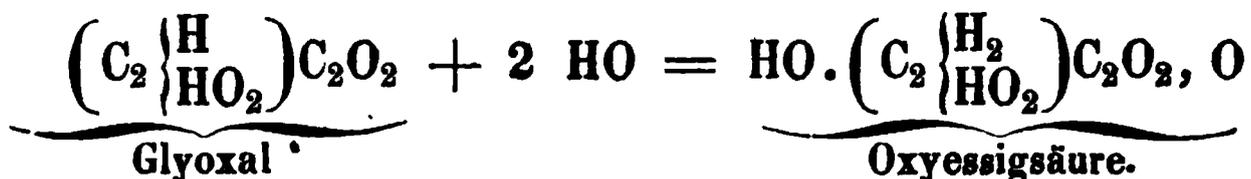
Erst in zweiter Linie bildet sich dann weiter durch Substitution eines Wasserstoffatoms im Acetylradical durch ein Atom Wasserstoffsperoxyd die Oxyessigsäure, welche Wurtz als Oxydationsproduct des Aethylenoxydhydrats wirklich erhalten hat.

Man wird mir einwenden, daß das von Debus entdeckte Glyoxal $C_4H_2O_4$ das Aldehyd sei, welches den Uebergang vom Aethylenoxydhydrat zur Oxyessigsäure oder Glyoxylsäure oder Oxalsäure (welche von diesen drei Säuren man nun auch als die dem Aethylenoxydhydrat und Glyoxal zugehörige Säure betrachten mag) bilde. Es würde, ehe man überhaupt auf die Erörterung dieser Frage eingeht, festzustellen sein, ob man berechtigt ist, das Glyoxal zu den Aldehyden zu zählen. Die Eigenschaft, durch Oxydation in eine oder zwei sauerstoffreichere Säuren (Glyoxylsäure und Oxalsäure) überzugehen, und sich mit sauren schwefligsauren Alkalien zu verbinden, theilt das Glyoxal mit vielen anderen Körpern, die nicht Aldehyde sind. Aber auch zugegeben, das Glyoxal gehörte zu der Classe der Aldehyde, so ist es doch sicher nicht das Aldehyd des Aethylenoxydhydrats, noch das der Oxyessigsäure, Glyoxylsäure oder Oxalsäure zugehörige Aldehyd. Wie man es auch zusammengesetzt betrachten mag, so ist der Proceß, durch welchen es in Oxyessigsäure verwandelt wird, ganz verschieden von dem der Essigsäurebildung aus Aldehyd. Denn letzterer ist ein reiner Oxydationsproceß, in der Aufnahme von 2 Atomen Sauerstoff bestehend, jener dagegen beruht auf dem Eintritt von 2 Atomen Wasser in die Zusammensetzung des Glyoxals:

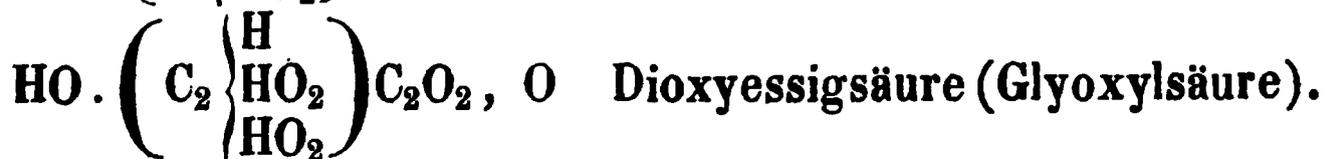
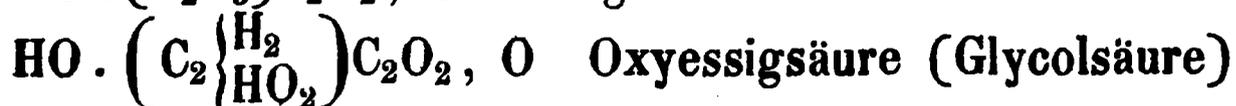


Ich betrachte, beiläufig gesagt, das Glyoxal nach der Formel: $\left(C_2 \begin{matrix} H \\ HO_2 \end{matrix} \right) C_2O_2$ zusammengesetzt, nämlich als das

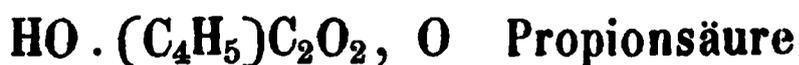
Dioxyd des zweiatomigen Radicals $\left(C_2 \begin{matrix} H \\ HO_2 \end{matrix}\right)C_2$, worin das Glied : $\left(C_2 \begin{matrix} H \\ HO_2 \end{matrix}\right)$, als Abkömmling des zweiatomigen Methylens : C_2H_2 , das Oxymethylen, mit dem Carbonyl (C_2) verbunden ist. Die Umwandlung des Glyoxals in Oxyessigsäure findet dann durch folgende Gleichung einen rationellen Ausdruck :



In Bezug auf die chemische Constitution der sogenannten Glyoxylsäure hege ich die Ansicht, daß dieselbe ein weiteres Substitutionsproduct der Essigsäure von ähnlicher Art, wie die Oxyessigsäure ist, nämlich Dioxyessigsäure : $HO \cdot \left(C_2 \begin{matrix} H \\ HO_2 \\ HO_2 \end{matrix}\right)C_2O_2, O$ ($= HO \cdot C_4H_3O_7$), d. i. Essigsäure, in deren Radical zwei Atome Wasserstoff durch zwei Atome Wasserstoffsperoxyd ersetzt sind :



In gleicher Weise vermüthe ich (und bin eben mit dahingehenden beweisenden Versuchen beschäftigt), daß die unlängst von Debus entdeckte Glycerinsäure : $HO \cdot C_6H_5O_7$ Dioxypropionsäure sei, und daß sie zur Milchsäure und Propionsäure in der nämlichen Beziehung stehe, wie die Dioxyessigsäure zur Oxyessigsäure und Essigsäure :



Wenn nun aber, wovon ich mich überzeugt halte, die Oxyessigsäure und Oxypropionsäure zu dem Aethylenoxydhydrat und Propylenoxydhydrat nicht in einem ähnlichen Verhältnisse stehen, wie die Essigsäure und Propionsäure zum Aethylalkohol und Propylalkohol, so bleibt noch die Frage zu beantworten, ob überhaupt die Oxyessigsäure und Oxypropionsäure zugehörnde Aldehyde und Alkohole besitzen.

Ich zweifle nicht, dafs solche existiren, und halte es sogar für leicht, vorauszusagen, wie dieselben constituirt sein müssen. Sie werden sich nämlich hinsichtlich ihrer empirischen Zusammensetzung zur Oxyessigsäure und Oxypropionsäure gerade so verhalten, wie die empirische Formel des Aldehyds und Alkohols zu der der Essigsäure sich verhält, d. h. sie werden sich von den entsprechenden Verbindungen der letzten Reihe durch den Mehrgehalt von je zwei Atomen Sauerstoff unterscheiden, wie die nachstehende Zusammenstellung der betreffenden Formeln veranschaulichen mag :

$\text{HO} \cdot \text{C}_4\text{H}_3\text{O}_3$ <u>Essigsäure</u>	$\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2$ <u>Essigsäure- Aldehyd</u>	$\text{C}_4\text{H}_5\text{O} \cdot \text{HO}$ <u>Essigsäure- Alkohol</u>
$\text{HO} \cdot \text{C}_4\text{H}_3\text{O}_5$ <u>Oxyessigsäure</u>	$\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$ <u>Oxyessigsäure- Aldehyd</u>	$\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_3 \cdot \text{HO}$ <u>Oxyessigsäure- Alkohol</u>
$\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_3$ <u>Propionsäure</u>	$\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$ <u>Propionsäure- Aldehyd</u>	$\text{C}_6\text{H}_7\text{O} \cdot \text{HO}$ <u>Propionsäure- Alkohol</u>
$\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_5$ <u>Oxypropionsäure</u>	$\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_4$ <u>Oxypropionsäure- Aldehyd *)</u>	$\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_3 \cdot \text{HO}$ <u>Oxypropionsäure- Alkohol.</u>

Von schon bekannten Verbindungen reiht sich jenen die Anissäure, das Anisaldehyd und der Anisalkohol an :

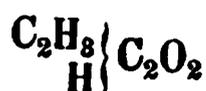
*) Das Oxypropionsäure-Aldehyd würde isomer sein mit dem Propionsäurehydrat, dem essigsäuren Methyloxyd und ameisensäuren Aethyloxyd; das Oxyessigsäure-Aldehyd mit dem Essigsäurehydrat u. s. w.



Ich vermute, daß die Anissäure zu der Toluylsäure : $\text{HO} \cdot \text{C}_{16}\text{H}_7\text{O}_3$ auch hinsichtlich ihrer rationellen Zusammensetzung in ähnlicher Beziehung steht, wie die Oxypropionsäure zur Propionsäure, und daß überhaupt die Aldehyde und Alkohole der Oxyessigsäure, Oxypropionsäure und Anissäure in demselben Sinne als Abkömmlinge der primären Aldehyde und Alkohole zu betrachten sind, wie wir die genannten Säuren als Abkömmlinge der Essigsäure, Propionsäure und Toluylsäure auffassen. Ich gebe die nachstehenden Formeln als symbolischen Ausdruck derjenigen Vorstellung, welche ich mir über ihre rationelle Zusammensetzung gebildet habe :



Essigsäure



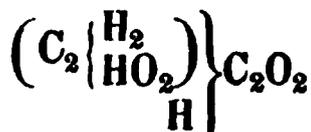
Essigsäure-
Aldehyd



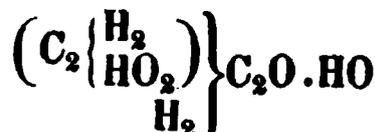
Essigsäure-
Alkohol



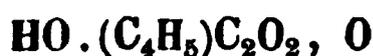
Oxyessigsäure
(Glycolsäure)



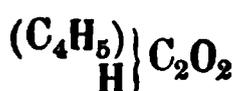
Oxyessigsäure-
Aldehyd



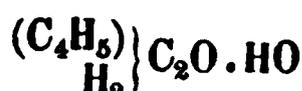
Oxyessigsäure-
Alkohol



Propionsäure



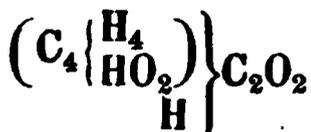
Propionsäure-
Aldehyd



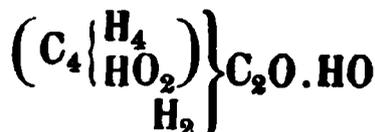
Propionsäure-
Alkohol



Oxypropionsäure



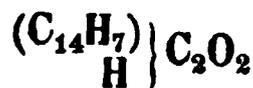
Oxypropionsäure-
Aldehyd



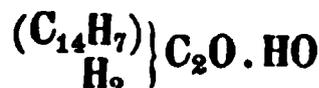
Oxypropionsäure-
Alkohol



Toluylsäure



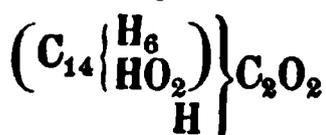
Toluylsäure-
Aldehyd



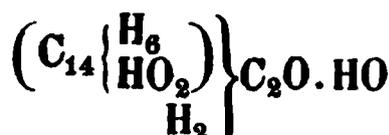
Toluylsäure-
Alkohol



Anissäure



Anissäure-
Aldehyd



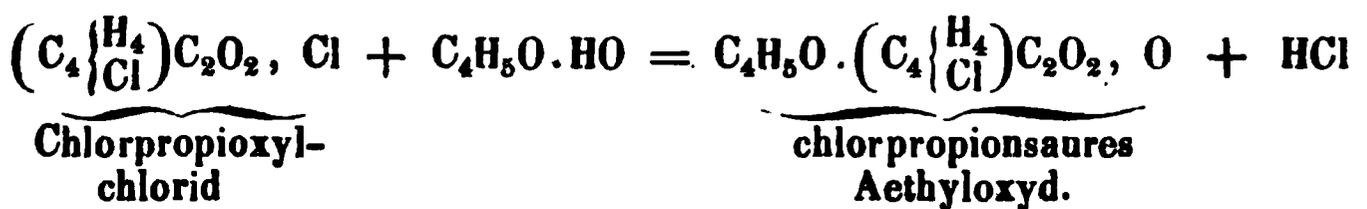
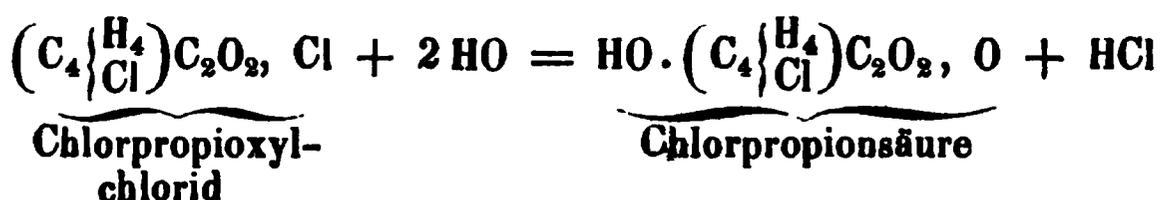
Anissäure-
Alkohol.

Ueber die obigen Formeln der Aldehyde und Alkohole zu Grunde liegende Idee werde ich mich in einer nächsten Abhandlung ausführlicher verbreiten.

II. Umwandlung der Milchsäure in Propionsäure;

von Dr. C. Ulrich.

Die folgenden Versuche sind auf Veranlassung des Hrn. Professor Kolbe in der Absicht vorgenommen, die Vermuthung, daß die kürzlich von Wurtz aus der Milchsäure dargestellte und als Chlorlactyl *) beschriebene Verbindung: $C_6H_4O_2Cl_2$, Chlorpropioxychlorid : $(C_4 \begin{matrix} H_4 \\ Cl \end{matrix})C_2O_2$, Cl sei, einer experimentellen Prüfung zu unterziehen. Wenn diese Ansicht richtig ist, so läßt sich erwarten, daß das mathematische Chlorpropioxychlorid mit Wasser sich in Chlorpropionsäure und Salzsäure zerlege, und daß das von Wurtz als Chlormilchsäureäther beschriebene Product der Einwirkung von Alkohol auf jene Verbindung chlorpropionsaures Aethyloxyd sei :



Mit der Annahme, daß die aus dem sogenannten Chlorlactyl durch Zersetzung mit Wasser resultirende Verbindung Chlorpropionsäure sei, steht zwar die Angabe von Wurtz

*) Diese Annalen CVII, 194.

im Widerspruch, daß er daraus auf diese Weise Milchsäure reproducirt habe. Demungeachtet habe ich diesen Versuch wiederholt, und, wie ich vermuthete, gefunden, daß Milchsäure nur dann regenerirt wird, wenn bei der Zersetzung jenes Chlorlactyls durch Wasser ein Alkali oder überhaupt eine starke Basis mitwirkt, daß aber, wenn die Zersetzung durch Wasser allein bewirkt wird, *keine Milchsäure*, sondern *Chlorpropionsäure* entsteht.

Ich habe die farblose rauchende Flüssigkeit (die Mischung von Chlorpropioxychlorid und Phosphoroxychlorid), welche man durch Erhitzen von trockenem milchsaurem Kalk mit Fünffach-Chlorphosphor erhält, nach und nach in kleinen Portionen in viel Wasser eingetragen, und die viel Phosphorsäure und Salzsäure enthaltende saure Flüssigkeit etwa zur Hälfte abdestillirt. Das Destillat enthielt außer Salzsäure, wie ich gleich zeigen werde, Chlorpropionsäure. Der in der Retorte bleibende Rückstand, welcher die Milchsäure, wenn sie gebildet wäre, hätte enthalten müssen, wurde im Wasserbade weiter eingedampft, um die noch darin vorhandene Chlorpropionsäure möglichst zu entfernen, und hernach auf Milchsäure geprüft. Es ist mir nicht gelungen, Milchsäure darin nachzuweisen.

Das die Chlorpropionsäure enthaltende saure Destillat habe ich mit frisch gefälltem kohlensaurem Silberoxyd in der Kälte neutralisirt, die abfiltrirte Salzlösung im Vacuum über Schwefelsäure zur Trockne verdunstet, und das dabei in schönen, farblosen, quadratischen Prismen krystallisirte chlorpropionsaure Silberoxyd analysirt. — Durch einen vorläufigen Versuch habe ich mich überzeugt, daß dasselbe beim Erhitzen unter Ausstofsung saurer Dämpfe einen Rückstand hinterläßt, der hauptsächlich aus Chlorsilber besteht, außerdem aber noch metallisches Silber enthält. Ein kleiner Theil der Chlorpropionsäure entweicht nämlich beim Erhitzen der Silberverbindung, wie schon der Geruch der sauren

Dämpfe erkennen läßt, unzersetzt. Wenn dies nicht geschähe, würde man nur Chlorsilber erhalten müssen.

0,478 Grm., im Vacuum getrocknet, gaben nach dem Erhitzen 0,299 Grm. eines Gemenges von Chlorsilber und Silber. Dieser nicht zum Schmelzen erhitzte Rückstand wurde mit Salpetersäure erwärmt und nach Zusatz von Salzsäure wieder zur Trockne verdampft. Nach dem Glühen blieben 0,319 Grm. geschmolzenen Chlorsilbers, einem Procentgehalt von 50,2 Silber entsprechend.

0,710 Grm. mit Kupferoxyd verbrannt, gaben 0,430 Grm. Kohlensäure und 0,121 Grm. Wasser (= 16,5 pC. Kohlenstoff und 1,9 pC. Wasserstoff). — Diese Zahlen stimmen mit der Zusammensetzung des chlorpropionsauren Silberoxyds gut überein :

	berechnet		gefunden
C ₆	36,0	16,7	16,5
H ₄	4,0	1,8	1,9
Cl	35,5	—	—
O ₄	32,0	—	—
Ag	108,0	50,1	50,2
	<hr/>	<hr/>	
	215,0	100,0.	

Das chlorpropionsaure Silberoxyd ist weit löslicher in Wasser, als das propionsaure Salz; es wird am Licht wenig geschwärzt. Beim Kochen der wässerigen Lösung scheidet sich Chlorsilber ab, und außerdem entsteht ohne Zweifel Milchsäure. — Die nämliche Zersetzung erfährt das chlorpropionsaure Bleioxyd beim Eindampfen seiner wässerigen Lösung im Wasserbade.

Die Chlorpropionsäure selbst ist viel weniger flüchtig, als die Propionsäure, und besitzt einen der Trichloressigsäure ähnlichen Geruch.

Es schien mir nöthig, noch einen weiteren Beweis dafür zu finden, daß jene Säure wirklich Chlorpropionsäure sei,

und ich versuchte deshalb, sie direct in Propionsäure umzuwandeln. Diefs ist mir auf folgende Weise gelungen :

Das rohe, noch Phosphoroxchlorid enthaltende Chlorpropioxychlorid liefs ich nach und nach in ein von Aussen abgekühltes Gefäfs mit Wasser fliefsen, auf dessen Boden sich eine ziemliche Quantität fein granulirtes Zink befand. Der durch die gebildete Phosphorsäure und Salzsäure aus dem Zink und Wasser entbundene Wasserstoff sollte in der erzeugten Chlorpropionsäure das Chlor substituiren. Sogleich begann eine reichliche Gasentwicklung, und als zuletzt die Oeltropfen und der Geruch des Chlorpropioxychlorids nebst dem Phosphoroxchlorid verschwunden waren, wurde die vom Zink abgegossene, noch mit Wasser verdünnte saure Flüssigkeit destillirt. Das wässerige Destillat enthielt neben Spuren von Salzsäure eine beträchtliche Menge reiner Propionsäure. Ich habe dasselbe mit kohlsaurem Natron neutralisirt, die Salzlösung zur Trockne verdampft, und die trockene Masse mit verdünnter Schwefelsäure destillirt. Von der übergegangenen stark sauren, deutlich nach Propionsäure riechenden Flüssigkeit habe ich einen Theil mit kohlsaurem Silberoxyd gekocht. Aus der heifs filtrirten Lösung schied sich beim Erkalten reines propionsaures Silberoxyd in schönen Krystallen ab, die sich am Lichte langsam schwärzten.

0,331 Grm. dieser im luftleeren Raume über Schwefelsäure getrockneten Krystalle hinterliefsen beim Glühen 0,198 Grm. metallisches Silber.

0,4595 Grm. mit Kupferoxyd verbrannt gaben 0,330 Grm. Kohlensäure und 0,116 Grm. Wasser.

Berechnet nach der Formel		gefunden
$\text{AgO} \cdot \text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2$		
Kohlenstoff	19,9	19,6
Wasserstoff	2,7	2,8
Sauerstoff	17,8	—
Silber	59,6	59,8
	<hr/>	
	100,0.	

Ich habe außerdem noch das Kalisalz dargestellt, und davon 0,3985 Grm. mit concentrirter Schwefelsäure zersetzt. Nach starkem anhaltendem Glühen hinterliefs jene Menge 0,314 Grm. schwefelsaures Kali, 35,3 pC. Kalium entsprechend. Die Formel : $\text{KO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_3$ verlangt 34,8 pC. Kalium.

Obige Darstellungsmethode der Propionsäure ist so er-
giebig und liefert eine so reine Säure, dafs sie vielleicht
vor allen anderen Methoden den Vorzug verdient.

Ich habe schliesslich noch das chlorpropionsaure Aethyl-
oxyd (Wurtz's Chlormilchsäureäther), für welches ich einen
constanten Siedepunkt von 143°C . fand, mit Zink und ver-
dünnter Schwefelsäure behandelt, in der Hoffnung, daraus
propionsaures Aethyloxyd zu erhalten. In der That zeigte sich
die Flüssigkeit bald ziemlich salzsäurehaltig; bei der nach-
herigen Destillation gingen jedoch nur Spuren von Propion-
säureäther, dagegen eine reichliche Menge wässeriger Pro-
pionsäure über.

0,4635 Grm. des daraus bereiteten propionsauren Silber-
oxyds gaben 0,2755 Grm. metallisches Silber (= 59,44 pC.,
berechnet 59,66 pC.).

Das propionsaure Aethyloxyd scheint demnach im Augen-
blicke seiner Entstehung aus dem Chlorpropionsäureäther, viel-
leicht durch die zersetzende Wirkung der vorhandenen freien
Schwefelsäure, in Propionsäure und Alkohol zu zerfallen.

III. Ueber Thiacetsäure und Schwefelbuttersäure ; von *Demselben*.

Vor etwa sechs Jahren hat Kekulé *) unter dem Namen
Thiacetsäure eine schwefelhaltige Säure von der Zusammen-

*) Diese Annalen XC, 309 ff.

setzung : $\text{HS} \cdot \text{C}_4\text{H}_3\text{O}_2$, S = $\text{HS} \cdot (\text{C}_2\text{H}_3)\text{C}_2\text{O}_2$, S beschrieben, welche zu der Essigsäure : $\text{HO} \cdot (\text{C}_2\text{H}_3)\text{C}_2\text{O}_2$, O in der nämlichen Beziehung steht, wie das Mercaptan $\text{C}_4\text{H}_5\text{S} \cdot \text{HS}$ zum Aethylalkohol : $\text{C}_4\text{H}_5\text{O} \cdot \text{HO}$.

Da Kekulé diesen Gegenstand nicht weiter verfolgt hat, so habe ich denselben auf Veranlassung des Hrn. Prof. Kolbe aufgenommen, in der Absicht, zu untersuchen, in wie weit die Thiaccetsäure in ihren Verbindungen und überhaupt in ihrem chemischen Verhalten mit der Essigsäure übereinstimmt.

Ihre Darstellung aus Essigsäurehydrat und Schwefelphosphor, worüber Kekulé ausführlichere Angaben nicht gemacht hat, geschieht am Besten auf die Weise, daß man äquivalente Mengen von fein gepulvertem Fünffach-Schwefelphosphor und Eisessig in einer geräumigen Retorte mengt, und während der Retortenhals, nach oben gekehrt, mit dem unteren Ende eines Liebig'schen Kühlapparates verbunden ist, gelinde erwärmt. Dabei entweicht Schwefelwasserstoff, vom geringen Wassergehalt des Eisessigs herrührend, und die Masse schäumt unter Wärmeentwicklung stark auf, so daß sie leicht übersteigt, wenn man nicht frühzeitig die Kohlen entfernt. Nachdem diese Einwirkung etwa zwei Stunden angehalten hat, setzt man den nun abwärts geneigten Retortenhals in das obere Ende des Kühlapparates ein und destillirt. Das röthlich gefärbte Destillat ist ein Gemenge von Thiaccetsäure, Essigsäure und Schwefel. In der Retorte bleibt eine zähe, schwarze Masse zurück, die größtentheils aus geschmolzenem Schwefel und Phosphorsäure besteht, und mit Wasser eine schön dunkelrothe Lösung erzeugt.

Aus dem Destillat läßt sich die bei 93°C . siedende Thiaccetsäure durch fractionirte Destillation rein erhalten. Die Ausbeute beträgt etwa nur den fünften Theil vom Gewicht der angewandten Essigsäure.

Sie ist eine farblose, in Wasser und besonders warmem Wasser, noch leichter in Alkohol lösliche Flüssigkeit von unangenehmem, stechendem, an Essigsäure und zugleich an Schwefelwasserstoff erinnerndem Geruch. Sie ist schwerer als Wasser, hat bei $+ 10^{\circ}$ C. 1,074 spec. Gewicht, welches dem des Essigsäurehydrats sehr nahe kommt. Sie siedet bei 93° C. (Kekulé), und destillirt unverändert über, wird bei $- 17^{\circ}$ C. noch nicht fest. Letzteres Verhalten giebt ein einfaches Mittel an die Hand, aus der rohen, noch Essigsäure enthaltenden Thiacetsäure, erstere durch Ausfrierenlassen zum größten Theile zu entfernen.

Ihre Dampfdichte, nach dem Verfahren von Dumas, und zwar bei 180° C. bestimmt, habe ich gleich 2,465 gefunden. Die auf 4 Volume berechnete Dampfdichte müßte 2,631 betragen. Diese Differenz erklärt sich daraus, daß die Thiacetsäure beim Erhitzen auf 180° C. eine partielle Zersetzung erfährt. — Ich habe ferner gefunden, daß ihre Dampfdichte, wenn man sie bei einer ihren Siedepunkt nur etwa 30° C. übersteigenden Temperatur bestimmt, beträchtlich höher ausfällt. Eine bei 125° C. ausgeführte Bestimmung ergab die Dampfdichte gleich 3,04. Die Thiacetsäure verhält sich demnach in dieser Beziehung ganz wie die Essigsäure.

Wie eben erwähnt erfährt die Thiacetsäure bei 180° C. eine partielle Zersetzung. Schmilzt man dieselbe in eine Glasröhre ein, und erhitzt sie darin anhaltend auf 180° bis 200° C., so sieht man später beim Erkalten Schwefelkrystalle aus der Flüssigkeit sich abscheiden, und beim Oeffnen der Röhre entweicht viel Schwefelwasserstoff. Beim nachherigen Destilliren des rückständigen Liquidums geht bei 120° C. ein eigenthümlich riechendes flüssiges Product über, welches in Wasser untersinkt und sich allmähig damit zersetzt. Sein Schwefelgehalt betrug nur etwa 6 pC., während die Thiacetsäure 27 pC. Schwefel enthält. Vielleicht ist dasselbe ein

Gemenge von Acetoxyl : $(C_2H_3)C_2O_2$ und unveränderter Thiacetsäure.

Durch Chlorgas wird die Thiacetsäure unter bedeutender Erwärmung und Bildung von Chlorschwefel, Salzsäure und Acetoxylchlorid zersetzt. — Salpetersäure von 1,34 spec. Gew. ist bei gewöhnlicher Temperatur ohne Einwirkung darauf; aber schon beim gelinden Erhitzen bewirkt sie eine totale Zerstörung derselben unter Explosion. Rauchende Salpetersäure bewirkt diese Zersetzung schon in der Kälte. — Concentrirte Schwefelsäure zerlegt sie unter starker Wärmeentwicklung und Entbindung von Schwefelwasserstoff und später von schwefliger Säure, während sich gleichzeitig Schwefel abscheidet.

Von den thiacetsauren Salzen, den Acetoxylsulfid-Metallen, hat Kekulé außer der Aethylverbindung nur das Bleisalz beschrieben. Man erhält sie durch Auflösen der betreffenden Metalloxyde oder der kohlensauren Verbindungen in Thiacetsäure, wie auch durch doppelte Zersetzung des Baryumsalzes mit den schwefelsauren Metalloxyden. Sie sind alle mehr oder weniger leicht in Wasser und Alkohol löslich und daraus krystallisirt zu erhalten. Aber sie sind durchweg viel unbeständiger, als die entsprechenden essigsäuren Verbindungen.

Acetoxylsulfid - Kalium : $KS \cdot C_4H_3O_2$, S erhält man leicht durch Eintragen von Thiacetsäure in eine wässerige Lösung von kohlensaurem Kali; es scheidet sich im Wasserbade in kleinen farblosen Krystallen aus, die sich durch Auspressen zwischen Fließpapier von der Mutterlauge befreien und durch Umkrystallisiren reinigen lassen. Es ist leichtlöslich in Wasser und Alkohol und verträgt $100^\circ C.$, ohne zersetzt zu werden.

0,254 Grm. desselben, mit reiner concentrirter Schwefelsäure in einem Porzellantiegel erhitzt und zuletzt anhaltend

der Rothglühhitze ausgesetzt, lieferten 0,195 Grm. schwefelsaures Kali, einem Gehalt von 34,25 pC. Kalium entsprechend.

0,250 Grm. mit einer Mischung von kohlensaurem Natron und chlorsaurem Kali geglüht, gaben nach Fällung der mit Salzsäure übersättigten Salzmasse durch Chlorbaryum 0,5047 Grm. schwefelsauren Baryt (= 27,6 pC. Schwefel).

Berechnet nach der Formel

	KS. $C_4H_3O_2, S$	gefunden
Schwefel	28,02	27,60
Kalium	34,21	34,25.

Acetoxylsulfid-Natrium: $NaS \cdot C_4H_3O_2, S + HO$, ist auf gleiche Weise wie die Kaliumverbindung dargestellt und schießt in farb- und geruchlosen Kryställchen an, die auch in Alkohol leichtlöslich sind. 0,166 Grm., mit Schwefelsäure zersetzt, lieferten 0,111 Grm. schwefelsaures Natron. Dies entspricht einem Gehalt von 21,62 pC. Natron; obige Formel verlangt 21,49 pC. Natrium.

Es gelingt nicht, das Natriumsalz durch Auflösen von Natrium in Thiacetsäure rein zu erhalten, da in Folge der dabei eintretenden Wärmeentwicklung auch bei sorgfältiger Abkühlung eine partielle Zersetzung eintritt, die schon durch den Geruch nach frei werdendem Schwefelwasserstoff sich zu erkennen giebt. Aus der Auflösung des so erhaltenen Krystallbreies in Wasser krystallisirt beim Eindampfen größtentheils essigsäures Natron aus.

Acetoxylsulfid-Ammonium entsteht durch Einleiten von trockenem Ammoniakgas in möglichst entwässerte Thiacetsäure. Beide vereinigen sich unter Bildung starker weißer Nebel, und die Verbindung setzt sich aus dem noch flüssigen Theil in schönen weißen Kryställchen ab, die äußerst zerfließlich sind.

Acetoxylsulfid-Baryum: $BaS \cdot C_4H_3O_2, S + 3 HO$. Wenn man die durch Eintragen der Säure in Aetzbarytlösung bis zur schwach sauren Reaction erhaltene Lösung im

Wasserbade eindampft, so bekommt man das Salz in farblosen Krystallen, die denen des Schwerspaths ähnlich sehen und dem orthorhombischen Systeme anzugehören scheinen. Es wird durch mehrmaliges Umkrystallisiren leicht rein erhalten. Es ist in Alkohol löslich und verliert bei 100° C. einen Theil seines Krystallwassers. Die Lösung reagirt neutral und schmeckt süßlich.

0,671 Grm. des über Schwefelsäure getrockneten Salzes, mit Kupferoxyd und chlorsaurem Kali verbrannt, lieferten 0,340 Grm. Kohlensäure und 0,214 Grm. Wasser, 13,71 pC. Kohlenstoff und 3,42 pC. Wasserstoff entsprechend.

0,291 Grm. in wässriger Lösung durch Schwefelsäure gefällt gaben 0,1987 Grm. schwefelsauren Baryt (= 39,86 pC. Baryum).

Berechnet nach der Formel		
$\text{BaS} \cdot \text{C}_4\text{H}_3\text{O}_2, \text{S} + 3 \text{HO}$		gefunden
Kohlenstoff	14,07	13,71
Wasserstoff	3,51	3,42
Baryum	40,17	39,86.

Acetoxylsulfid-Strontium : $\text{SrS} \cdot \text{C}_4\text{H}_3\text{O}_2, \text{S} + 2 \text{HO}$, wird durch Zersetzung von kohlsaurem Strontian, oder durch Auflösen von Aetzstrontian mittelst Thiacetsäure erhalten, und schießt aus der wässrigen Lösung in farblosen Krystallen an, die dem rhombischen System angehören. Es verträgt eine Temperatur von 120° C., ohne zersetzt zu werden.

0,376 Grm. mit Schwefelsäure zersetzt gaben 0,250 Grm. schwefelsauren Strontian, entsprechend 31,64 pC. Strontium.

Berechnet nach der Formel		
$\text{SrS} \cdot \text{C}_4\text{H}_3\text{O}_2, \text{S} + 2 \text{HO}$		gefunden
Strontium	32,01	31,64.

Acetoxylsulfid-Calcium : $\text{CaS} \cdot \text{C}_4\text{H}_3\text{O}_2, \text{S} + 2 \text{HO}$. Durch Auflösen von frisch gefälltem und in Wasser vertheiltem kohlsaurem Kalk in Thiacetsäure und Abdampfen der Salzlösung zur Trockne erhält man einen Krystallbrei, aus dessen

wässriger Lösung durch Umkrystallisiren das Salz in farb- und geruchlosen Kryställchen anschießt, die bei 100° C. ihr Krystallwasser verlieren.

0,4295 Grm. über Schwefelsäure getrocknet und im Platintiegel mit Schwefelsäure zersetzt, gaben 0,259 Grm. schwefelsauren Kalk (= 17,67 pC. Calcium).

Berechnet nach der Formel		
$\text{CaS} \cdot \text{C}_4\text{H}_3\text{O}_2, \text{S} + 2\text{HO}$		gefunden
Calcium	17,69	17,67.

Das *Magnesiumsalz* ist eine zähe, gefärbte, zerfließliche Masse, die nicht zum Krystallisiren zu bringen ist.

Wird trockenes *Quecksilberoxyd* mit Thiacetsäure übergossen, so erwärmt sich die Masse so stark, daß ein Theil der Säure sich verflüchtigt und das erzeugte Quecksilbersalz unter Bildung von Schwefelquecksilber theilweise wieder zerlegt wird. — Durch Fällen einer Lösung von Quecksilberchlorid mit Acetoxylsulfid-Kalium erhält man das Acetoxylsulfid-Quecksilber als copiösen weissen Niederschlag; doch geht die weisse Farbe sehr bald in Schwarz über, wobei sich die Verbindung unter Bildung von Schwefelquecksilber zerlegt.

Die wässrige Lösung des Kaliumsalzes erzeugt mit salpetersaurem Silberoxyd eine weisse unlösliche Silberverbindung, die fast im Moment ihrer Bildung sich wieder zersetzt und dabei schwarz wird. Auch das Kupfersalz läßt sich nicht rein darstellen.

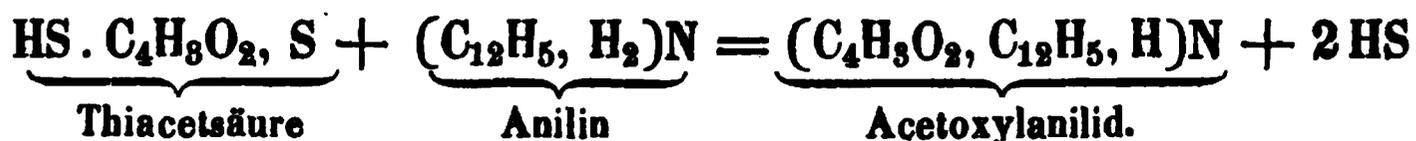
Frisch gefälltes Eisenoxydhydrat, mit Thiacetsäure digerirt, löst sich darin in nicht unbedeutender Menge auf. Die Lösung ist etwas grünlich gefärbt, wahrscheinlich von einer Reduction des Oxydsalzes zu Oxydulsalz herrührend. Schwefel fällt dabei nicht nieder, sondern bleibt in der freien Thiacetsäure aufgelöst. Bei gelindem Erhitzen der Flüssigkeit fällt Schwefeleisen nieder. — Eisenchloridlösung, mit

einem thiacetsauren Salz versetzt, giebt eine klare Lösung, die sich allmählig unter Abscheidung eines geringen gelben Niederschlags trübt. Rascher geschieht dies beim Erhitzen.

In der Hoffnung, eine Verbindung von Anilin mit Thiacetsäure zu bekommen, habe ich beide in der Kälte mit einander vermischt. Das Gemenge erwärmte sich unter Entbindung von Schwefelwasserstoff, und es entstand ein Krystallbrei, aus dessen Lösung in heißem Wasser sich beim Erkalten eine Verbindung in schönen farblosen Krystallblättern absetzte, die aber nicht thiacetsaures Anilin, sondern Acetoxylanilid : $(C_4H_3O_2, C_{12}H_5, H)N$ ist.

0,1915 Grm. desselben, über Schwefelsäure getrocknet, gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd und chlorsaurem Kali 0,488 Grm. Kohlensäure und 0,1205 Wasser, einem Gehalt an 69,45 pC. Kohlenstoff und 6,78 pC. Wasserstoff entsprechend. Die Formel des Acetoxylanilids verlangt 71,11 pC. Kohlenstoff und 6,66 pC. Wasserstoff.

Die Bildung desselben geht nach folgender Gleichung vor sich :



Aus obigen Thatsachen im Verein mit den schon früher von Kekulé gemachten Mittheilungen ergibt sich, dass die Essigsäure und Thiacetsäure in folgenden Punkten mehr oder weniger übereinstimmen :

Beide Säuren sind farblose flüchtige Flüssigkeiten, specifisch schwerer als Wasser und dabei von nahezu gleicher Dichtigkeit; beide sind, wenn auch in verschiedenem Grade, in Wasser löslich. Sie zeigen bei Temperaturen, welche ihren Siedepunkt um 20 bis 30° C. übersteigen, eine grössere Dampfdichte, als bei Temperaturen, die 80 bis 90° C. über ihren Siedepunkten liegen. — Aus den Hydraten beider Säuren lassen sich Anhydride darstellen und auch Aetherarten

hervorbringen. — Beide Säuren lösen die meisten Metalloxyde und kohlensauren Salze mit Leichtigkeit auf; die resultirenden Salze sind in Wasser, die meisten auch in Alkohol löslich, und sind aus diesen Lösungsmitteln größtentheils krystallisirt zu erhalten.

Wesentlich verschieden zeigen sich beide Säuren hinsichtlich der Beständigkeit der meisten Salze, welche sie bilden. Denn in demselben Mafse, wie die essigsauren Verbindungen sich durch sehr grofse Beständigkeit auszeichnen, sind die Salze der Thiacetsäure, meist in Folge der Verwandtschaft der Metalle zum Schwefel und der Unlöslichkeit dieser Schwefelmetalle, sehr veränderlich, und so leicht zersetzbar, dafs viele derselben schon bei gewöhnlicher Temperatur und fast unmittelbar nach ihrer Bildung ihre Zusammensetzung ändern.

Die Versuche, in der Thiacetsäure, ähnlich wie in der Essigsäure, den Wasserstoff des Radicals durch Chlor zu substituiren, sind begreiflicher Weise ohne Resultat geblieben, da hier die Verwandtschaft des Chlors zum Schwefel in den Vordergrund tritt und Zersetzung der Thiacetsäure zur Folge hat.

Schwefelbuttersäure.

Wenn man Buttersäurehydrat und Fünffach-Schwefelphosphor vermischt, so erfolgt von selbst Wärmeentwicklung, und nachdem man dieselben, gleichwie oben bei der Thiacetsäure angegeben, mehrere Stunden lang hat auf einander einwirken lassen, so geht bei nachheriger Destillation eine roth gefärbte Flüssigkeit über, welche aus Schwefelbuttersäure, Buttersäure und aufgelöstem Schwefel besteht. Durch fractionirte Destillationen läfst sich daraus ein bei 130° C. siedendes Product gewinnen, welches die Zusammensetzung der Schwefelbuttersäure hat.

0,215 Grm. davon mit Kupferoxyd und chlorsaurem Kali verbrannt, während zwischen dem Chlorcalciumrohr und Kaliapparat ein Röhrchen mit Bleisuperoxyd eingeschaltet war, gaben 0,363 Grm. Kohlensäure (\equiv 46,04 pC. Kohlenstoff) und 0,167 Grm. Wasser (\equiv 8,37 pC. Wasserstoff).

0,1195 Grm. mit kohlensaurem Natron und chlorsaurem Kali geglüht, gaben nach Zusatz von Chlorbaryum zu der mit Salzsäure übersättigten Salzmasse 0,263 Grm. schwefelsauren Baryt (\equiv 30,12 pC. Schwefel).

Berechnet nach der Formel		gefunden
HS. C ₈ H ₇ O ₂ , S		
Kohlenstoff	46,15	46,04
Wasserstoff	7,69	8,37
Schwefel	30,76	30,12.

Die Schwefelbuttersäure : HS. C₈H₇O₂, S ist eine farblose Flüssigkeit von höchst widerwärtigem, fast unerträglichem, lange haftendem Geruch, in Wasser wenig löslich, mit Alkohol leichter mischbar, siedet bei etwa 130° C., löst eben so wie die Thiacetsäure Schwefel auf, und färbt sich damit gelblich.

Mit essigsaurem Bleioxyd erzeugt sie einen weissen voluminösen Niederschlag von *schwefelbuttersaurem Blei* : PbS. C₈H₇O₂, S. Dieses Salz löst sich in viel heissem Wasser, sowie auch in Alkohol auf, und scheidet sich beim Erkalten in farblosen Kryställchen aus, die sich leicht unter Bildung von schwarzem Schwefelblei zersetzen.

0,142 Grm. derselben, mit concentrirter Schwefelsäure zerlegt, lieferten 0,105 Grm. schwefelsaures Bleioxyd, 50,0 pC. Blei entsprechend. Obige Formel verlangt 50,14 pC. Blei.

Auf gleiche Weise, wie die Thiacetsäure und Schwefelbuttersäure, läßt sich auch eine Schwefelvaleriansäure erhalten, eine ölartige Flüssigkeit, die wo möglich einen noch furchtbareren Geruch besitzt, als die Schwefelbuttersäure.

Ich habe ausserdem noch geprüft, ob sich aus Benzoë-

säure oder benzoësaurem Aethyloxyd durch Behandlung mit Fünffach-Schwefelphosphor Schwefelbenzoësäure oder die Schwefeläthylverbindung derselben gewinnen lasse, jedoch nur ein negatives Resultat erhalten.

IV. Ueber Chlorpikrin;

von Dr. *L. Geiſſe.*

Die Zusammensetzung des Chlorpikrins : $C_2Cl_3NO_4$ hat schon längst vermuthen lassen, daß dieser Körper der Methylreihe angehört. Man kann es als Chloroform betrachten, dessen Wasserstoffatom durch Untersalpetersäure substituiert ist, oder, was auf dasselbe hinauskommt, als die Nitroverbindung von dreifach-gechlortem Methyl.

Um über diese Frage Gewißheit zu erhalten, habe ich auf Veranlassung des Herrn Prof. Kolbe das Chlorpikrin der Einwirkung verschiedener Reductionsmittel unterworfen, und geprüft, ob es sich nach Analogie anderer Nitroverbindungen in Trichlormethylamin : $C_2Cl_3 \left. \begin{array}{l} \\ H_2 \end{array} \right\} N$ überführen lasse. Ich habe zu diesem Zwecke Chlorpikrin in einer geräumigen Retorte, deren aufwärts gekehrter Hals mit dem unteren Ende eines Kühlapparates verbunden war, mit Eisenfeile innig gemischt und nach und nach Essigsäure in kleinen Portionen hinzugesetzt. Die Einwirkung ist anfangs ziemlich heftig, später wird sie schwächer und muß schließlic durch gelindes Erwärmen unterstützt werden. Sobald der Geruch des Chlorpikrins völlig verschwunden war, wurde der gesammte Inhalt der Retorte mit überschüssiger Natronlauge versetzt und damit anhaltend gekocht. Dabei verflüchtigt sich eine stark ammoniakalisch riechende Verbindung, welche, im vorgelegten

Wasser aufgefangen, diesem jenen Geruch und stark alkalische Reaction mittheilt.

Diese Flüssigkeit wurde mit Salzsäure neutralisirt, sodann im Wasserbade möglichst weit eingedampft, und das nach dem Erkalten zu einer gelblichen, an der Luft zerfließenden Krystallmasse gestehende Salz durch Umkrystallisiren aus heißem Alkohol gereinigt. Die wässrige Lösung des reinen Salzes, mit einer hinreichenden Menge von Platinchlorid versetzt, hinterliefs beim Eindampfen im Wasserbade eine Masse schöner gelber Krystalle, die durch Waschen mit einer Mischung von Alkohol und Aether von dem überschüssigen Platinchlorid befreit, und dann im Luftbad zwischen 80° und 90° C. getrocknet wurden.

0,5346 Grm. jenes Platindoppelsalzes hinterliefsen beim Erhitzen 0,2255 Grm. Platin, 42,1 pC. entsprechend.

Eine zweite Bestimmung gab 41,9 pC. Platin, nämlich 0,5591 Grm. des Doppelsalzes 0,234 Grm. Platin.

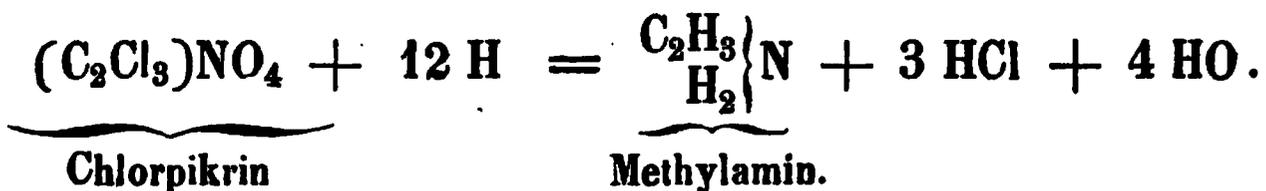
1,253 Grm., mit Kupferoxyd verbrannt, gaben 0,2234 Grm. Kohlensäure und 0,281 Grm. Wasser, einem Gehalt von 4,9 pC. Kohlenstoff und 2,5 pC. Wasserstoff entsprechend.

Jene Zahlen passen gut auf die Zusammensetzung des Methylammoniumchlorür - Platinchlorids : $\text{C}_2\text{H}_3\left\{\text{NCl}, \text{PtCl}_2\right\} \text{H}_3$:

	berechnet		gefunden	
Pt	98,5	41,6	41,9	42,1
Cl ₃	106,5	45,0	—	—
C ₂	12,0	5,0	4,9	—
H ₆	6,0	2,5	2,5	—
N	14,0	5,9	—	—
	<u>237,0</u>	<u>100,0</u>		

Demnach bewirkt der aus Eisen und Essigsäure erzeugte Wasserstoff, wenn er im Status nascens mit Chlorpikrin zusammentrifft, nicht blofs, wie ich erwartete, eine Reduction

der Untersalpetersäure, sondern zugleich auch die Substitution aller dreier Chloratome durch eben so viele Atome Wasserstoff. Ich habe Chlorpikrin noch mit verschiedenen anderen reducirenden Mitteln, z. B. Eisenvitriol und überschüssiger Kalilauge behandelt, aber nie ein chlorhaltiges Product, sondern immer Methylamin, und zwar ganz frei von Ammoniak erhalten. Seine Bildung erhellt aus folgender Gleichung :



Das bekannte Verhalten des Nitronaphtalins und Nitrotoluols gegen saures schwefligsaures Ammoniak veranlaßte mich, zu prüfen, ob das Chlorpikrin durch ähnliche Behandlung vielleicht das Ammoniaksalz der Säure $HO \cdot C_2Cl_3 \left. \begin{array}{l} \\ H \end{array} \right\} NS_2O_5$ d. i. Trichlormethylamidschwefelsäure liefere. — Bringt man zu einer alkoholischen Lösung von Chlorpikrin festes saures schwefligsaures Ammoniumoxyd, dem man von vorn herein zur Verhütung des Sauerwerdens etwas kohlen-saures Ammoniak zugesetzt hat, so erfolgt sogleich eine Einwirkung. Wenn man die Mischung dann weiter eben so behandelt, wie Hilkenkamp *) angegeben hat, so erhält man schliesslich das Ammoniaksalz einer schwefel- und chlorhaltigen Säure, dem jedoch Chlorammonium (aus dem Chlorpikrin durch theilweise Substitution des Chlors durch Wasserstoff entstanden) beigemischt ist, welches letztere sich auch durch Behandlung mit absolutem Alkohol nicht ganz entfernen liefs.

Als die beste Methode, ein einigermaßen reines Salz jener Säure darzustellen, habe ich folgende erkannt. Man leitet in eine nicht zu concentrirte alkoholische Kalilauge, in welcher zuvor eine verhältnißmäfsig kleine Menge Chlor-

*) Diese Annalen XCV, 90.

pikrin gelöst ist, einen Strom von schwefliger Säure. Unter Ausscheidung einer grossen Menge von schwefligsaurem Kali und Chlorkalium, welche die Gasleitungsröhre leicht verstopfen, geht die Umwandlung des Chlorpikrins ruhig und ohne bedeutende Wärmeentwicklung von Statten. Das Einleiten des Gases muss aber rasch unterbrochen werden, sobald das Alkali völlig neutralisirt ist. Dieser Zeitpunkt giebt sich dem Auge leicht dadurch zu erkennen, dass die Flüssigkeit plötzlich eine blutrothe Färbung annimmt. In diesem Moment ist auch alles Chlorpikrin verschwunden. Wenn man noch länger fortfährt, die schweflige Säure einzuleiten, so geht die rothe Farbe schnell in Gelb über, und es erfolgt dann sogleich eine mit so starker Wärmeentwicklung begleitete stürmische Reaction, dass die Flüssigkeit, wenn sie nicht sehr gut abgekühlt wird, überkocht. Dieselbe reagirt alsdann stark sauer und enthält nichts mehr von dem gesuchten Product.

Die rothe, vom schwefligsauren Kali und Chlorkalium abfiltrirte alkoholische Lösung muss im Vacuum über Schwefelsäure abgedampft werden; sie erstarrt, wenn sie Syrupconsistenz erlangt hat, zu einer röthlich-braunen Krystallmasse, die durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol vollständig rein erhalten werden kann. Es ist indessen schwer, diese Verbindung in völlig trockenem und zur Analyse geeignetem Zustande darzustellen. Sie enthält neben Kali, Kohlenstoff und Wasserstoff noch Schwefel und Stickstoff.

Aus diesem Kalisalz lässt sich die Kupferverbindung dadurch gewinnen, dass man seine alkoholische Lösung mit wässriger, concentrirter Kupfervitriollösung versetzt. Schwefelsaures Kali und das überschüssige schwefelsaure Kupferoxyd scheiden sich sogleich unlöslich aus, und die abfiltrirte Flüssigkeit enthält dann das Kupfersalz jener Säure, welches man nach dem Abdampfen der Lösung im Vacuum und durch Um-

krystallisiren aus absolutem Alkohol leicht frei von Schwefelsäure und Kali erhalten kann. Dasselbe krystallisirt in grünlichen Tafeln, die einen Stich ins Gelbe haben. Bei langsamer Verdunstung erhält man sie oft von beträchtlicher Gröfse. Das Salz ist im Wasser sehr leicht löslich, und verträgt weder in Lösung noch im trockenen Zustande Erhitzen auf 80° C., ohne zersetzt zu werden, wobei schwefelsaures Salz entsteht.

Ich habe leider diese Versuche unterbrechen müssen, und die Analyse des Kupfersalzes nicht beendigen können.

V. Ueber zwei neue Abkömmlinge der Phenylsäure;

von *Peter Griefs*.

Dinitrochlorphenylsäure.

Leitet man einen mäsig starken Strom von Chlorgas 15 Stunden lang in etwa 1 Pfund Phenylsäure, wobei Sorge zu tragen ist, dass sich dieselbe nicht zu sehr erhitzt, und behandelt man alsdann das resultirende chlorhaltige Product mit der dreifachen Menge gewöhnlicher starker Salpetersäure, so erhält man eine rothe, ölige Masse, welche zum größten Theile aus Dinitrochlorphenylsäure besteht. Diese Umwandlung des gechlorten Products in die Nitrochlorverbindung gelingt am Besten auf die Weise, dass man jenes in einer geräumigen Porcellanschale nach und nach in kleinen Portionen mit der Salpetersäure versetzt.

Die Einwirkung beginnt schon in der Kälte, unter reichlicher Entbindung rother Dämpfe, die zugleich einen unerträglichen, die Augen und Respirationswerkzeuge stark angreifenden, dem Chlorpikrin ähnlichen Geruch besitzen. Hat

die erste Einwirkung nachgelassen, so erwärmt man noch so lange über freiem Feuer, bis keine rothen Dämpfe mehr auftreten *).

Nach dem Erkalten wäscht man das entstandene rothe Oel sorgfältig mit Wasser, um die überschüssige Salpetersäure und die gebildete Oxalsäure zu entfernen, und übergießt es dann mit wässerigem Ammoniak. Es geseht mit demselben zu einem Krystallbrei, welcher der Hauptsache nach dinitrochlorphenylsaurer Ammoniak ist.

Um die Dinitrochlorphenylsäure rein zu erhalten, stellt man sich zunächst das reine Ammoniaksalz dar dadurch, daß man jenen Krystallbrei in heißem Wasser löst, rasch filtrirt, und die nach dem Erkalten in gelben nadelförmigen Krystallen sich absetzende Verbindung, nachdem man sie von der Mutterlauge **) befreit hat, noch einmal aus heißem Wasser umkrystallisirt. Das reine, wieder in siedendem Wasser gelöste Salz wird durch verdünnte Salpetersäure zersetzt, welche die Dinitrochlorphenylsäure in schönen hellgelben Blättchen beinahe vollständig ausfällt. Die so gewonnene, bei 100° C. getrocknete Säure gab bei der Analyse folgende Resultate :

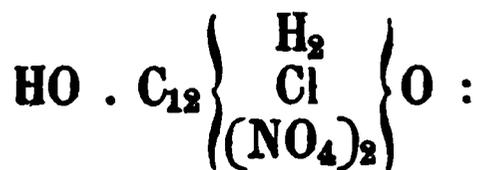
- I. 0,2525 Grm., mit Kupferoxyd und vorgelegtem Kupfer verbrannt, gaben 0,3035 Grm. Kohlensäure und 0,370 Grm. Wasser.

*) Man muß obige Operationen im Freien an einem entlegenen Orte vornehmen, um nicht zu sehr durch die unerträglich riechenden Dämpfe zu belästigen.

**) Die Mutterlauge giebt beim Eindampfen noch eine reichliche Krystallisation von demselben Salz, dem indess das Ammoniaksalz einer anderen Säure beigemischt ist. Diese letztere Säure setzt sich aus der heißen Lösung der Ammoniakverbindung nach Zusatz von Salzsäure als dickflüssiges, später erstarrendes Oel ab. Sie ist leicht schmelzbar, und wird durch Schwefelammonium in eine tiefrothe, krystallinische Amidosäure umgewandelt. Die von Laurent und Delbos beobachtete Nitrodichlorphenylsäure scheint nicht beigemischt zu sein.

- II. 0,276 Grm. gaben 0,3335 Grm. Kohlensäure und 0,400 Grm. Wasser.
- III. 0,208 Grm. gaben nach Dumas' Methode 21,5 Cubikcentimeter trockenes Stickstoffgas von 0° C. und 760 Millimeter Druck.
- IV. 0,5955 Grm. mit Aetzkalk geglüht gaben 0,390 Grm. Chlorsilber.

Aus diesen Zahlen berechnet sich die Formel :



	berechnet		gefunden			
	I.	II.	III.	IV.		
C ₁₂	72,0	32,95	32,78	32,96	—	—
H ₂	3,0	1,37	1,63	1,61	—	—
N ₂	28,0	12,82	—	—	13,03	—
Cl	35,5	16,25	—	—	—	16,2
O ₁₀	80,0	36,61	—	—	—	—
	<u>218,5</u>	<u>100,00.</u>				

Die Dinitrochlorphenylsäure krystallisirt ohne Wasser. Sie ist in heissem Wasser nur wenig löslich, und scheidet sich daraus beim Erkalten in schönen gelben Blättchen fast vollständig wieder aus. In Alkohol und Aether löst sie sich leichter. Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure nehmen beim Erwärmen grosse Mengen davon auf. Aus diesen Lösungsmitteln scheidet sie sich beim Erkalten, namentlich nach Zusatz von Wasser, in beinahe farblosen Blättchen unverändert wieder ab. Auf dem Platinblech erhitzt, schmilzt sie und sublimirt dann unverändert. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 103° C., aber erst bei 95° C. erstarrt sie wieder zu einer strahlig-krystallinischen Masse. Ihr Pulver oder Dampf eingehathmet reizt heftig zum Husten und Niesen. Ihr Geschmack ist wie der der Trinitrophenylsäure intensiv bitter, auch färbt sie wie diese die Haut gelb.

Die Entstehung der Dinitrochlorphenylsäure ist am einfachsten so zu erklären, daß man annimmt, die Phenylsäure werde durch Behandlung mit Chlor auf die angegebene Weise in Monochlorphenylsäure umgewandelt, und diese tausche dann bei der nachfolgenden Einwirkung der Salpetersäure noch zwei Atome Wasserstoff gegen zwei Atome Untersalpetersäure aus. Obgleich die Monochlorphenylsäure noch nicht bekannt ist, so ist ihre Existenz doch wohl nicht zu bezweifeln, und ihre Darstellung wahrscheinlich deshalb noch nicht gelungen, weil ihre physikalischen Eigenschaften voraussichtlich sehr wenig von denen der Phenylsäure verschieden sind. Es wäre auch möglich, daß bei obiger Behandlung der Phenylsäure mit Chlor gleich Dichlor- und Trichlorphenylsäure entstehen, und daß diese bei weiterer Behandlung mit Salpetersäure Chlor gegen Untersalpetersäure austauschen. In diesem Falle wäre aber voraussichtlich gewiß auch Nitrodichlorphenylsäure entstanden. Es ist mir indessen nicht gelungen, diese Säure unter jenen Nitroverbindungen zu entdecken, und eben so wenig hat der Versuch, die Trichlorphenylsäure durch Kochen mit Salpetersäure in eine Nitrosäure umzuwandeln, ein günstiges Resultat gegeben.

Dinitrochlorphenylsaure Salze.

Sie zeichnen sich durch große Schönheit ihrer Krystalle aus, sind sämtlich schwerlöslich in Wasser, und setzen sich aus heißer wässriger Lösung beim Erkalten leicht in röthlichen oder gelben Krystallen ab. Sie verpuffen beim Erhitzen auf dem Platinblech.



Dieses Salz, dessen Darstellung bereits oben beschrieben ist,

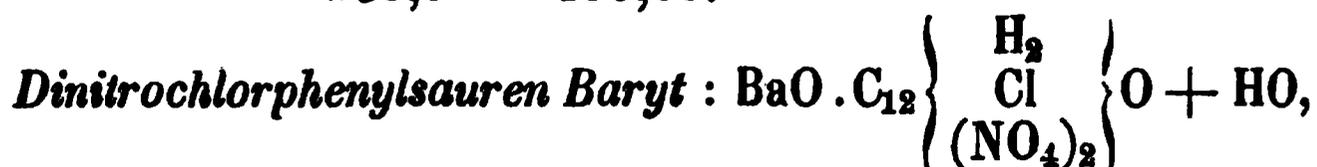
krystallisirt aus der heißen wässerigen Lösung in schön gelben, stark glänzenden Nadeln, welche beim auffallenden Lichte grün erscheinen. Bei 100° C. fängt es an zu sublimiren.

0,230 Grm., bei 100° C. getrocknet, gaben bei der Verbrennung 0,256 Grm. Kohlensäure und 0,056 Grm. Wasser (= 30,35 pC. C und 2,71 pC. H).

0,470 Grm. gaben nach Dumas' Methode 64,98 Cubikcentimeter Stickstoff auf 0° C. und 760 Millimeter Druck reducirt (= 17,37 pC. Stickstoff).

0,3175 Grm., mit Aetzkalk geglüht, lieferten 0,196 Grm. Chlorsilber = 15,27 pC. Chlor.

	Nach obiger Formel berechnet		gefunden
C ₁₂	72,0	30,57	30,55
H ₆	6,0	2,55	2,71
N ₈	42,0	17,83	17,37
Cl	35,5	15,08	15,27
O ₁₀	80,0	33,97	—
	<u>235,5</u>	<u>100,00.</u>	



erhält man durch Kochen der wässerigen Säurelösung mit kohlen-saurem Baryt; er krystallisirt in zarten gelben Nadeln, ist in Wasser schwerlöslich. Die gelbe Verbindung nimmt beim Trocknen über Schwefelsäure im luftverdünnten Raume eine tiefrothe Farbe an, die nachher beim Stehen an der Luft wieder in Gelb übergeht. Diese Farbenveränderung beruht wahrscheinlich auf einem Verlust und der Wiederaufnahme von Krystallwasser. Das längere Zeit über Schwefelsäure getrocknete Salz enthält noch 1 Atom Krystallwasser, welches bei 110° C. fortgeht.

0,613 Grm. so behandelt, verloren bei 110° C. 0,021 Grm. Wasser, einem Gehalt von 3,42 pC. entsprechend. Obige Formel verlangt 3,05 pC.

0,2945 Grm., bei 110° C. getrocknet, lieferten nach Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure und Glühen 0,1175 Grm. schwefelsauren Baryt (= 23,48 pC. Baryum).

0,228 Grm., auf gleiche Weise behandelt, gaben 0,092 Grm. schwefelsauren Baryt (= 23,83 pC. Baryum).

Die Formel des entwässerten Salzes verlangt 23,95 pC. Baryum.



Versetzt man eine concentrirte Lösung des Ammoniaksalzes mit salpetersaurem Silberoxyd, so fällt der größte Theil des gebildeten Silbersalzes nieder. Nach dem Umkrystallisiren aus heißem Wasser erhält man es in sehr schönen Blättchen von carmoisinrother Farbe, welche ins Grüne schillern und unter dem Mikroskop als schiefe rhombische Säulen erscheinen. Es ist in kaltem Wasser sehr schwerlöslich.

0,739 Grm., bei 100° C. getrocknet, gaben 0,3205 Grm. Chlorsilber = 32,64 pC. Silber; obige Formel verlangt 33,02 pC. Silber.

Das Kalisalz bildet glänzende, orangegelbe Nadeln.

Mit Kupferoxyd scheint sich die Säure in mehreren Verhältnissen zu vereinigen. Wird frisch gefälltes Kupferoxyd in der wässerigen Säure gelöst, so erhält man nach dem Verdampfen zeisiggelbe, in Wasser leichtlösliche Nadeln.



Versetzt man die Dinitrochlorphenylsäure oder ihr Ammoniaksalz mit wässerigem Schwefelammonium und digerirt bei gelinder Wärme, so nimmt die entstandene Lösung eine blutrothe Farbe an, und setzt Schwefel ab. Man engt sie

alsdann durch Abdampfen ein, filtrirt vom ausgeschiedenen Schwefel ab und fügt Essigsäure hinzu. Diese fällt die gebildete Amidonitrochlorphenylsäure fast vollständig aus. Bei dem Abdampfen jener Lösung des Ammoniaksalzes ist darauf zu achten, dass die Flüssigkeit stets etwas überschüssiges Ammoniak enthalte, damit nicht die in Wasser schwerlösliche freie Säure sich ausscheidet.

Die durch Essigsäure ausgeschiedene Amidosäure erhält man durch ein- oder zweimaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser vollkommen rein. Die Analyse der bei 100° C. getrockneten Verbindung lieferte folgende Resultate :

0,205 Grm., mit Kupferoxyd verbrannt, gaben 0,288 Grm. Kohlensäure und 0,054 Grm. Wasser (= 38,32 pC. C und 2,93 pC. H).

0,278 Grm. gaben, nach Dumas' Verfahren verbrannt, 32,92 Cubikcentimeter trockenen Stickstoff auf 0° C. und 760 Millimeter Druck reducirt (= 14,88 pC. N).

0,317 Grm., mit Aetzkalk geglüht, gaben 0,2415 Grm. Chlorsilber (= 18,84 pC. Chlor).

Diese Zahlen stimmen mit dem nach obiger Formel berechneten Procentgehalt gut überein :

	berechnet		gefunden
C ₁₂	72,0	38,19	38,32
H ₅	5,0	2,65	2,93
N ₂	28,0	14,85	14,88
Cl	35,5	18,84	18,84
O ₆	48,0	25,47	—
	<hr/> 188,5	<hr/> 100,00	

Bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet, hält die Säure noch 1 Atom Wasser gebunden, welches sie aber bei 100° C. verliert. Sie färbt sich dabei scharlachroth.

0,5385 Grm., über Schwefelsäure getrocknet, verloren beim Erhitzen auf 100° C. 0,0275 Grm. Wasser, einem Ge-

halt von 5,1 pC. entsprechend. Obige Formel plus 1 Atom Wasser erheischt durch die Ausgabe dieses Wasseratoms einen Gewichtsverlust von 4,56 pC.

Die Amidonitrochlorphenylsäure hat einen süßlichen, hintennach bitteren Geschmack, ist aber selbst in heißem Wasser nur schwer löslich. Die heiß gesättigte Lösung erstarrt beim Erkalten zu einem aus messinggelben, seideglänzenden, haarfeinen Nadeln bestehenden Krystallgewebe. In Alkohol und Aether löst sie sich sehr leicht. Von Schwefelsäure und Salzsäure wird sie schon in der Kälte aufgelöst, wobei sie wahrscheinlich chemische Verbindungen mit denselben eingeht. — Warme concentrirte Salpetersäure zerlegt sie unter Entbindung rother Dämpfe. — Sie schmilzt bei ungefähr 160° C., und erstarrt dann wieder bei 140° C. zu einer braunen krystallinischen Masse. — Auf dem Platinblech gelinde erhitzt, färbt sie sich zuerst roth, schmilzt dann, und sublimirt unter theilweiser Zersetzung.

Amidonitrochlorphenylsaure Salze.

Die Verbindungen mit den Alkalien und alkalischen Erden sind in Wasser sehr leicht löslich, die mit den schweren Metallen unlöslich. Sie sind meist gelb oder braunroth gefärbt und verpuffen beim Erhitzen auf dem Platinblech.



entsteht durch Auflösen der Säure in wässrigem Ammoniak und bildet gelbrothe Krystalle. Es löst sich in Wasser leicht mit blutrother Farbe. Diese Lösung kann nicht verdampft werden, ohne Ammoniak zu verlieren. Auch das feste Salz verliert Ammoniak, wenn man es im luftverdünnten Raume über Schwefelsäure trocknet. Nachstehende analytische Bestim-

mungen sind mit einem Salze ausgeführt, welches auf diese Art einen Tag lang getrocknet war.

0,238 Grm. gaben, mit Kupferoxyd verbrannt, 0,309 Grm. Kohlensäure und 0,081 Grm. Wasser (= 35,41 pC. Kohlenstoff und 3,78 pC. Wasserstoff).

0,157 Grm. gaben, nach Dumas' Methode verbrannt, 23,3 Cubikcentimeter trockenes Stickstoffgas, auf 0° C. und 760 Millimeter Druck reducirt :

	berechnet		gefunden
C ₁₂	72,0	35,03	35,41
H ₈	8,0	3,89	3,78
N ₃	42,0	20,44	18,64
Cl	35,5	17,28	—
O ₆	48,0	23,36	—
	<hr/> 205,5	<hr/> 100,00.	

Aus jenen Zahlen berechnet sich, dafs das Salz etwa $\frac{1}{10}$ seines Ammoniakgehaltes verloren hatte. Es verhält sich in dieser Beziehung ähnlich dem amidonitrophenylsauren Ammoniumoxyd, welches nach Gerhardt beim Eindampfen seiner wässerigen Lösung alles Ammoniak vollständig verliert und die reine Säure zurückläfst.



fällt auf Zusatz von essigsauerm Bleioxyd zu der Lösung des Ammoniaksalzes mit rothbrauner Farbe nieder.

0,118 Grm. bei 100° C. getrocknet, darauf mit Schwefelsäure versetzt und geglüht, gaben 0,062 Grm. schwefelsaures Bleioxyd, einem Gehalt von 35,9 pC. Blei entsprechend. Obige Formel verlangt 35,58 pC. Blei.

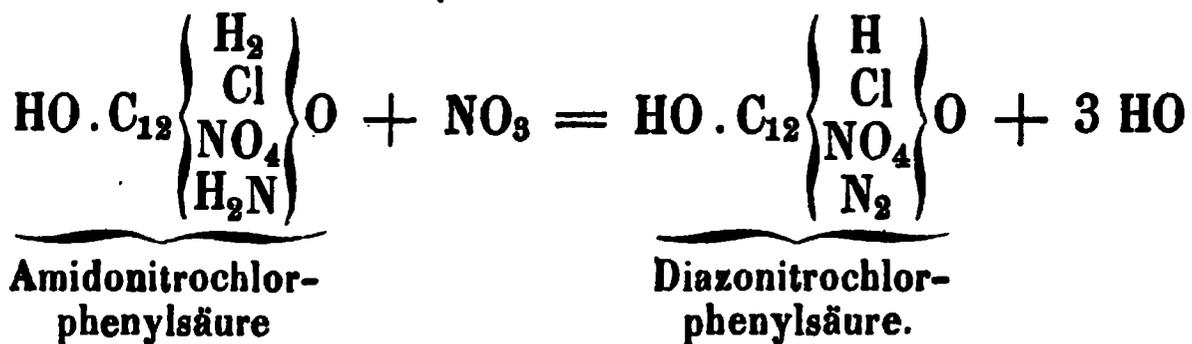
Das *Barytsalz* bildet braunrothe, in Wasser leichtlösliche Krystalle. — Mit schwefelsauerm Kupferoxyd erzeugt das Ammoniaksalz einen gelblichgrünen, mit Quecksilberchlorid

einen gelben, mit salpetersaurem Silberoxyd einen braunrothen Niederschlag.

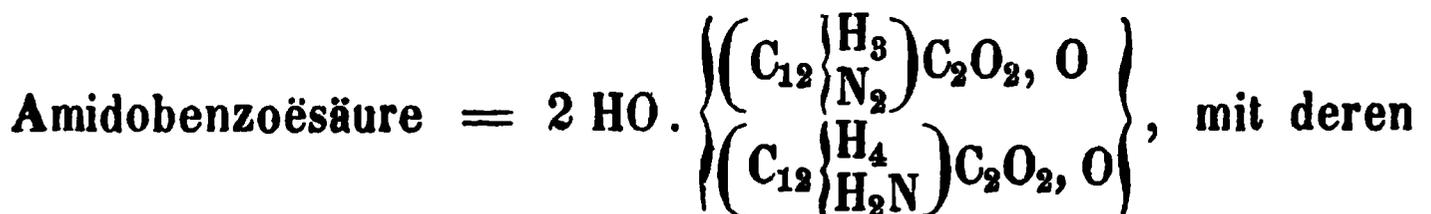
Die *Amidonitrochlorphenylsäure* verhält sich in alkoholischer Lösung gegen salpetrige Säure eben so, wie ich Bd. CVI, S. 123 von der Amidodinitrophenylsäure und Amidonitrophenylsäure kurz angegeben habe. Wird nämlich ein Strom von salpetriger Säure in die alkoholische Lösung von Amidonitrochlorphenylsäure geleitet, so erhält man eine Verbindung von der Zusammensetzung : $\text{HO} \cdot \text{C}_{12}\text{HN}_3\text{ClO}_5$, d. i.

Diazonitrochlorphenylsäure : $\text{HO} \cdot \text{C}_{12} \left\{ \begin{array}{c} \text{H} \\ \text{Cl} \\ \text{NO}_4 \\ \text{N}_2 \end{array} \right\} \text{O}$, oder Nitrochlor-

phenylsäure, welche außerdem noch zwei Atome Wasserstoff durch zwei Atome Stickstoff ergänzt enthält. — Jene Zersetzung geht nach folgender Gleichung vor sich :



Ausführlichere Mittheilungen über die aus den verschiedenen Amidosäuren durch Behandlung ihrer alkoholischen Lösungen mit salpetriger Säure resultirenden Verbindungen werden in der Kürze folgen. Es möge hier noch die kurze Notiz Platz finden, dafs die Amidobenzoësäure bei der Behandlung mit salpetriger Säure unter gleichen Verhältnissen eine Doppelsäure liefert von 1 Atom Diazobenzoësäure mit 1 Atom



Untersuchung ich eben beschäftigt bin.

VI. Ueber die Verbindungen des Valerals mit Säuren; von Dr. Fr. Guthrie und H. Kolbe.

Vor einiger Zeit hat der eine von uns *) die Vermuthung ausgesprochen, daß das zweisäurige Oxyd in dem essigsauren Glycol : $C_4H_4O_2 \cdot 2 C_4H_3O_3$ und in der essigsauren Verbindung des sogenannten Benzoläthers : $C_{14}H_6O_2 \cdot 2 C_4H_3O_3$ mit den Aldehyden identisch sein möchten, deren Zusammensetzung sie haben. Von derselben Ansicht ausgehend hat unlängst Geuther **) versucht, das Aldehyd direct mit Essigsäure zu vereinigen, und dabei eine flüssige ätherartige Verbindung erhalten, die mit dem essigsauren Glycol von Wurtz gleiche Zusammensetzung hat, aber nicht damit identisch ist. Sie unterscheidet sich nämlich von diesem theils durch ihre 24° C. niedere Siedetemperatur, theils und ganz hauptsächlich dadurch, daß sie beim Erhitzen mit Kalihydrat nicht Glycol erzeugt, sondern sich bräunt und den Geruch des Aldehydharzes ausgiebt, also Aldehyd regenerirt.

Geuther hat hiermit den Beweis geliefert, daß das zweisäurige Oxyd : $C_4H_4O_2$ in dem essigsauren Glycol ein anderer Körper ist, als das damit isomere, ebenfalls zweisäurige Aldehyd. Da indessen das Aldehyd der Essigsäure von den übrigen Aldehyden in manchen Punkten ein abweichendes Verhalten zeigt, so hielten wir es doch noch für möglich, daß andere Aldehyde derselben Reihe bei der Vereinigung mit Säuren Verbindungen liefern, die mit den gleichnamigen Verbindungen der sogenannten Glycoläther von gleicher Zusammensetzung nicht nur isomer, sondern identisch seien.

*) Kolbe's Lehrbuch der organischen Chemie I, 572.

**) Diese Annalen CVI, 249.

Wir haben, um hierüber Gewifsheit zu erhalten, die Verbindung des Valerals mit Essigsäure dargestellt und die Eigenschaften dieses Körpers mit dem vor Kurzem von Wurtz *) beschriebenen, gleich zusammengesetzten, zweifach-essigsauren Amylglycol verglichen.

Das zu diesen Versuchen benutzte Valeral haben wir nach folgendem sehr ergiebigen Verfahren dargestellt. 500 Grm. zweifach-chromsaures Kali werden in etwa 10 Pfund heifsem Wasser gelöst und mit 650 Grm. Schwefelsäure versetzt. Diese Mischung wird in einer mit dem Kühlapparat verbundenen geräumigen tubulirten Retorte auf etwa 90° C. erhitzt, und ihr dann durch ein in den Tubulus eingesetztes Trichterrohr so lange Amyloxydhydrat (im Ganzen gegen 400 Grm.) in kleinen Portionen zugesetzt, bis ein neuer Zusatz keine bemerkbare Reaction mehr hervorruft und die rothe Farbe ganz in Grün übergegangen ist. Erst zuletzt wird wieder durch untergelegte Kohlen erhitzt, und die grüne Flüssigkeit so lange im Sieden erhalten, als man noch Oel-tropfen in die Vorlage übergehen sieht. — Das gesammte Destillat wird zuerst mit verdünnter Natronlauge geschüttelt, um die Valeriansäure zu binden, und hernach das abgehobene Oel, ein Gemenge von Valeral, valeriansaurem Amyloxyd und Amyloxydhydrat, mit einer concentrirten Lösung von zweifach-schweflig-saurem Natron versetzt, wodurch das Ganze zu einer krystallinischen Masse gesteht. Diese Salzmasse wird auf ein Filter gebracht, zwischen Fließpapier ausgepresst und an der Luft getrocknet. Mittelst obiger 500 Grm. zweifach-chromsauren Kali's haben wir gegen 140 Grm. des trockenen Doppelsalzes von schwefligsaurem Valeral-Natron gewonnen. Wir haben

*) Diese Annalen CVI, 24.

daraus das Valeral durch Destillation mit verdünnter Schwefelsäure, Behandlung des Destillats erst mit Sodalösung und dann mit Wasser, und schliesslich durch Rectification des abgehobenen, über Chlorcalcium getrockneten Oels rein dargestellt.

Jenes Valeral, mit wasserfreier Essigsäure in dem Verhältniss von 1 Atom des ersteren zu 2 Atom der letzteren in einer hermetisch verschlossenen Röhre 8 Stunden lang auf 200° C. erhitzt, lieferte ein homogenes öartiges Product, woraus durch fractionirte Destillation eine ziemlich constant bei 195° C. siedende, leicht bewegliche und farblose ätherartige Flüssigkeit von 0,963 spec. Gewicht gewonnen wurde. Dieses Oel, das zweifach-essigsäure Valeral, besitzt einen angenehmen ätherartigen Geruch, reagirt neutral, ist mit Alkohol und Aether leicht, mit Wasser nicht mischbar, und wird durch dieselben nicht verändert.

0,2236 Grm., mit Kupferoxyd und zuletzt im Sauerstoffstrom verbrannt, gaben 0,4765 Grm. Kohlensäure und 0,1857 Grm. Wasser, einem Gehalt an 58,1 pC. Kohlenstoff und 9,1 pC. Wasserstoff entsprechend. — Die Formel: $C_{10}H_{10}O_2 \cdot 2 C_4H_8O_2$ verlangt 57,4 pC. Kohlenstoff und 8,5 pC. Wasserstoff.

In der Hoffnung, aus dem essigsäuren Valeral durch Zersetzung mit Kali essigsäures Kali und Wurtz's Amylglycol: $C_{10}H_{10}O_2 \cdot 2 HO$ zu erhalten, liessen wir es tropfenweise in eine Retorte auf fein gepulvertes Aetzkali fallen. Unter Wärmeentwicklung destillirte ein grosser Theil der Flüssigkeit über; dieselbe wurde zurückgegossen und darauf das Ganze bei gelinder Wärme nochmals destillirt. Was übrigging, war nicht Amylglycol, sondern Valeral, und im Rückstande befand sich essigsäures Kali.

Um zu constatiren, dass das flüssige Destillat, welches alle Eigenschaften des Valerals besass, wirklich Valeral sei, haben wir es mit einer concentrirten Lösung von zweifach-

schwefligsaurem Natron vermischt, die gebildete Krystallmasse aus Alkohol umkrystallisirt, und in der lufttrockenen Verbindung den Natrongehalt bestimmt.

0,2233 Grm. gaben 0,750 Grm. schwefelsaures Natron, einem Gehalt von 19,4 pC. Natron entsprechend. Die Formel : $\text{NaO}, \text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_2 \cdot \text{S}_2\text{O}_4 + 2 \text{HO}$ verlangt 19,7 pC. Natron.

Wir haben gefunden, dafs das Valeral auch mit Essigsäurehydrat sich zu obiger Verbindung vereinigt, wenn man sie in dem Verhältnifs von 1 Atom des ersteren auf 2 Atome des letzteren in einer hermetisch verschlossenen Röhre 4 Stunden lang auf 200° C. erhitzt. Durch fractionirte Destillation des Rohproducts wurde bei 195° C. siedendes zweifach-essigsäures Valeral von der nämlichen Zusammensetzung und denselben Eigenschaften erhalten, wie zuvor beschrieben.

Auch wasserfreie Benzoësäure vereinigt sich mit dem Valeral, wenn man sie im Verhältnifs von 2 Atomen Säure und 1 Atom des letzteren in einer hermetisch verschlossenen Röhre 6 Stunden lang auf 260° C. erhitzt. Schon bei gelindem Erwärmen löst sich die Benzoësäure in dem Valeral auf. Während des Erhaltens der auf 260° C. erhitzten Mischung geseht das Ganze zu einer festen Masse, die den Geruch des Valerals gänzlich verloren hat. Bei nachheriger Destillation gingen nur wenige Tropfen einer permanenten Flüssigkeit über, wonach die Siedetemperatur rasch auf 264° C. stieg. Was bei dieser Temperatur abdestillirte, wurde nochmals rectificirt.

Das so erhaltene zweifach-benzoësäure Valeral ist ein fester weifser krystallinischer Körper ohne Geruch und Geschmack, im Wasser unlöslich; es schmilzt bei 111° C., siedet bei 264° C.

0,2608 Grm., mit Kupferoxyd und zuletzt im Sauerstoffstrome verbrannt, gaben 0,6965 Grm. Kohlensäure und 0,1435 Grm. Wasser, einem Procentgehalt von 72,8 Kohlenstoff und

6,1 Wasserstoff entsprechend. Die Formel : $C_{10}H_{10}O_2 \cdot 2C_{14}H_6O_2$ verlangt 73,0 pC. Kohlenstoff und 6,4 pC. Wasserstoff.

Aetzkali zerlegt es in benzoësaures Kali und Valeral.

Wenn es erlaubt ist, aus obigen Thatsachen und den von Geuther mitgetheilten Beobachtungen über das zweifach-essigsäure Aldehyd einen allgemeinen Schluss zu ziehen, so existirt neben den von Wurtz entdeckten Verbindungen der zweisäurigen sogenannten Glycoläther mit Säuren noch eine zweite Reihe isomerer Verbindungen, welche als zweisäurige Basen die Aldehyde enthalten. Die ersteren, welche von dem Aethylen und dessen Homologen deriviren, liefern bei der Zersetzung durch Kalihydrat die Glycole, d. i. die Dihydrate des Aethylendioxyds und seiner Homologe; die letzteren erfahren durch Kalihydrat eine ganz ähnliche Zersetzung, wobei jedoch das basische Oxyd nicht wie vorhin 2 Atome Wasser bindet, sondern sich als solches, und zwar als ein Aldehyd, abscheidet.

Daraus folgt zugleich, dass die basischen Oxyde in den Verbindungen der Glycoläther *nicht identisch* sind mit den gleich zusammengesetzten Aldehyden. Der von Wicke *) beschriebene essigsäure Benzoläther gehört deshalb auch nicht zu den eigentlichen sogenannten Glycolverbindungen, sondern reiht sich dem zweifach-essigsäuren Aldehyd und Valeral an. Vielleicht wird man künftig aus der Dibromverbindung des unbekanntes Kohlenwasserstoffs : $C_{14}H_6$ die essigsäure Verbindung des wahren Benzoläthers noch gewinnen.

*) Diese Annalen CII, 366.

VII. Ueber die Analyse stickstoffhaltiger organischer Verbindungen;

von *Eduard Lautemann*.

Im Octoberheft dieser Annalen, CVIII, 46, hat Limpricht die interessante Beobachtung mitgetheilt, dafs das metallische Kupfer in dunkler Rothglühhitze die Kohlensäure zu Kohlenoxyd reducirt, und hieraus gefolgert, dafs die bisherige Methode der Analyse stickstoffhaltiger organischer Körper fehlerhaft sei, da das glühende vorgelegte metallische Kupfer einen Theil der darüber streichenden Kohlensäure in Kohlenoxyd verwandele, welches letztere dann unabsorbirt durch den Kaliapparat hindurchgehe. Limpricht bemerkt hierzu selbst, dafs es ihm unbegreiflich sei, wie so viele Analysen, nach dieser fehlerhaften Methode ausgeführt, richtige Resultate haben liefern können.

In der That stehen die von Limpricht angestellten Versuche, welche ergaben, dafs 50 Cubikcentimeter Kohlensäure durch eine 6 Zoll lange glühende Kupferschicht in einer Viertelstunde zu Kohlenoxyd reducirt werden, mit den bei der Elementaranalyse stickstoffhaltiger organischer Verbindungen nach dem bisherigen Verfahren gewonnenen sehr genauen Resultaten in so starkem Widerspruch, dafs sich die Frage aufdrängt, ob hier nicht vielleicht ein Umstand unbeachtet geblieben sei, welcher, bei der nicht zu bezweifelnden Richtigkeit der Angaben von Limpricht, die bisherige Methode der Analyse stickstoffhaltiger Körper von dem Vorwurf der Fehlerhaftigkeit befreien möge.

Beim Durchgehen obiger Notiz von Limpricht fällt ein Umstand auf, nämlich dafs derselbe zu dem Versuch über die Reducirbarkeit der Kohlensäure ein durch Reduction

von gekörntem Kupferoxyd mit Wasserstoff bereitetes Kupfer benutzt hat, während man doch allgemein bei der Analyse stickstoffhaltiger organischer Körper nicht solches poröses schwammiges Kupfer, sondern Kupferdrehspäne vorlegt. Auf Grund dieser Verschiedenheit der Verhältnisse forderte mich Herr Prof. Kolbe auf, zu versuchen, ob das dichte Kupfer mit blanker metallglänzender Oberfläche eben so wie das poröse schwammige Metall bei dunkler Rothgluth die Kohlensäure zu Kohlenoxyd reducirt.

Um das zu erwartende Resultat mit Limplricht's Beobachtung besser vergleichen zu können, habe ich zunächst den von ihm angestellten Versuch wiederholt. Ich füllte zu diesem Zwecke den hinteren Theil einer Verbrennungsröhre von sehr schwer schmelzbarem Glase bis fast zur halben Länge des ganzen Rohrs mit 30 Grammen fein gepulverten, chemisch reinen doppelt-kohlensauren Kali's, legte dicht vor diese Schicht einen frisch ausgeglühten Asbestpfropfen, und brachte in den vorderen Theil der Röhre eine Lage jenes durch Reduction von gekörntem Kupferoxyd bereiteten porösen Kupfers von etwa 31 Centimeter Länge. Nachdem die Hälfte des angewandten doppelt-kohlensauren Kali's durch umgelegte Kohlen zersetzt war, und die Kohlensäure alle Luft vollständig ausgetrieben hatte, wurde das Kupfer seiner ganzen Länge nach möglichst stark geglüht, dann die andere Hälfte des Kalisalzes so allmähig erhitzt, daß das Gas aus der vorn eingesetzten Gasleitungsröhre etwa mit derselben Schnelligkeit ausströmte, mit welcher bei der Elementaranalyse die Kohlensäure in den Kaliapparat eintritt. Das Gas wurde, sobald die Kupferschicht durch und durch glühend war, in einer mit frisch ausgekochter, starker Kalilauge gefüllten Röhre aufgefangen.

Von der aus 15 Grm. doppelt-kohlensauren Kali's entbundenen Kohlensäure (etwa 6,5 Grm. oder 3300 Cubikcen-

timeter) erhielt ich 43 Cubikcentimeter (= 0,086 Grm., d. i. 1,3 pC.) in Kohlenoxyd verwandelt. Berechnet man hieraus, wie groß der Verlust an Kohlensäure bei der Verbrennung organischer Verbindungen sein wird, wenn etwa 1 Grm. Kohlensäure über eine eben so lange glühende Kupferschicht streicht, so ergibt sich, daß etwa 13 Milligramm in Form von Kohlenoxyd durch den Kaliapparat unabsorbirt hindurchgehen werden. Bei halb so langer Kupferschicht ist der Verlust immer noch 6 Milligramm, und jedenfalls viel zu beträchtlich, als daß er hätte übersehen werden können.

Ich habe nun jenen Versuch wiederholt, und mit Beibehaltung aller übrigen Verhältnisse das poröse schwammige Kupfer durch eine gleich lange Lage von frisch reducirten blanken Kupferdrehspänen ersetzt. Von den wieder aus 15 Grm. doppelt-kohlensauren Kali's entwickelten, und im langsamen Strome über das stark glühende Kupfer streichenden 3300 Cubikcentimetern Kohlensäure wurden diesmal nicht mehr als 1,6 Cubikcentimeter = 0,0032 Grm., also nur 0,05 pC., zu Kohlenoxyd reducirt.

Bei der Elementaranalyse, wenn eine 31 Centimeter lange Schicht Kupferdrehspäne vorliegt, und 1 Grm. Kohlensäure dieselbe durchstreicht, wird demnach der durch die Reduction der Kohlensäure verursachte Fehler bloß $\frac{1}{2}$ Milligramm, bei Anwendung einer halb so langen Kupferschicht (selten ist dieselbe länger als 15 Centimeter) nur 0,00025 Grm. betragen. Dieser Fehler ist geringer als die gewöhnlichen Beobachtungsfehler, und wird dadurch noch viel kleiner, wenn nicht vollkommen beseitigt, daß in der Verbrennungsröhre die der Mündung zunächst liegende Kupferschicht, welche zuerst glühend wird, sich, da die Röhre Luft enthält, mit einer dünnen Oxydhaut überzieht, und so der geringen Menge des gebildeten Kohlenoxyds Gelegenheit giebt, vor

dem Austritt aus dem Verbrennungsrohr sich wieder zu Kohlensäure zu oxydiren.

Ich glaube damit das bisherige Verfahren der Analyse stickstoffhaltiger organischer Verbindungen von dem Verdacht der Fehlerhaftigkeit entlastet zu haben. Die Methode und die damit erzielten Resultate sind genau, wenn nicht poröses, schwammiges Kupfer, sondern ausgeglühte, dann im Wasserstoff reducirte und vor dem Gebrauch im Wasserbade erhitzte Kupferdrehspäne vorgelegt werden, welche im hiesigen Laboratorium stets zu diesem Zwecke benutzt sind, und, wie man wohl annehmen darf, überall Anwendung gefunden haben, wo solche Analysen genaue Resultate gaben.

**Ueber das Verhalten des Kupfers, zu Kohlensäure
bei Glühhitze;
nach *Perrot* *).**

Nach *Perrot* zersetzt metallisches Kupfer, durch Reduc-
tion geglühter Kupferdrehspäne im Wasserstoffstrom darge-
stellt, Kohlensäure, mag sie feucht oder trocken übergeleitet
werden, bei Dunkel- bis Hellrothglühhitze nicht; das über
das Kupfer geleitete Gas war noch vollständig durch Kalilauge
absorbirbar. Aber Kupfer, das nicht ganz rein, sondern mit
etwas Eisen oder Messing verunreinigt ist, bewirkt Zersetzung
der Kohlensäure und Bildung von Kohlenoxydgas.

*) *Compt. rend.* XLVIII, 53.

Ueber die Formeln des Kapnicits und Wavellits;

von *G. Stüdeker*.

In den Sitzungsberichten der Wiener Academie vom Jahre 1855 (XVI, 177) beschrieb Kenngott ein Mineral von Kapnik in Ungarn, welches im Handel unter dem Namen Felsöbanyt vorkam, von dem er aber nachwies, daß es bestimmt davon verschieden sei. Später referirte er darüber ausführlich in seiner *Uebersicht der Resultate mineralogischer Forschungen* (1855, S. 19) und beschrieb es unter dem Namen Kapnicit als eigene Species. Nach einer Analyse von C. v. Hauer sollte dieses Mineral aus 75,75 pC. Thonerde, 6,20 pC. Schwefelsäure und 18,55 pC. Wasser bestehen.

Bei Durchsicht der Sammlung Sr. Kaiserl. Hoheit des Herrn Erzherzogs Stephan von Oesterreich im Herbste vorigen Jahres (1857) fand Kenngott ein Mineral, das ebenfalls aus Ungarn stammte, dessen Fundort aber nicht näher bekannt war, und das, obwohl blafsbraun von Farbe, doch durch seine Krystallgestalt, durch seine Kugelbildung und durch sein Vorkommen, sowie durch sein sonstiges Verhalten mit dem Kapnicit übereinstimmte. Professor Kenngott hatte die Güte, mir von diesem Mineral einige sehr reine Stücke für die Analyse mitzutheilen.

Nach Kenngott's Bestimmungen sind die Krystalle Combinationen eines stumpfen rhombischen Prisma's mit den Längsflächen und einem etwas stumpferen Querdoma; zuweilen sind die Combinationskanten desselben mit der Längsfläche abgestumpft durch die Flächen einer orthorhombischen Pyramide.

Die nelkenbraunen kugelförmigen Krystallaggregate von etwa 3 bis 4 Millimeter Durchmesser ließen sich von dem

mit etwas Bleiglanz durchsetzten Quarz, auf welchem sie safsen, leicht ablösen, und zerfielen beim Zerdrücken in fächerförmige Segmente, die an der Basis völlig farblos waren, und nur am oberen Theile bräunliche Streifung zeigten. Das spec. Gew. betrug 2,356. Die Krystalle liefsen sich leicht zerreiben und gaben ein schwach gelbliches Pulver, das von concentrirter Salzsäure nicht merklich angegriffen wurde. Beim Erhitzen im Glasrohr färbte sich das Pulver schwach grau, während viel Wasser fortging, und bei völliger Glühhitze trat ein eigenthümliches Verstäuben ein, das aber, wie ich später beobachtet habe, auch beim Erhitzen des Wavellits von Langstrigis und von Czernowitz, also wahrscheinlich bei allen Wavelliten stattfindet. Das ausgetriebene Wasser reagirte sauer durch etwas Flusssäure, die aber in so geringer Menge vorhanden war, dafs eine merkliche Einwirkung auf die Glaswand nicht beobachtet wurde. Vor dem Löthrohr gab das Mineral beim Befeuchten mit Kobaltlösung eine schöne Thonerdereaction, ein Gehalt an Schwefelsäure war weder mit dem Löthrohr noch auf nassem Wege zu entdecken, dagegen gab sich eine reichliche Menge von Phosphorsäure zu erkennen.

Das Mineral enthielt mithin dieselben Bestandtheile wie der Wavellit, jedoch in abweichendem Verhältnifs, wie aus der quantitativen Analyse hervorging.

Zur Trennung der Phosphorsäure von der Thonerde und vom Eisenoxyd, das in geringer Menge vorhanden war, wurde die Methode von Otto benutzt, die ohne Zweifel von allen Methoden, die man in Vorschlag gebracht hat, die bequemste, die billigste und auch die sicherste ist, wenn nur die im Folgenden mitgetheilten beiden Vorsichtsmafsregeln nicht aufser Acht gelassen werden.

1) In Rose's Handbuch der analytischen Chemie (II, 522 und 533) findet sich die Angabe, dafs die aus der mit Wein-

säure versetzten salzsauren Lösung des Thonerdesalzes gefällte phosphorsaure Ammoniak-Magnesia nur wenige Stunden stehen dürfe, weil bei längerer Berührung sich ein Theil des Niederschlages in der weinsäurehaltigen Flüssigkeit wieder auflöse. Diefs ist indess nur dann der Fall, wenn die Flüssigkeit in einem offenen Glase oder gar an einem warmen Ort längere Zeit stehen bleibt, indem dann ein ansehnlicher Theil des überschüssigen Ammoniaks, das zur vollständigen Fällung der phosphorsauren Ammoniak-Magnesia aus der salzreichen Flüssigkeit nothwendig ist, abdunstet. Um sicher alle Phosphorsäure auszufällen, ist es unerläßlich, daß die mit schwefelsaurer Magnesia und überschüssigem Ammoniak versetzte Lösung *längere* Zeit, etwa 24 Stunden oder besser 36 Stunden lang, in einem mit einer fest aufliegenden Glasplatte verschlossenen Becherglase an einen kühlen Ort gestellt wird, ehe man zur Filtration schreitet.

2) Die aus der weinsäurehaltigen Lösung gefällte phosphorsaure Ammoniak-Magnesia enthält stets, wie bereits von W. Mayer nachgewiesen worden ist, basische weinsaure Magnesia, wodurch die Bestimmung der Phosphorsäure zu hoch ausfällt, wenn der Niederschlag ohne weiteres geglüht und gewogen wird. Um diesen Fehler sicher zu umgehen, muß der Niederschlag zunächst in einem Porcellantiegel bis zur Zerstörung der Weinsäure erhitzt werden. Diese Temperatur liegt sehr tief unter der, bei welcher die Phosphorsäure in Pyrophosphorsäure übergeht. Da sich aber doch beim Verbrennen des Filters stets eine kleine Menge von pyrophosphorsaurem Salz bildet, so löst man den ganzen Inhalt des Tiegels in Salzsäure, digerirt einige Zeit bei der Hitze des Wasserbades, filtrirt, und fällt aus der Lösung die phosphorsaure Ammoniak-Magnesia durch Ammoniak, die dann geglüht und als pyrophosphorsaure Magnesia gewogen wird. — Der Niederschlag kann eine Spur Thonerde enthalten;

ist aber der ursprünglichen Lösung vor der Fällung mit Ammoniak nicht allzuwenig Weinsäure zugesetzt worden, so ist der durch diese Verunreinigung entstehende Fehler so gering, daß er keine Berücksichtigung verdient.

Für die Bestimmung der Phosphorsäure neben Thonerde ist es noch von Wichtigkeit, daß der durch Ammoniak gefällte und geglühte Niederschlag sich bei anhaltender Digestion mit Salzsäure vollständig auflöst, und daß dabei die Pyrophosphorsäure *vollständig* in die gewöhnliche Modification übergeht. (Bei mehreren Versuchen, die ich angestellt habe, wurde der geglühte Niederschlag 12 bis 16 Stunden lang mit Salzsäure im Wasserbade erhitzt.) Es kann also zunächst das Gesamtgewicht von Phosphorsäure und Thonerde bestimmt, dann die Phosphorsäure abgeschieden und die Thonerde aus dem Verlust berechnet werden.

Zur quantitativen Analyse des von Prof. Kenngott erhaltenen Minerals wurden 0,9902 Grm. im fein gepulverten Zustande mit Kalihydrat geschmolzen, in Salzsäure gelöst, die Lösung zur Trockne verdampft und der Rückstand in Salzsäure und Wasser aufgenommen. Es blieb eine sehr geringe Menge Kieselsäure zurück, die schon bei der obigen Angabe in Abrechnung gebracht worden ist.

Die Lösung wurde darauf nach hinreichendem Zusatz von Salmiak mit Ammoniak gefällt, der Niederschlag nach längerem Stehen auf einem Filtrum gesammelt, gewaschen, und, um jede Spur von anhängendem Chlorkalium zu entfernen, noch einmal in Salzsäure gelöst und wieder gefällt.

Beide Filtrate enthielten Phosphorsäure. Durch Einengen und Fällern mit schwefelsaurer Magnesia wurden 0,0608 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia = 0,0389 Grm. Phosphorsäure erhalten.

Der Niederschlag von phosphorsaurer Thonerde wog 0,7045 Grm. Er wurde, unter Berücksichtigung der mitge-

theilten Vorsichtsmafsregeln, in Salzsäure gelöst, und die mit Weinsäure versetzte und mit Ammoniak übersättigte Lösung mit schwefelsaurer Magnesia gefällt *). Nach Entfernung der beigemengten basischen weinsauren Magnesia wurden 0,4885 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia = 0,3125 Grm. Phosphorsäure erhalten.

Das Gewicht der Thonerde betrug mithin 0,392 Grm., und die Gesamtmenge der Phosphorsäure 0,3514 Grm.

Ein Versuch, den Wassergehalt des Minerals direct zu bestimmen, mislang, da ein Theil des Pulvers, trotz des aufgelegten Deckels, beim Glühen verstäubte, und den oberen Theil der äufseren Wand des Tiegels mit einem weissen Ueberzug bedeckte. (Die Gewichtsabnahme betrug etwas über 26 pC.) Der Wassergehalt muss daher aus dem Verlust berechnet werden, was um so unbedenklicher geschehen darf, da bei der Bestimmung der Gesamtmenge der phosphorsauren Thonerde und der Phosphorsäure, welche im Filtrat blieb, kein erheblicher Fehler eintreten konnte, und da die Quantität des vorhandenen Fluors, der qualitativen Prüfung zufolge, zu gering war, als dafs man sie für einen wesentlichen Bestandtheil des Minerals halten dürfte.

Aus den mitgetheilten Bestimmungen berechnet sich die Formel :



Die folgende Zusammenstellung der aus der Formel berechneten und der gefundenen Werthe ergibt eine genügende Uebereinstimmung :

*) Das Filtrat gab auf Zusatz von Schwefelammonium nur eine grüne Färbung. Die beim Erwärmen sich abscheidenden Flocken von Schwefeleisen wurden zwar gesammelt und in Eisenoxyd übergeführt; die Quantität war aber zu gering, um eine Wägung zu gestatten.

	berechnet		gefunden
3 Aeq. Thonerde	154,2	39,02	39,59
2 „ Phosphorsäure	142,0	35,92	35,49
11 „ Wasser	99,0	25,06	24,92
	<hr/> 395,2	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00.

Um das Verhältniß zwischen Phosphorsäure und Thonerde zu controliren, habe ich es nicht für überflüssig gehalten, auch das geglühte Mineral, und zwar nach der Methode von Berzelius, zu analysiren.

0,4462 Grm. wurden mit gleich viel Kieselsäure und dem sechsfachen Gewicht Soda zusammengesmolzen, die geglühte Masse in Wasser gelöst und vertheilt, und mit einer reichlichen Menge kohlensaurem Ammoniak und etwas Salmiak versetzt, worauf ein dickflockiger Niederschlag entstand. Nach 12 stündigem Stehen wurde filtrirt, das Filtrat durch Erhitzen möglichst von kohlensaurem Ammoniak befreit, dann mit Salzsäure übersättigt und nach Austreibung der Kohlensäure Ammoniak bis zur alkalischen Reaction zugesetzt. Durch Fällung der klaren Lösung mit schwefelsaurer Magnesia und Glühen des Niederschlags wurden 0,3312 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia erhalten. Diefs Resultat stimmt mit der früheren Analyse überein :

	berechnet		gefunden
3 Aeq. Thonerde	154,2	52,06	52,52
2 „ Phosphorsäure	142,0	47,94	47,48
	<hr/> 296,2	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00.

Den Analysen zufolge schien also das in der Sammlung des Erzherzogs Stephan von Oesterreich gefundene Mineral durchaus verschieden zu sein von dem Kapnicit. Da aber beide Körper in ihrer Form und in allen Eigenschaften sehr nahe übereinstimmen, so mußte eine sorgfältige Vergleichung als wünschenswerth erscheinen, und Prof. Kenngott hatte die Güte, mir einige, allerdings sehr kleine, aber vollkommen

reine Stücke des Kapnicits von Kapnik von Herrn Kranz in Bonn zu verschaffen. Zn einer quantitativen Analyse reichte das erhaltene Material nicht aus, die qualitative Analyse ergab aber die völlige Abwesenheit von Schwefelsäure und einen sehr grossen Gehalt an Phosphorsäure.

Es kann somit keinem Zweifel unterliegen, dafs v. Hauer die Phosphorsäure im Kapnicit übersehen hat, und es ist mehr als wahrscheinlich, dafs der gefundene Schwefelsäuregehalt von einer Verunreinigung des zur Aufschliessung angewandten Alkali's herrührt. Unter dieser Voraussetzung erhöht sich der von v. Hauer angegebene Wassergehalt des Kapnicits (da derselbe aus dem Verlust berechnet wurde) um das Gewicht der Schwefelsäure, und es stellt sich dann eine nahe Uebereinstimmung zwischen den von mir und v. Hauer erhaltenen analytischen Resultaten heraus :

	berechnet	Städeler	v. Hauer
Phosphorsaure Thonerde	74,94	75,08	75,75
Wasser	25,06	24,92	24,25
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00.

Eine neue Analyse des Kapnicits von Kapnik bleibt noch wünschenswerth; bis dahin aber, dafs neue Bestimmungen gemacht worden sind, dürften beide Minerale als identisch anzusehen, und für den Kapnicit die oben aufgestellte Formel anzunehmen sein.

Der Wavellit steht dem Kapnicit sehr nahe. Beide Minerale haben in der Form Aehnlichkeit, beide haben nahe übereinstimmende spec. Gewichte ($W. = 2,3$ bis $2,4$), sie verhalten sich, wie oben angegeben worden, ähnlich beim Erhitzen, und das Verhalten gegen Säuren ist genau dasselbe. Nach einer Angabe in Hausmann's Handbuch der Mineralogie (II, 1088) soll sich der Wavellit in Säuren lösen; von kochender Salzsäure wird er aber eben so unbedeutend angegriffen, wie der Kapnicit.

Berzelius, der zuerst auf einen Fluorgehalt des Wavellits aufmerksam machte, stellte dafür die Formel : $\text{Al}_2\text{Fl}_3 + 3 (4 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{PO}_5) + 54 \text{ aq.}$ auf, und Hermann, dessen Fluorbestimmung weit geringer ausfiel, leitete aus seiner Analyse die Formel : $3 (\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{HFl}) + 6 (4 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{PO}_5) + 108 \text{ aq.}$ ab, die später von Rammelsberg in den Ausdruck $(\text{Al}_2\text{Fl}_3 + 2 \text{Al}_2\text{O}_3) + 6 (4 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{PO}_5) + 108 \text{ aq.}$ umgewandelt wurde.

Diese jedenfalls nicht annehmbaren Formeln sind entstanden, indem man das in dem Mineral gefundene Fluor als einen wesentlichen Bestandtheil betrachtete. Erwägt man aber, daß sich unsere Methoden der Fluorbestimmung keineswegs durch Genauigkeit auszeichnen, zumal wenn nur über wenig Substanz verfügt werden kann, daß die Bestimmungen von Berzelius und von Hermann ansehnlich von einander abweichen, daß Fuchs in dem Wavellit von Barnstaple kein Fluor und Erdmann in verschiedenen Wavelliten nur Spuren davon auffand, so ist es klar, daß das Fluor nicht als ein wesentlicher Bestandtheil betrachtet werden kann.

Der Wavellit ist gewässerte phosphorsaure Thonerde, und gewöhnlich verunreinigt durch Fluoraluminium, Fluoreisen oder auch Fluorcalcium.

Berzelius führt unter den Bestandtheilen des Wavellits von Barnstaple $\frac{1}{2}$ pC. Kalk an, der ohne Zweifel in der Form von Fluorcalcium vorhanden war. Außerdem enthielt er neben anderen Fluorverbindungen und Eisen auch noch Mangan; das Mineral war also sehr unrein, und es kann daher aus Berzelius' Analyse keine Formel abgeleitet werden. Am reinsten scheint der von Fuchs analysirte Wavellit von Barnstaple gewesen zu sein, dessen Zusammensetzung mit der Formel :



übereinstimmt. Auch die Analysen von Erdmann (Wav. von Langstrigis) und von Hermann (Wav. von Zbirow in Böhmen) führen zu derselben Formel, wenn man das von beiden Chemikern gefundene, nahezu 1 pC. betragende Eisenoxyd der Thonerde zuzählt, und den von Hermann angegebenen, nicht bedeutenden Fluorgehalt unberücksichtigt läßt:

Aeq.	berechnet		Fuchs		Erdmann	Hermann
3 Thonerde	154,2	37,32	37,16	37,20	37,60	37,59
2 Phosphorsäure	142,0	34,37	34,84	35,12	34,06	34,29
13 Wasser	117,0	28,31	28,00	28,00	28,34	28,12
	413,2	100,00	100,00	100,32	100,00	100,00.

Bei den Analysen von Erdmann und Hermann ist der Verlust als Wasser in Rechnung gebracht worden. Die Uebereinstimmung der sämtlichen Analysen mit der Formel ist so vollständig, wie sie nur irgend von einer Substanz, die nicht durch Umkrystallisiren gereinigt werden kann, erwartet werden darf. — Kapnicit und Wavellit unterscheiden sich mithin nur durch 2 Aeq. Krystallwasser, welche der letztere mehr enthält.

Ueber die Anwendbarkeit des molybdänsauren Ammoniak zur Nachweisung von Phosphorsäure;

von *Demselben.*

Seit Struve und Svanberg das molybdänsaure Ammoniak als Reagens auf Phosphorsäure empfohlen haben, hat sich dasselbe in vielen Laboratorien Eingang verschafft, und Fresenius führt in der letzten Ausgabe seiner Anleitung zur qualitativen Analyse (S. 150) an, daß die Reaction so empfindlich sei, daß man mit Hülfe derselben in fast allen

Salzen und in den meisten Mineralien Phosphorsäure nachweisen könne.

Schon vor längerer Zeit hat man aber gefunden, daß sich die Arsensäure gegen molybdänsaures Ammoniak ähnlich verhält, wie die Phosphorsäure; Struve *) theilt mit, daß Lösungen, die nur $\frac{1}{30000}$ Arsensäure enthalten, mit Salpetersäure und molybdänsaurem Ammoniak erhitzt, noch einen deutlichen gelben Niederschlag geben. Bechamp **) giebt ferner an, daß die Salpetersäure unter gewissen Bedingungen eine ähnliche Reaction hervorbringe, und Knop ***) hat vor Kurzem darauf aufmerksam gemacht, daß unter Umständen auch kieselsäurehaltige Flüssigkeiten zu Irrungen Veranlassung geben können. Damit ist aber, wie ich beobachtet habe, die Quelle von Irrthümern noch keineswegs erschöpft.

Entsteht in der zu prüfenden, nicht erhitzten Flüssigkeit auf Zusatz von molybdänsaurem Ammoniak sogleich ein gelber Niederschlag, so ist allerdings an der Anwesenheit der Phosphorsäure nicht zu zweifeln; in diesem Falle erzeugt aber auch ein Magnesiasalz und Ammoniak stets einen Niederschlag von krystallinischer phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia, und die Anwendung des weniger leicht rein zu habenden molybdänsauren Ammoniaks wird also mindestens überflüssig. Bei *großem* Phosphorsäuregehalt ist das letzte Reagens aber auch unzuverlässig, denn wird kein hinreichend großer Ueberschuß davon angewandt, so tritt, wie schon H. Rose in seinem Handbuch der analytischen Chemie (I, S. 525) mitgetheilt hat, die Reaction nicht ein.

*) Petersb. Acad. Bull. XI, 136; Jahresber. 1853, S. 666.

**) Journ. d. pharm. (3) XXIX, 15; Jahresber. 1856, S. 743.

***) Chem. Centralblatt 1857, Nr. 44 und 54; 1858, Nr. 7.

Das molybdänsaure Ammoniak als Reagens für Phosphorsäure hat somit für die qualitative Analyse nur dann einigen Werth, wenn man auf so geringe Mengen von Phosphorsäure zu prüfen hat, daß Magnesiumsalze keinen Niederschlag mehr hervorbringen. In allen anderen Fällen, auch wenn alkalische Erden oder Thonerde vorhanden sind, kann man das molybdänsaure Ammoniak recht gut entbehren.

Struve und Svanberg gaben nun an, wenn durch molybdänsaures Ammoniak bei überschüssig zugesetzter Salzsäure oder Salpetersäure nur eine gelbe Färbung entstehe, so beweise dies schon sicher die Anwesenheit von Phosphorsäure, und wenn diese auch in so geringer Menge vorhanden sei, daß die Färbung in der Kälte nicht sichtbar werde, so erscheine diese doch beim Erhitzen und verschwinde wieder beim Erkalten.

Dieses letzte Verhalten nimmt man allerdings bei der Untersuchung sehr vieler Körper wahr; aber weit häufiger, als hierdurch ein wirklicher Phosphorsäuregehalt angezeigt wird, täuscht man sich und gelangt zu einem falschen Schluss, denn überall, wo kleine Mengen von Eisen vorhanden sind, nimmt man dieselbe Farbenerscheinung wahr.

Vermischt man eine Eisenchloridlösung mit Wasser bis zur völligen Entfärbung, und setzt Salzsäure hinzu, so tritt sogleich eine gelbe Färbung ein, die beim Erhitzen in ein lebhaftes Gelb übergeht. Und selbst wenn man die Flüssigkeit mit einer so großen Menge Wasser verdünnt hat, daß sie auf Zusatz von Salzsäure völlig farblos bleibt, so wird sie dennoch beim Erhitzen lebhaft gelb und während des Erkaltes wieder völlig farblos. — Ganz entsprechend verhält sich auch die Lösung des salpetersauren Eisenoxyds nach Zusatz von Salpetersäure.

Derselbe Farbenwechsel, den man, bei Gegenwart von Molybdänsäure und Ammoniak, als charakteristisch für die Phos-

phorsäure anzusehen pflegt, tritt also auch ein, wenn die Lösung eine Spur Eisen enthält, aber nicht nur bei Gegenwart von Molybdänsäure, sondern auch bei Abwesenheit derselben. Das molybdänsaure Ammoniak kann somit nur dann bei der Analyse Anwendung finden, wenn man sich zuvor überzeugt hat, daß sowohl die saure Lösung desselben, als auch die zu prüfende stark saure Flüssigkeit beim Erhitzen keinen Farbenwechsel zeigt.

Um zu erfahren, wie empfindlich die Reaction des molybdänsauren Ammoniaks sei, habe ich eine Lösung von phosphorsaurem Ammoniak mit schwefelsaurer Magnesia gefällt und den Niederschlag nach 18stündigem Stehen abfiltrirt. Das Filtrat wurde mit concentrirter Salzsäure übersättigt (wobei sich das Volumen kaum merklich vergrößerte), und mit einer vorher gekochten und filtrirten farblosen Lösung von molybdänsaurem Ammoniak in Salpetersäure versetzt. Es trat dadurch nicht die geringste Färbung ein, und obwohl die Flüssigkeit durch Erhitzen bis nahe zum Sieden schwach gelblich wurde, so war doch diese Färbung so äußerst gering, daß sie nur bei Anwendung der ganzen Menge des Filtrats in einem 2 bis 2 $\frac{1}{2}$ '' weiten Becherglase zu bemerken war. In einem Probircylinder von gewöhnlicher Weite war auch bei Siedhitze nicht die geringste Färbung wahrzunehmen.

Aus Fresenius' Bestimmung der Löslichkeit der phosphorsauren Ammoniak-Magnesia in ammoniakalischem Wasser berechnet sich, daß die Phosphorsäure durch Magnesia nahezu bis auf $\frac{1}{155000}$ ausgefällt werden kann, und aus dem mitgetheilten Versuch ergiebt sich, daß bei solcher Verdünnung auch nur dann durch molybdänsaures Ammoniak noch eine gelbliche Färbung beim Erhitzen wahrzunehmen ist, wenn man über ein größeres Quantum der Lösung zu verfügen hat. In diesem Falle ist es aber kaum unbequemer und jedenfalls sicherer,

wenn man die Lösung durch Eindampfen concentrirt und die Phosphorsäure durch Magnesia fällt; wird dabei auch nur ein geringer Niederschlag erhalten, so läßt doch das Mikroskop über die Natur desselben niemals Zweifel aufkommen.

Ich halte somit das molybdänsaure Ammoniak zur qualitativen Bestimmung der Phosphorsäure mindestens für völlig überflüssig, und ebenso überflüssig ist es zur quantitativen Bestimmung derselben, da in einer Lösung, aus der keine phosphorsaure Ammoniak-Magnesia mehr gefällt werden kann, auch durch molybdänsaures Ammoniak kein Niederschlag entsteht. Außerdem kann ein solcher Niederschlag nicht ohne Weiteres zur Wägung gebracht, sondern muß zuvor in phosphorsaure Ammoniak-Magnesia übergeführt werden; man erhält daher bei dieser Bestimmungsmethode keine grössere Genauigkeit, sondern nur einen doppelt grossen Fehler der Analyse.

Ueber die chlorige Säure;

von *J. Schiel.*

Zur Darstellung der chlorigen Säure empfiehlt Millon in seiner bewundernswerthen Arbeit über die Oxyde des Chlors, eine Flasche von 300 bis 400 Cubikcentimeter Inhalt bis nahe an den Rand mit einem Gemenge von chlorsaurem Kali, Weinsäure und verdünnter Salpetersäure zu füllen und vorsichtig bis höchstens 45° bis 50° zu erhitzen. Es wird dabei empfohlen, weder das angegebene Mafs der Entwicklungsflasche, noch die Temperatur von 50° zu überschreiten,

und die Hand- und Lehrbücher der Chemie, namentlich das vortreffliche Lehrbuch von Otto-Graham, warnen sehr nachdrücklich und mit gesperrter Schrift gegen eine Ueberschreitung dieser Grenzen. Es ist indessen die so ängstlich als unerläßlich betrachtete Vorsicht ganz unnöthig, wenn man sich zur Darstellung der chlorigen Säure eines reinen chlorsauren Kali's und einer reinen Salpetersäure bedient; ich habe sogar in letzterer Zeit gefunden, daß ein sehr geringer Gehalt von Schwefelsäure, der indessen bei Zusatz von salpetersaurer Barytlösung noch im Stand ist, eine ziemlich starke Trübung zu erzeugen, die Anwendung der Salpetersäure nicht beeinträchtigt. Ich habe die chlorige Säure aus Gefäßen dargestellt, die mehr als den zwanzigfachen Inhalt der von Millon empfohlenen Flaschen hatten und in denen daher mehrere Pfunde chlorsaures Kali zu einer Operation verwendet werden konnten; die Temperatur des Wasserbades, das die Entwicklungsflasche aufnahm, war häufig über 60 Grad. Ein Erhitzen des Wasserbads über 57°, eine Temperatur, bei welcher die chlorige Säure sich zersetzt, hat keinen besonderen Nachtheil, wenn man sich einer etwas langhalsigen Flasche bedient, und dieselbe in der Art füllt, daß der Hals, der sich vollständig aufserhalb des Wasserbades befinden muß, ungefähr zur Hälfte von der Flüssigkeit eingenommen wird, nachdem sich dieselbe durch Erwärmen ausgedehnt hat.

Um sich zu überzeugen, daß bei dieser Disposition des Apparats durch Ueberschreitung einer Temperatur von 57° keine Explosion zu befürchten ist, braucht man nur die Entwicklungsflasche mit einem Lappen zu umwickeln und das Wasserbad auf 100° zu erhitzen. Ich habe, da mir in den Eigenschaften der chlorigen Säure kein Grund zu einer Befürchtung heftiger Explosionen zu liegen schien, dieses Experiment mit Kolben von 1000 bis 1200 Cubikcentimeter Inhalt

mehrmals wiederholt, ohne dafs dabei jemals eine Explosion stattgefunden hätte; dagegen fand Explosion statt, als die aus zwei zwölfpfündigen Flaschen sich entwickelnde chlorige Säure in eine einzige, zur Hälfte mit Wasser angefüllte Wolff'sche Flasche geleitet wurde, um rasch eine gesättigte Lösung der Säure zu erhalten. Da hierbei das directe Sonnenlicht nicht gänzlich abgeschlossen war und dies Ursache der Zersetzung der chlorigen Säure sein konnte, so wurde der Versuch an einem schattigen Ort und unter Einhaltung niedriger Temperaturverhältnisse wiederholt, allein das Resultat war dasselbe. In beiden Fällen war indessen die Explosion so wenig heftig, dafs die Wolff'sche Flasche und die Verbindungsröhren ganz unbeschädigt blieben; nur die beiden Entwicklungsflaschen zerbrachen, und auch diese nicht direct durch die Gewalt der Explosion, sondern durch eine hüpfende Bewegung, wobei ihre Boden beim Herabsinken herausbrachen. Ich mufs diese Scheu der chlorigen Säure vor doppelten Entwicklungsapparaten vor der Hand unerklärt lassen. Bei Anwendung von einzelnen, obwohl sehr grossen Entwicklungsflaschen ist mir während einer Zeit von über fünf Monaten nicht der geringste Unfall passirt.

Zur Darstellung der chlorigen Säure bediene ich mich in der Regel eines Gemenges von 2 Theilen chlorsaurem Kali, 3 Theilen Salpetersäure von 1,30 specifischem Gewicht, 0,6 bis 0,8 Theilen Rohrzucker und 3 bis 4 Theilen Wasser; es ist nicht nöthig den Zucker oder chlorsaures Kali zu pulvern, oder vor dem Einbringen in die Flasche zu vermischen, wie Millon bei Anwendung der Weinsäure, wobei es übrigens eben so wenig nöthig ist, empfiehlt.

Bei 8° bis 10° nimmt Wasser über das zehnfache seines Volums *) chloriger Säure auf; die Lösung ist tief *gelbroth*, fast

*) Ich werde den Absorptionscoefficienten gelegentlich genau bestimmen.

wie eine etwas verdünnte Lösung von doppelt-chromsaurem Kali. Als desinficirende und bleichende Flüssigkeit ist die Lösung der Säure von um so größerem Werth, als sie sich ziemlich lange ohne Zersetzung aufbewahren läßt. Die Bleichkraft der concentrirten Säure ist nahezu die vierzehnfache von der des Chlors, wie sich aus folgender approximativer Vergleichung ergibt :

6 Liter Wasser absorbiren 12 Liter Chlor = 38 Grm.
= 1 Aeq.

6 Liter Wasser absorbiren 60 Liter chlorige Säure =
210 Grm. = $3\frac{1}{2}$ Aeq.

Die oxydirende Wirkung eines Aequivalents chloriger Säure verhält sich aber zu der des Chlors wie 4 : 1. Die wässerige chlorige Säure löst fein vertheilten amorphen Phosphor fast augenblicklich auf. — Wenn man sich aus einer starken Glasröhre eine Kugel von ungefähr 20 bis 30 Cubikcentimeter Capacität bläst, und auf beiden Seiten der Kugel die Glasröhre zu langen feinen Spitzen auszieht, so kann man die Kugel leicht dadurch mit chloriger Säure füllen, dafs man sie mittelst eines Korks auf einen Apparat befestigt, aus welchem sich langsam chlorige Säure entwickelt. Ist die Kugel gefüllt, was einige Zeit nimmt und was man leicht an der Farbe erkennt, so kann man die feinen Spitzen vorsichtig zuschmelzen, ohne dafs eine Zersetzung der Säure in der Kugel erfolgt. In solchen Kugeln zersetzt sich die gasförmige Säure sehr bald im directen Sonnenlicht, im zerstreuten Licht dagegen oft erst nach einigen Tagen. Die Gegenwart einer Spur von Feuchtigkeit scheint die Zersetzung zu befördern.

Von allen Salzen der chlorigen Säure ist das Bleisalz das merkwürdigste und interessanteste. Seine Eigenschaft, mit Schwefel gemengt den letzteren beim Reiben zu entzünden, eine Eigenschaft, welche Millon angegeben hat,

empfehlen von selbst eine technische Verwendung des Salzes, auf die ich nicht die Absicht habe gegenwärtig einzugehen, und die mit gröfserer Gefahr verbunden ist, als es auf den ersten Anblick scheinen mag.

Man darf einigermaßen bedeutende Quantitäten trockener Gemenge von chlorigsaurem Bleioxyd mit Schwefel, oder einem Schwefelmetall aus der Reihe der electronegativen Metalle, wie Goldschwefel u. s. w., nicht sich selbst überlassen, da das Gemenge sich nach einiger Zeit unter Explosion von selbst entzündet. Die chlorigsauren Salze erleiden bekanntlich durch die Kohlensäure der Luft eine langsame Zersetzung, die freiwerdende chlorige Säure oxydirt den Schwefel und das Gemenge erhitzt sich dadurch allmähig bis zu einer Temperatur, welche die Explosion des Gemenges veranlaßt. Bei Einhaltung gewisser Bedingungen kann man Gemenge darstellen, die fast mit einer gewissen Regelmäßigkeit zu einer bestimmten Zeit mit grofser Gewalt von selbst explodiren.

Für die Darstellung des Bleisalzes neutralisirt man die concentrirte wässerige Lösung der Säure mit Baryt oder wohlfeiler mit Kalkmilch nur so weit, dafs die Lösung noch schwach sauer bleibt. Um dies bei raschem Arbeiten bequem und ohne Verlust von Säure zu erreichen, setzt man am besten einen schwachen Ueberschufs von Kalk und dann sogleich so viel von einer kleinen reservirten Portion chloriger Säure hinzu, dafs Lackmuspapier entfärbt wird. Die Kalkmilch mufs rein sein und sorgfältig von allem körnigem Bodensatz getrennt werden. Nach einer Stunde wird die Lösung filtrirt und ohne vorher einzudampfen mit salpetersaurem Bleioxyd gefällt. War die Lösung der chlorigen Säure concentrirt, so kann man 120, sogar bis 140 Grm. chlorigsaures Bleioxyd aus einem Liter Säure erhalten, d. h. nahezu das Doppelte von dem, was Millon erhielt. Es scheint, dafs dieser

Chemiker, der nur mit kleinen Apparaten arbeitete, niemals eine vollständig gesättigte Lösung chloriger Säure dargestellt hat.

Wenn man das chlorigsaure Bleioxyd aus einer warmen Lösung des Kalksalzes fällt, so werden die Krystalschuppen etwas gröfser, als die des kalt gefällten Salzes; man thut daher wohl, wenn man die filtrirte Lösung des Kalksalzes vor dem Fällen auf ungefähr 50° bis 60° erwärmt. Das gefällte Bleisalz wird mit warmem destillirtem Wasser ausgewaschen.

Die Zusammensetzung des chlorigsauren Bleioxyds ist von Millon mit grofser Genauigkeit bestimmt worden; dagegen hat er die Temperatur, bei welcher das Salz sich zersetzt, zu hoch angegeben. Es zersetzt sich nicht bei 126°, sondern schon bei der Siedhitze des Wassers, wenn es längere Zeit in dieser Temperatur verweilt. *Einige vierzig* Grm., die sammt Filter in einer Abdampfschale in ein geschlossenes Wasserbad zum Trocknen gebracht worden waren, explodirten mit Hinterlassung einer Schlacke von Chlorblei durch die offene Thermometerdille, aber so wenig heftig, dafs die Thüre des kupfernen Wasserbads verschlossen blieb. Da die Gegenwart des Filters an dieser Zersetzung Schuld sein konnte, so wurden 10 Grm. eines sorgfältig präparirten lufttrockenen Salzes in einer wohlgereinigten Abdampfschale in einen Trockenofen gebracht und das Wasser zum Sieden erhitzt, worauf die Zersetzung des Salzes in ungefähr zwanzig Minuten unter derselben mäfsigen Explosion erfolgte. Es ist dies eine merkwürdige und in gewisser Beziehung sehr schätzenswerthe Eigenschaft des Salzes.

Wenn man sich zur Neutralisation der chlorigen Säure des caustischen Kali's bedient, so erhält man zuweilen ein grünlich-gelbes Salz, dessen Analyse

Bleioxyd	65,23
Chlorige Säure	34,56
Verlust	0,21
	<hr/>
	100,00

zeigt, daß es chlorigsaures Salz PbO, ClO_3 ist; es besitzt überdies alle Eigenschaften des gelben Salzes.

Aus der vom gefällten Bleisalz abfiltrirten Mutterlauge setzen sich nach einiger Zeit an den Wandungen der Gefäße kleine, schwach gelbe, nadelförmige Krystalle ab, die in Wasser ziemlich schwierig löslich sind, mit Schwefel zusammengerieben verpuffen, und die als eine Verbindung von chlorigsaurem Bleioxyd mit Chlorblei zu betrachten sind. Verdünnte Salpetersäure entwickelt daraus chlorige Säure, und eine kleine Menge in kochendem Wasser gelöst und mit einigen Tropfen Silberlösung versetzt, giebt sogleich einen Niederschlag von Chlorblei. Die Analyse einer kleinen Quantität von Krystallen ergab in einem Falle :

Blei	65,24
Chlor	21,41
Sauerstoff	13,35
	<hr/>
	100,00.

Die Formel $2 (\text{PbO}, \text{ClO}_3) + \text{PbCl}$ verlangt :

Blei	64,75
Chlor	22,02
Sauerstoff	13,25
	<hr/>
	100,00.

Es wurde indessen dieses Salz im Verlauf der Untersuchung nicht wieder erhalten; in der Regel erhält man Krystalle von der Zusammensetzung :

Blei	66,91	67,27
Chlor	20,67	21,16
Sauerstoff	12,42	12,57
	<hr/>	<hr/>
	100,00	100,00.

Die Formel $3 (\text{PbO}, \text{ClO}_3), 2 \text{PbCl} + \frac{1}{2} \text{PbO}$ ergibt die procentische Zusammensetzung zu :

Blei	67,37
Chlor	20,66
Sauerstoff	11,77
	<hr/>
	100,00.

Das in dieser Verbindung enthaltene halbe Aequivalent Bleioxyd war gewiss nur zufällig, und rührte wahrscheinlich von einer kleinen Quantität basischem Salz in dem salpetersauren Bleioxyd, womit gefällt worden war. Die Frage, ob basische Salze der chlorigen Säure existiren, hoffe ich bei Fortsetzung dieser Untersuchung entscheiden zu können.

Die Verbindung, deren Analyse eben mitgetheilt wurde, erhielt ich gelegentlich ziemlich reichlich, als eine Lösung von einer mit Stärkemehl dargestellten chlorigen Säure mit Kalkmilch, die wahrscheinlich nicht mit der nöthigen Sorgfalt bereitet worden war, neutralisirt wurde; bei der Fällung fiel zuerst dieses Salz und später Chlorblei nieder, von dem es durch Schlämmen und heisses destillirtes Wasser getrennt werden konnte.

Bei der Analyse der chlorigsauren Salze übergießt man zur Bestimmung des Blei's eine abgewogene Menge des Salzes in einem Porcellantiegel von bekanntem Gewicht mit Essigsäure, welcher man einige Tropfen Salpetersäure zugesetzt hat. Nachdem man einige Zeit bei gelinder Wärme digerirt und die chlorige Säure dadurch fast gänzlich zum Entweichen gebracht hat, setzt man vorsichtig Schwefelsäure im Ueberschuss hinzu, digerirt einige Zeit, dampft langsam zur Trockne ab und glüht das schwefelsaure Bleioxyd; alles Spritzen und dadurch entstehender Verlust wird so vermieden. Zur Bestimmung des Chlors wird eine Portion des Salzes mit überschüssiger Kalilauge digerirt, wodurch man chloresaurer Kali und Chlorkalium erhält; nach dem Abdampfen zur Trockne

und Glühen wird Essigsäure bis zur sauren Reaction zugesetzt und mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt.

Ich bin damit beschäftigt, die Wirkung der chlorigen Säure auf organische Substanzen, namentlich auf Harnstoff, Harnsäure und Eiweiß zu studiren, und werde die Resultate dieser Untersuchung, die bereits manches Interessante bieten, später zum Gegenstand einer besonderen Mittheilung machen.

Ueber Volumveränderung bei Lösung von Salzen ; von Dr. *Hugo Schiff* in Bern.

Am Schlusse einer früheren Abhandlung über den Zusammenhang zwischen dem specifischen Gewicht von Salzlösungen und dem Gehalte an gelöster Substanz (diese Annalen CVIII, 324) gaben uns die damals erhaltenen Zahlen Veranlassung zu der Bemerkung, daß man die Haloïdsalze als solche und nicht als wasserstoffsäure Metalloxyde in Lösung anzunehmen habe. Die gegenwärtige Abhandlung enthält einige Untersuchungen, zu welchen uns ebenfalls die in der oben erwähnten Abhandlung erhaltenen Zahlen das Material liefern.

Es ist daselbst bemerkt worden, daß als Anfangslösung vieler der gegebenen Versuchsreihen die bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte Lösung gedient habe, und wir erhalten hieraus eine Zusammenstellung über die Stärke und das spec. Gewicht der gesättigten Lösungen verschiedener Salze. Die betreffenden Zahlen stimmen mit früheren Angaben, so weit deren vorliegen, meistens nahe überein. In der folgenden Tabelle findet sich der Procentgehalt P und das

specifische Gewicht D der bei t° gesättigten Lösung; es ist ferner die Menge Salz, welche sich in 100 Theilen Wasser löst Q , die Menge Wasser, welche zur Lösung eines Theiles Salz erforderlich ist W , und endlich bei den mit Krystallwasser krystallisirenden Salzen der Procentgehalt p an ungewässertem Salz angegeben.

Salz	t°	P	D	Q	W	p
BaCl + H ₂ O	21,5	31,5	1,2878	46,0	2,18	26,8
PNa ₂ HO ₄ + 12 H ₂ O	17	10,6	1,0442	11,8	8,48	4,2
SNa ₂ O ₄ + 10 H ₂ O	19	29,9	1,1222	42,8	2,33	13,2
SCu ₂ O ₄ + 5 H ₂ O	18	29,8	1,2147	42,7	2,34	19,1
SMg ₂ O ₄ + 7 H ₂ O	23	52,0	1,2863	108,3	0,92	25,4
SZn ₂ O ₄ + 7 H ₂ O	20,5	62,1	1,4650	163,2	0,61	34,8
SFe ₂ O ₄ + 7 H ₂ O	17	37,5	1,2332	60,0	1,66	20,4
CNa ₂ O ₃ + 10 H ₂ O	23	48,8	1,1995	95,3	1,05	18,1
SKZnO ₄ + 3 H ₂ O	15	12,9	1,0939	14,8	6,76	9,9
SAmF ₂ O ₄ + 3 H ₂ O	16,5	26,4	1,1666	35,9	2,80	19,1
SCuAmO ₄ + 3 H ₂ O	19	21,0	1,1336	26,6	3,76	14,4
SAm ₂ O ₄	19	43,2	1,2491	76,1	1,31	—
AmCl	19	26,9	1,0767	36,8	2,72	—
ErK ₂ O ₄	19,5	38,4	1,3787	62,3	1,60	—
NKO ₃	21	25,0	1,1683	33,3	3,00	—
NNaO ₃	20	46,4	1,3806	86,6	1,16	—
NPbO ₃	17,5	34,8	1,3816	53,4	1,87	—
KCl	17,5	24,8	1,1729	33,0	3,03	—
NaCl	III	26,4	1,2021	35,9	2,78	—

Aus dem Umstande, dass wir das spec. Gewicht der flüssigen Substanz bei gewässerten Salzen für die krystallisirte, nicht aber für die entwässerte Substanz berechnen konnten, wurden wir darauf geführt, dass man in den Lösungen gewässertem Salze diese als mit Wasser nach festem Verhältniss verbunden in Lösung anzunehmen habe. Es kömmt hiernach dem Krystallwasser des Salzes eine andere Condensation zu, als dem als Lösungsmittel dienenden Wasser *). Diese Condensation lässt sich nun durch Rech-

*) Es ist bereits in einer früheren Abhandlung besprochen worden, dass man die Lösungen als völlig homogene Flüssigkeiten zu be-

nung finden. — Suchen wir nämlich die Raumerfüllung der Componenten einer Lösung irgend eines gewässerten Salzes zu berechnen und bringen dabei das Salz das eine Mal als gewässertes, das andere Mal als ungewässertes in Rechnung — in welch' letzterem Falle wir den Betrag des Krystallwassers dem Lösungsmittel zuzurechnen haben —, so wird sich uns stets im zweiten Falle ein höherer Werth für die Raumerfüllung ergeben. Wie man leicht einsieht, rührt diese Differenz von der Condensation her, welche das Krystallwasser im ersten Falle erleidet.

Hätten wir nun A Grm. Lösung irgend eines gewässerten Salzes, so würde dieselbe nach der ersten Berechnungsweise :

b Grm. gewässerten Salzes und (A—b) Grm. Wasser ;
nach der zweiten :

a Grm. ungewässerten Salzes und (A—a) Grm. Wasser
enthalten.

Wir setzen nun zur Berechnung der Raumerfüllung das spec. Gewicht des wasserfreien Salzes = d, dasjenige des gewässerten Salzes = δ und dasjenige des Wassers = 1. Bei letzterem kann die Ausdehnung hier um so eher vernachlässigt werden, als es sich nur um die kleine Differenz handelt und der Fehler also nur sehr unbedeutend ausfällt.

Wir berechnen nun das Volum für den einen Fall :

$$\left. \begin{array}{l} a \text{ Grm. Salz} = \frac{a}{d} \text{ CC.} \\ (A-a) \text{ Grm. Wasser} = (A-a) \text{ CC.} \end{array} \right\} \Sigma = \frac{a}{d} + (A-a).$$

• trachten habe und es wäre hiernach eine solche Trennung nicht zulässig; für die Rechnung kann indessen eine solche getrennte Betrachtung recht wohl statthaben.

Für den anderen Fall ergibt sich :

$$\begin{cases} b \text{ Grm. Salz} = \frac{b}{\delta} \text{ CC.} \\ (A - b) \text{ Grm. Wasser} = (A - b) \text{ CC.} \end{cases} \left\{ \Sigma, = \frac{b}{\delta} + (A - b). \right.$$

Die Differenz der beiden Berechnungen :

$$\begin{aligned} \Sigma - \Sigma, &= \frac{a}{d} + (A - a) - \frac{b}{\delta} - (A - b) \\ &= b - a + \frac{a}{d} - \frac{b}{\delta} \end{aligned}$$

gibt uns den Raum, um welchen das Krystallwasser condensirt ist. Letzteres beträgt nun bei b Grm. gewässerten Salzes $(b - a)$ Grm. und deren Raumerfüllung :

$$= b - a - \left(b - a + \frac{a}{d} - \frac{b}{\delta} \right) = \frac{b}{\delta} - \frac{a}{d}$$

Hiernach gibt uns die Formel :

$$V = \frac{\frac{b}{\delta} - \frac{a}{d}}{b - a}$$

den Raum in Cubikcentimetern, auf welchen ein Gramm des Krystallwassers comprimirt ist.

Mittelst dieser Formel ist der Werth von V für die folgenden Salze berechnet. Die letzte Reihe P enthält den Procentgehalt an Krystallwasser.

Salz	d	δ	V	P
Chlorbaryum . . .	3,84	3,07	0,70	14,75
Chlorcalcium . . .	2,21	1,63	0,78	49,32
Natriumphosphat . . .	2,22	1,53	0,78	60,33
Natriumcarbonat . . .	2,46	1,47	0,84	62,93
Natriumsulfat . . .	2,63	1,46	0,92	55,90
Magnesiumsulfat . . .	2,71	1,69	0,80	51,22
Zinksulfat	3,40	1,95	0,70	36,00
Eisensulfat	2,84	1,89	0,72	43,32
Kupfersulfat	3,55	2,26	0,73	36,00
Borax	2,37	1,70	0,92	47,20

Ein gesetzmäßiger Zusammenhang zwischen der Menge des Krystallwassers und der Gröfse der Condensation läfst sich aus vorstehenden Angaben nicht entnehmen.

Die Frage, ob bei Lösung von Salzen in Wasser oder bei Verdünnung wässeriger Lösungen Contraction eintrete, oder ob das Volum gleich sei dem Volum des angewandten Salzes oder der Lösung plus dem des zugesetzten Wassers, war noch vor nicht langer Zeit Gegenstand der Controverse zwischen Michel und Kraft (Ann. de chim. et phys. XLI, 471), welche keine Contraction beobachten konnten, und Kremers (Pogg. Ann. XCV, 110 und XCVI, 39), welcher eine solche bei vielen Salzlösungen beobachtete. Aus den von mir früher mitgetheilten Bestimmungen ergibt sich nun, mit den Angaben von Kremers übereinstimmend, dafs bei Lösung von Salzen in Wasser und bei Verdünnung wässeriger Lösungen in den bei Weitem häufigsten Fällen eine Contraction stattfindet.

Ich theile hier nur diejenigen Berechnungen mit, welche eine Contraction bei der Auflösung von Salzen betreffen. Die Werthe, welche sich für die Contractionen bei Verdünnung berechnen, sind sehr klein und daher gewifs mit bedeutenden Fehlern behaftet, so dafs ich Anstand nehme, hierauf näher einzugehen. Die folgende Zusammenstellung enthält die Condensationen für die gesättigten Lösungen einiger Salze. Es ist unter P der Procentgehalt an gelöster Substanz, unter d das spec. Gewicht des Salzes, unter v das Volum von 100 Grm. Substanz vor der Verbindung, unter v₁ das Volum der Lösung und unter C das Verhältnifs $\frac{v_1}{v}$ aufgeführt.

Gelöste Salze	P	d	v	v _r	C
BaCl + H ₂ O	31,5	3,07	78,76	77,65	0,986
PN ₃ HO ₄ + 12 H ₂ O	10,6	1,53	96,33	95,92	0,996
SN ₃ O ₄ + 10 H ₂ O . . .	29,9	1,46	90,58	89,11	0,984
SCu ₂ O ₄ + 5 H ₂ O . . .	29,8	2,26	83,39	82,32	0,987
SMg ₂ O ₄ + 7 H ₂ O . . .	52,0	1,69	78,77	77,74	0,987
SZn ₂ O ₄ + 7 H ₂ O . . .	62,1	1,95	69,75	68,26	0,978
SFe ₂ O ₄ + 7 H ₂ O . . .	37,5	1,89	82,50	81,09	0,983
CNa ₂ O ₂ + 10 H ₂ O . . .	48,8	1,47	84,40	83,37	0,988
SKaZnO ₄ + 3 H ₂ O . . .	12,9	2,15	93,10	91,42	0,982
SAmFeO ₄ + 3 H ₂ O . . .	26,4	1,81	86,18	85,72	0,972
SAmCuO ₄ + 3 H ₂ O . . .	21,0	1,93	89,88	88,21	0,982
SAm ₂ O ₄	43,2	1,63	83,30	80,06	0,961
AmCl	26,9	1,52	90,80	92,88	—
CrK ₂ O ₄	38,4	2,66	76,03	72,53	0,954
NKO ₂	25,0	2,10	86,90	85,60	0,985
NNa ₂ O ₂	46,4	2,20	74,69	72,43	0,970
NPbO ₂	34,8	4,40	73,11	72,38	0,990
KCl	24,8	2,00	87,60	85,26	0,973
NaCl	26,4	2,15	85,88	83,19	0,969

Aus dem Vorstehenden ergibt sich, dass die Gröfse der Condensation bei den einzelnen Salzen nicht bedeutend abweicht; noch näher übereinstimmende Werthe erhalten wir indessen, wenn wir die Condensationen von Lösungen der verschiedenen Salze betrachten, welche gleiche Volume Salz und Wasser enthalten. Da wir mittelst des spec. Gewichts der Salze die Gewichtsmenge und den Procentgehalt der entstehenden Lösung, und aus dem Procentgehalt mittelst der früher gegebenen Formeln das spec. Gewicht der Lösung berechnen können, so sind wir im Stande, eine solche Vergleichung vorzunehmen. In der folgenden Zusammenstellung sind Lösungen verglichen, welche auf ein Volum Salz neun Volume Wasser enthalten. Es ist unter G das absolute Gewicht der einen Cubikcentimeter der Lösung bildenden Bestandtheile, unter P der Procentgehalt, unter D das spec. Gewicht der entstehenden Lösung, und unter C wiederum die Condensation aufgeführt.

Gelöste Salze	G	P	D	C
BaCl + H ₂ O	1,207	25,43	1,2243	0,9859
PNa ₂ HO ₄ + 12 H ₂ O	1,053	14,53	1,0610	0,9924
SNa ₂ O ₄ + 10 H ₂ O .	1,046	13,96	1,0550	0,9915
SCu ₂ O ₄ + 5 H ₂ O .	1,126	20,07	1,1360	0,9912
SMg ₂ O ₄ + 7 H ₂ O .	1,069	15,81	1,0782	0,9883
SZn ₂ O ₄ + 7 H ₂ O .	1,095	17,81	1,1079	0,9912
SFe ₂ O ₄ + 7 H ₂ O .	1,089	17,36	1,0987	0,9915
CNa ₂ O ₃ + 10 H ₂ O .	1,047	14,04	1,0556	0,9803
SAmFeO ₄ + 3 H ₂ O	1,081	16,75	1,1028	0,9803
CaCl + 3 H ₂ O . . .	1,061	15,26	1,0630	0,9981
SAm ₂ O ₄	1,063	15,33	1,0880	0,9771
CrK ₂ O ₄	1,166	22,81	1,2045	0,9680
NKO ₃	1,110	18,92	1,1261	0,9857
NNaO ₃	1,120	19,64	1,1390	0,9833
NPbO ₃	1,340	32,83	1,3532	0,9902
KCl	1,100	18,18	1,1238	0,9788
NaCl	1,115	19,28	1,1432	0,9753
KJ	1,190	24,37	1,2153	0,9792

Im Allgemeinen erleiden die Lösungen von wasserfrei krystallisirenden Salzen eine grössere Condensation, als die Lösungen von gewässerten Salzen, und dies wahrscheinlich deshalb, weil das Wasser, mit welchem die letzteren nach bestimmtem Verhältniss verbunden sind, bereits eine Condensation erlitten hat. — Die bereits von Michel und Krafft gemachte Beobachtung, dass bei Lösung von Chlorammonium eine Ausdehnung statt habe, wird durch meine Versuche bestätigt. Eine Ausdehnung berechnet sich nach meinen Versuchen auch für das dreifach-gewässerte Chlormagnesium, wenn man die Bestimmung des spec. Gewichts von Filhol 1,558 zu Grunde legt. Eine andere Angabe von Michel und Krafft hingegen, dass das spec. Gewicht von Salzlösungen in gerader Proportion mit dem Salzgehalt wachse, findet in meinen Zahlen keine Bestätigung.

Schliesslich kann ich hier noch mittheilen, dass ich im Verfolg meiner Untersuchungen über die übersättigten Lösungen gefunden habe, dass der Eintritt der Krystallisation

bei denselben öfters von einer Vermehrung oder Verminderung des Volums begleitet ist. Es wird sich daher, sobald die betreffenden Untersuchungen vollständiger sind, nochmals Gelegenheit bieten, auf die Volumveränderung bei Lösungen zurückzukommen, wo uns dann die oben mitgetheilten Zahlen zu weiteren Folgerungen Veranlassung geben werden.

Bern, November 1858.

Ueber das Hämatoxylin *);
von *O. Hesse.*

Ich habe im Laboratorium des Herrn Prof. Erdmann einige Versuche über das Hämatoxylin angestellt, welche zunächst den Zweck hatten, zu versuchen, ob das Hämatoxylin sich unter der Einwirkung verschiedener Körper, welche bei anderen organischen Verbindungen Spaltungen veranlassen, gleichfalls in neue Producte spalten lasse.

Die Darstellung des Hämatoxylins erfolgte nach dem von Hrn. Erdmann beschriebenen Verfahren mittelst Aethers. Wasserfreier Aether zieht das Hämatoxylin weniger gut aus, als wasserhaltiger.

Das Hämatoxylin besitzt gewöhnlich eine schmutziggelbe Farbe; man bekommt es aber beim Umkrystallisiren aus Wasser, dem etwas saures schwefligsaures Ammoniak oder

*) Ein Theil der in diesem Aufsatz enthaltenen Resultate ist bereits in dem LXXV. Band des Journal für practische Chemie publicirt worden.

Natron zugesetzt ist, in völlig farblosen größeren Krystallen, oder, wenn die Lösung sehr concentrirt ist, in kleinen blendend weissen Krystallen. Man kann die Entfärbung auch durch Einleiten von schwefliger Säure erreichen, doch nicht so schnell, als mit den vorher erwähnten schwefligsauren Salzen.

Die Krystalle des Hämatoxylin sind, wie die Herren Erdmann und Leblanc gefunden haben, von zweierlei Art: einmal bilden sich Krystalle mit mehr, ein andermal mit weniger Wasser. Die Bedingungen, unter welchen die letzteren entstehen, dürften noch nicht festgestellt sein.

Ausgesuchte Krystalle der ersten Art führten zu folgenden Zahlen:

0,3857 Grm. bei 120° getrocknet gaben 0,8940 Grm. CO₂ und 0,1625 Grm. HO.

0,9408 Grm. der lufttrockenen Krystalle gaben bis auf 120° erhitzt 0,1450 Grm. HO ab.

Herr Erdmann hatte für das Hämatoxylin die Formel C₄₀H₁₇O₁₅ + 8 HO vorgeschlagen, die Gerhardt in C₃₂H₁₄O₁₂ + 6 HO umwandelte. Mit letzterer stimmen auch meine Versuche besser, als mit ersterer.

	Gefunden	Berechnet nach		Frühere Versuche von				
		C ₄₀ H ₁₇ O ₁₅	C ₃₂ H ₁₄ O ₁₂	Erdmann				
C	63,21	63,67	63,57	63,19	63,62	63,72	63,66	63,17
H	4,68	4,51	4,63	4,65	4,70	4,69	4,68	4,70.
Krystall-	Gefunden	C ₄₀ H ₁₇ O ₁₅ + 8HO	C ₃₂ H ₁₄ O ₁₂ + 6HO	Gef. v. Erdmann				
wasser	15,30	16,03	15,17	16,37	16,51	16,09.		

Lässt man eine bei gewöhnlicher Temperatur übersättigte wässerige Lösung stehen, so erhält man nach längerer Zeit größere Krystalle, gewöhnlich mit glatten Flächen. Sie gehören dem rhombischen Systeme an und sind holoëdrische Gestalten. An allen Krystallen beobachtet man ∞P̂∞.mP̂∞, außerdem an einigen zwei verticale Prismen, an anderen zwei verticale Prismen und das Makropinakoid, an wieder

anderen das letztere und nur ein verticales Prisma. Zuweilen bilden sich aber in einer solchen Lösung eigenthümliche Krystalle mit auffallend gekrümmten Flächen, über welche Herr Prof. Naumann im Journ. f. pr. Chem. LXXV, 220 berichtet.

Beiderlei Krystalle verwittern nicht und stellen die Verbindung des Hämatoxylics mit weniger Wasser dar.

0,4185 Grm. gaben bei 120° 0,0226 Grm. HO.

0,4193 Grm. gaben bei 120° 0,0231 Grm. HO.

Als eine bei Kochhitze übersättigte wässerige Lösung in ein kaltes Gefäß, in dem sich etwas saures schwefligsaures Ammoniak befand, gegossen wurde, erzeugte sich augenblicklich eine körnige Krystallisation.

1,4004 Grm. derselben gaben 0,0786 Grm. HO bei 120° ab.

$C_{32}H_{14}O_{12} + 2HO$	Versuche
2 HO	5,40 5,53 5,61.
5,62	

Versuche zur Spaltung des Hämatoxylics gaben kein Resultat.

Bei der Behandlung des Hämatoxylics in einer Wasserstoffatmosphäre mit ausgekochter Kalilauge wird dasselbe, selbst wenn sie kochend darauf einwirkt, wenig gefärbt. Durch Absättigen der Kalilauge mit Salzsäure bekommt man eine rothgefärbte Flüssigkeit, aus der sich durch Abdampfen u. s. w. das meiste Hämatoxylin wieder gewinnen läßt. Eben so verhält sich kohlensaures Natron. Setzt man Hefe zu einer Lösung von Hämatoxylin und läßt das Gemenge einige Tage bei etwa 30° C. stehen, so nimmt die Flüssigkeit eine rothe Färbung an und enthält dann neben Hämatoxylin etwas Hämatein. Ein gleiches Resultat ergab sich, als statt Hefe Emulsin angewendet wurde, welches 6 Stunden lang bei 45° C. auf Hämatoxylin einwirkte. Endlich bewirkte concentrirte Salzsäure, wenn sie selbst tagelang mit Hämatoxylin gekocht wurde, keine wesentliche Zersetzung des Farbstoffs.

Läfst man ein Gemisch von rauchender und englischer Schwefelsäure zu gleichen Theilen auf Hämatoxylin einwirken, so entsteht nicht die Spur einer gepaarten Säure.

Das Hämatoxylin reducirt die Fehling'sche Flüssigkeit. Es dreht die Polarisationsebene des Lichtes stark nach Rechts. Eine wässerige Lösung, welche 2,4 pC. von $C_{32}H_{14}O_{12}$ enthielt, drehte bei 200 MM. Länge des Rohrs 4° nach Rechts. Eine andere wässerige, aber übersättigte Lösung, enthaltend 3,68 pC. $C_{32}H_{14}O_{12}$, drehte bei 300 MM. Rohrlänge 11° nach Rechts. Hieraus folgt für 1 Grm. $C_{32}H_{14}O_{12}$ in 100 Grm. Lösung bei 200 MM. Länge des Rohrs die Drehung nach Versuch 1 = $1^{\circ},7$, nach Versuch 2 = $2^{\circ},0$, oder im Mittel = $1^{\circ},85$ nach Rechts.

Hämatoxylin löst sich in einer kalt gesättigten Boraxlösung leichter auf als in Wasser; Boraxlösung vermag, namentlich in der Wärme, so viel Hämatoxylin zu lösen, daß sie syrupös wird. Aus einer solchen Lösung läfst sich der Farbstoff durch Abdampfen nicht wieder krystallisirt erhalten. Die Boraxlösung verliert durch Aufnahme von Hämatoxylin die basische Reaction und reagirt nachher auf Lackmuspapier entweder neutral oder schwach sauer. Der Borax ist aus einer solchen Lösung durch absoluten Alkohol oder ein Gemisch von Aether und absolutem Alkohol nicht zu fällen. Sie zeigt eine bläuliche Fluorescenz.

Eigenthümlich verhält sich eine solche Lösung zu Säuren und Salzen. Läfst man z. B. einige Tropfen Salzsäure in diese Flüssigkeit fallen, so bemerkt man eine heftige Bewegung in derselben und nach 10 bis 20 Secunden ist die ganze Flüssigkeit zu einer dichten Krystallmasse umgewandelt. Man kann dann das Gefäß umkehren, ohne daß die Mutterlauge herausfließt. Aber schon nach wenigen Stunden tritt eine Umwandlung der Krystalle ein; es treten körnige Krystalle auf, die sich auf dem Boden des Gefäßes ablagern, und dar-

über befindet sich eine grössere Menge Flüssigkeit. Diese körnigen Krystalle bestehen aus $C_{32}H_{14}O_{12} + 2 HO$. Aehnlich wie Salzsäure verhält sich auch Schwefelsäure und Essigsäure. Lässt man dagegen in eine solche Lösung tropfenweise concentrirte Kochsalzlösung fallen, so sinkt jeder Tropfen, mit einer amorphen Masse umhüllt, in derselben zu Boden. Man kann so viele Tropfen Kochsalzlösung in der Boraxlösung über einander lagern sehen. Rührt man die Flüssigkeit um, so entsteht eine schleimige, emulsive Flüssigkeit, aus der sich nach kurzer Zeit eine fadenziehende Masse absetzt. Dieselbe besitzt Seideglanz, welcher durch kleine Cavitäten bedingt ist. Die anfänglich nur wenig gefärbte Masse wird bald roth, indem sie sehr empfindlich gegen Licht (?) und Ammoniak ist. Sie löst sich in kochendem Wasser oder Alkohol ziemlich leicht auf, scheidet sich aber beim Erkalten dieser Lösungen in der früheren Form wieder aus. Dieselbe besteht aus amorphem Hämatoxylin, und dieses mag vielleicht die Ursache sein, dass Borax-Hämatoxylinlösung einigen Versuchen zufolge im polarisirten Lichte bald 60° nach Rechts, bald gar nicht, oder wie es schien $0^\circ,5$ nach Links drehte *). Aehnlich dem Chlornatrium verhält sich auch Chlorkalium, Chlorammonium, Ferrocyankalium, saures schwefligsaures Ammoniak, jedoch giebt Chlornatrium die schönste Fällung. Oxalsaures Kali, schwefelsaures, phosphorsaures und kohlsaures Natron erzeugen keine Fällung. Saures schwefligsaures Ammoniak tropfenweise zur Borax-Hämatoxylinlösung gesetzt, bewirkt sofort einen schleimigen Niederschlag. Derselbe verschwindet beim Kochen der Lösung, scheidet sich aber beim Erkalten derselben in seiner charakteristischen Form wieder aus. Bei fortgesetztem Eintröpfeln

*) Herr Erdmann, welcher diese Beobachtungen selbst mitgemacht hat, wollte diesen Gegenstand weiter verfolgen.

von saurem schwefligsaurem Ammoniak in die syrupöse Flüssigkeit erreicht man bald den Punkt, bei welchem das amorphe Hämatoxylin verschwindet. Alsdann erhält man sehr bald Krystalle von Hämatoxylin. Löst man amorphes Hämatoxylin in kochendem Wasser auf, bringt hierzu einen Tropfen Salzsäure, so dafs eben nur eine saure Reaction entsteht, so erhält man sehr bald Krystalle von Hämatoxylin, gewöhnlich mit 2 HO. Unterschweifigsaures Natron löst in der Hitze bedeutende Quantitäten von krystallisirtem Hämatoxylin mit Purpurfarbe auf; aus der Lösung fällt beim Erkalten amorphes Hämatoxylin, das etwas gefärbt erscheint. Phosphorsaures Natron $P(Na_2H)O_8$ vermag sehr viel Hämatoxylin zu lösen und verhält sich der Boraxlösung ähnlich, behält indessen seine basische Reaction. Vorsichtig angewendet röthet es das Hämatoxylin nur schwach. Das Hämatoxylin ist ziemlich schwer löslich in Kochsalzlösung, leichter in gesättigter Chlorbaryumlösung, ohne damit einen Niederschlag zu geben. Aus letzterer Flüssigkeit wurden anfänglich Krystalle von $C_{32}H_{14}O_{12} + 6 HO$ erhalten, die sich aber nach Verlauf von 24 Stunden vollständig zu $C_{32}H_{14}O_{12} + 2 HO$ umgebildet hatten. Aus diesen Versuchen folgt unmittelbar, dafs das Hämatoxylin in gewissen basisch reagirenden Flüssigkeiten als amorphes in Lösung übergeht, freie Säuren aber das amorphe Hämatoxylin in das krystallisirte überführen.

Nach Herrn Erdmann verbindet sich Hämatoxylin unter Abgabe von Wasserstoff und Aufnahme von Oxygen mit Ammoniak. Gerhardt änderte die von Hrn. Erdmann für diese Verbindung vorgeschlagene Formel auch in eine andere um, die aber nicht besonders mit den analytischen Resultaten, wie sie Hr. Erdmann erhielt, übereinstimmen. Diefs veranlafste mich, jene Verbindung von Neuem darzustellen und der Analyse zu unterwerfen. Dazu wurde zuerst das

von Hrn. Erdmann angegebene Verfahren der Darstellung angewendet und dadurch die Substanz A erhalten. Ein etwas abgeändertes Verfahren gab indess reichlichere Ausbeute. Man löste nämlich 10 bis 12 Grm. krystallisirtes Hämatoxylin in einer Digerirflasche in einer zur Hämateinammoniakbildung unzureichenden Quantität Ammoniak, filtrirte, wenn es nöthig war, die warme Lösung in eine flache Porcellanschale ab, stellte selbige lose zugedeckt an einen kühlen Ort und gofs von Zeit zu Zeit etwas Ammoniak nach, da die Flüssigkeit fortwährend nach Ammoniak riechen mufs. Nach 2 bis 3 Tagen ist gewöhnlich die Verbindung auskrystallisirt. Eine Vermehrung der Krystallmasse steht alsdann nicht mehr zu erwarten, wohl aber eine Verunreinigung durch unkrystallinische Substanzen. Man giefst die Flüssigkeit von den Krystallkrusten ab, entfernt den Rest der Mutterlauge durch Abspülen und presst alsdann die Krystallmasse zwischen Fließpapier möglichst schnell ab. Die Verbindung läfst sich ihrer leichten Zersetzbarkeit halber nicht umkrystallisiren. Einen grofsen Theil Wasser und Ammoniak giebt sie beim Aufbewahren im Exsiccator ab; ein anderer Theil Wasser verflüchtigt sich mit Ammoniak bei 100° , und nur bei etwa 130° wird das Gewicht constant, zugleich ist aber auch jede Spur von Ammoniak entfernt. Das zurückbleibende schwarzviolette Pulver besitzt einen grünlichen Schimmer und ist auferordentlich hygroskopisch. Es löst sich mit prachtvoller Purpurfarbe in wässerigem Ammoniak.

Die Reinheit der zur Analyse verwendeten Verbindung läfst sich dadurch ermitteln, dafs man die Substanz mit einer Lösung von saurem schwefligsaurem Ammoniak kocht. War die Substanz rein, so bildet sich eine vollkommen klare Lösung.

Die im Folgenden eingeführten Buchstaben B und C bezeichnen zwei Verbindungen, wovon jede besonders dar-

gestellt war. Nur dadurch, daß ich die Verbindung wiederholt darstellte und sie gleich zusammengesetzt fand, habe ich mich entschließen können, dieselbe als eine constante Verbindung zu betrachten.

A. Hatte 6 Stunden lang über Schwefelsäure im Vacuum gestanden.

I.	0,4812 Grm.	gaben	0,1213 Grm.	Pt.
II.	0,4098	„	„	0,1040 „
III.	0,4588	„	„	0,9317 Grm. CO ₂ u. 0,2235 Grm. HO.
IV.	0,3948	„	„	0,7980 „ „ „ 0,1930 „

B. Befand sich 1 Stunde gut in Fließpapier eingewickelt im Exsiccator.

V.	0,6918 Grm.	gaben	0,1820 Grm.	Pt.
VI.	0,3723	„	„	0,7030 „ CO ₂ u. 0,1965 Grm. HO.

C. War bloß zwischen Fließpapier abgepreßt und so der Analyse unterworfen worden.

VII. 0,2317 Grm. gaben 0,0600 Grm. Pt.

Die unmittelbar aus vorhergehenden Resultaten folgenden Procentzahlen sind :

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
C	—	—	55,36	55,12	—	51,49	—
H	—	—	5,41	5,40	—	5,92	—
N	3,59	3,58	—	—	3,74	—	3,66.

Zur Vergleichung dieser Zahlen gehört indess die Kenntniss der in den verschiedenen Substanzen enthaltenen Wassermengen.

Es verloren bis auf 130° erhitzt von

A.	0,3565 Grm. Substanz	0,0636 Grm.	(Wasser und Ammoniak)
B.	0,3548	„	„
C.	1,4153	„	„

Verlust in Procenten an	A.	B.	C.
a = Wasser und Ammoniak	17,83	24,32	25,37
b = Ammoniak	4,34	4,54	4,44
a — b = Wasser	13,49	19,78	20,93

Die Substanz B, welche unter den günstigsten Verhältnissen zur Analyse kam, entspricht direct der Formel $C_{32}H_9(NH_4)O_{10} + 8 HO$, welche 19,41 pC. Wasser fordert. Ist es aber erlaubt alle Substanzen auf gleichen Wassergehalt, den für 8 HO berechneten, zu bringen, so erhält man folgende, der Natur der Sache nach sehr gut übereinstimmende Zahlen :

	I. III.	II. IV.	V. VI.	VII.	$C_{32}H_9(NH_4)O_{10} + 8 HO$
C	52,07	51,85	51,68	—	51,75
H	5,74	5,73	5,89	—	5,66
N	3,37	3,36	3,76	3,72	3,77

Die Substanz wird bei langem Stehen über Schwefelsäure der Art zersetzt, daß der Ammoniakgehalt derselben kaum noch 1 pC. beträgt. Der Wasserverlust scheint dabei 5 Aequivalenten zu entsprechen. Die beim Erhitzen der Ammoniakverbindung auf 130° zurückbleibende Substanz lieferte folgende Zahlenresultate :

0,235 Grm. gaben 0,5830 Grm. CO_2 und 0,0740 Grm. Wasser, entsprechend der Formel

	$C_{32}H_{10}O_{10}$	Versuch
C	68,08	67,66
H	3,54	3,50

und hat mithin die procentische Zusammensetzung des sublimirten Alizarins.

Das Hämatein-Ammoniak, dessen Zusammensetzung so eben angegeben wurde, hat dieselben Eigenschaften, die Herr Erdmann von seinem Hämatein-Ammoniak angiebt.

Saures schwefligsaures Ammoniak giebt in einer Hämatein-Ammoniaklösung einen gallertartigen Niederschlag, der

beim Kochen verschwindet. Es resultirt eine gelblich gefärbte klare Lösung, die eine Regeneration des Hämateins in Hämatoxylin nach folgender Gleichung erwarten ließe :



Versuche, die sich allerdings auf kleine Quantitäten Hämatein-Ammoniak erstreckten, haben die Vermuthung nicht bestätigt.

Lösungen von Chlorkalium, Chlorammonium und besonders Chlornatrium erzeugen in einer wässerigen, nicht allzu verdünnten Lösung von Hämatein-Ammoniak amorphe Niederschläge, die je nach dem Fällungsmittel verschieden gefärbt ausfallen. Unterschwefligsaures Natron bringt weder Entfärbung noch Fällung hervor.

Ob man das Hämatein ($\text{C}_{32}\text{H}_{10}\text{O}_{10}$) als eine wasserfreie zweibasische Säure von der Formel $\left. \begin{array}{l} \text{C}_{32}\text{H}_{10}\text{O}_8 \\ \text{C}_{32}\text{H}_{10}\text{O}_8 \end{array} \right\} \text{O}_4$, das Erdmann'sche Hämatein als das Hydrat derselben, also



betrachten müsse, ist jedenfalls schwer zu entscheiden. Doch scheint es so. Die beiden Ammoniaksalze wären darnach $\left. \begin{array}{l} \text{C}_{32}\text{H}_{10}\text{O}_8 \\ 2 \text{NH}_4 \end{array} \right\} \text{O}_4$ (? Erdmann) und $\left. \begin{array}{l} \text{C}_{32}\text{H}_{10}\text{O}_8 \\ \text{H}\text{NH}_4 \end{array} \right\} \text{O}_4 + 6 \text{HO}$.

Ueber die humusartigen Bestandtheile der Chinarinden ; von *Demselben*.

Reichel*) stiefs bei seiner Untersuchung alter Huanocochina auf eine braune Materie, die er in ihren Eigen-

*) Reichel, über Chinarinden und deren chemische Bestandtheile. Leipzig 1856.

schaften verschieden von der Torfhuminsäure fand. Analysen dieser bei 100° getrockneten Substanz, die ich in Gegenwart Reichel's auszuführen hatte, führten zu folgenden Resultaten :

0,3285 Grm. gaben 0,01156 Grm. Stickstoff.

0,1300 Grm. gaben 0,2785 Grm. Kohlensäure und 0,0705 Grm. Wasser.

0,2450 Grm. gaben 0,5230 Grm. Kohlensäure und 0,1205 Grm. Wasser.

0,1705 Grm. gaben 0,0030 Grm. Asche.

Diese Werthe stimmen mit der Formel $C_{40}H_{23}NO_{16}$ überein, welche

	verlangt	Versuch	
C	59,25	59,4	59,2
H	5,67	6,1	5,6
N	3,47	3,5.	

Diese Substanz nennt Reichel Lignoïn. Sie weicht in ihren Eigenschaften wenig von den Huminsubstanzen des Torfes ab, löst sich indess sehr leicht in kohlensaurem Kali, Natron oder Ammoniak. Eine solche Lösung nahm nach einem Versuche bei gewöhnlicher Temperatur keinen Sauerstoff auf. Die braune Substanz entwickelt beim Kochen mit Aetzkali Ammoniak. Die ammoniakfreie Substanz entspricht der Formel $C_{40}H_{20}O_{16}$ und verlangt in 100 Theilen

C	61,85
H	5,17
O	32,98.

Schon daraus, daß dieser Körper 4 Wasserstoffäquivalente mehr als Sauerstoffäquivalente enthält, folgt eine Verschiedenheit desselben von anderen derartigen Körpern der Ackerkrume, des Torfes u. s. w.

Die Zusammensetzung der ammoniakfreien Substanz be-

sitzt auch das von Hlasiwetz *) dargestellte Chinovarothe, das sich in seiner Erscheinung nicht von jener unterscheiden dürfte. Hlasiwetz fand darin

C	61,10	61,32
H	5,05	5,26.

Auch das Phlobaphen **) gehört hierher. Für dasselbe wurde vor längerer Zeit die Formel $C_{20}H_{10}O_8$ aufgestellt. Ferner erhielt Reichel ***) aus der rothen China eine braune Materie (lignoïnartiger Körper genannt) mit

C	61,15
H	4,65 (?).

Letztere Substanz enthielt jedenfalls etwas Ammoniak, wie sich aus den ferneren Versuchen des Dr. Reichel ergibt.

Alles dies deutet darauf hin, daß sich in den Rinden der Cinchona- und der damit verwandten Species eine gleich zusammengesetzte braune Humusmaterie abgelagert findet, deren Zusammensetzung durch die Formel $C_{40}H_{20}O_{16}$ ausgedrückt wird. Sie ist wesentlich von dem Chinarothe von Schwarz verschieden, und nicht unter diesem, wie Gerhardt gethan hat, abzuhandeln. Auffallend ist es jedenfalls, daß man in dieser Huminmaterie die Gruppe $C_{20}H_{10}$ wiederfindet, die sich darstellt, wenn man die Formel z. B. des Chinins $2 \left(\begin{matrix} C_{20}H_{10} \\ NH_2 \end{matrix} \right) O_2$ schreibt. Eine Möglichkeit der Ueberführung des Lignoïns aber in Chinin, Cinchonin, wie man sie von einer Seite vermuthet, ist eben so unwahrscheinlich als die von Ulminsäure in Zucker.

*) Diese Annalen LXXIX, 129.

**) Reichardt, über Chinarinden. Braunschweig.

***) Arch. d. Pharm. CXXXII, 9.

Ueber die Bestandtheile des Meteorsteines von Kaba
in Ungarn;
von *F. Wöhler* *).

Die Fragmente von dem am 15. April 1857 bei Kaba in Ungarn gefallenen Meteoriten, die mir zur Analyse dienten, verdanke ich der Güte des Vorstandes des k. k. Hof-Mineralien-Cabinetes zu Wien, Herrn Dr. Hörnes, der über das Phänomen des Falles und die äufere Beschaffenheit des Steines im XXXI. Bande der Sitzungsberichte der mathematisch-naturwissenschaftlichen Classe der Wiener Academie eine nähere Beschreibung mitgetheilt hat. Seinem Wunsche, die Analyse vorzunehmen, entsprach ich um so lieber, als das in der That ganz ungewöhnliche Aussehen dieses Steines auf eine ungewöhnliche Zusammensetzung schliessen liefs.

Die mir übergebenen kleinen Fragmente waren ohne Rinde, hatten eine dunkelgraue Farbe und einen erdigen Bruch und waren leicht zerbrechlich und zerreiblich. In der erdigen grauen Grundmasse war hier und da ein weifses, und ein grünliches, ganz wie Olivin aussehendes Mineral zu bemerken. Die auch schon in mehreren anderen Meteorsteinen beobachteten sonderbaren, leicht auslösbaren schwarzen Kügelchen waren in diesem Stein in ungewöhnlich großer Anzahl enthalten. Sie waren sehr spröde, zeigten nach dem Zerdrücken unter dem Mikroscope im Innern einen leeren Raum, und bestanden aus einem farblosen, sehr krystallinischen, und einem schwarzen Mineral. Die kleine zu Gebote stehende Menge gestattete nicht, eine besondere Analyse

*) Aus den Sitzungsberichten der mathem.-naturw. Klasse der Wiener Acad. d. Wissenschaften XXXIII, 205.

davon zu machen. Von metallischen Theilchen war in diesen Fragmenten keine Spur zu entdecken; dennoch lenkten sie schwach die Magnetnadel ab, und aus dem Pulver ließen sich vermittelst des Magnetes sehr kleine Theilchen von metallischem Eisen ausziehen. Aus der oben erwähnten Beschreibung des ganzen Steines, wonach er auf der einen Seite viele glänzende Metallkörner enthält, ist daher zu schliessen, daß er sehr ungleich gemengt sein muß. Das folgende analytische Resultat bezieht sich also nur auf den erdigen dunkelgrauen Theil dieses Steines. In 100 Theilen desselben wurden gefunden :

		Uebertrag . . .	57,87
Kohle	0,58	Thonerde	5,38
Eisen	2,88	Kalk	0,66
Nickel	1,37	Kali (und Natron?) . . .	0,30
Kupfer	0,01	Manganoxydul	0,05
Chrom Eisenstein . . .	0,89	Kieselsäure	34,24
Magnetkies	3,55	Kobalt	} in unbestimm- barer Menge
Eisenoxydul	26,20	Phosphor	
Magnesia	22,39	Unbekannte Materie	
	<hr/>		
	57,87		<hr/> 98,50.

Dieser Stein enthält also die gewöhnlichen Bestandtheile der nicht metallischen Meteoriten, er ist ein Gemenge von einem durch Salzsäure leicht zersetzbaaren Magnesia-Eisenoxydul-Silicat und von Silicaten, die durch diese Säure nicht zersetzt werden; er enthält außerdem kobalt- und phosphorhaltiges Nickeleisen, Schwefeleisen, Chrom Eisenstein, und als ungewöhnlichen Bestandtheil schwarze, amorphe Kohle. Was die unbekannt Materie betrifft, so will ich weiter unten noch einige Worte darüber sagen.

Es wurden zwei Analysen von dem Steine gemacht, die eine mit 2,827 Grm. durch Aufschliessung mit kohlensaurem Kali-Natron, die andere mit 3,008 Grm. durch Flufssäure. Die erstere gab den obigen Kieselsäuregehalt, die andere, bei welcher der Verlust als Kieselsäuregehalt genommen werden mußte, gab gerade 1 pC. mehr.

Der Gehalt an metallischem Eisen konnte nicht direct bestimmt werden, sondern wurde nach der Menge des Nickels berechnet, mit der Annahme, daß der Stein das den Meteoriten gewöhnliche, in Salzsäure schwer lösliche Nickel-eisen enthalte. Denn er entwickelt mit dieser Säure kaum sichtbare Spuren von Wasserstoffgas. Die Säure löst aber selbst in der Kälte viel auf und diese Auflösung enthält dann viel Magnesia und Eisenoxydul. Es wurde daher der übrige Eisengehalt, mit Ausnahme des an Schwefel gebundenen, als Oxydul in Rechnung gebracht. Es wurden im Ganzen 34,57 pC. Eisenoxyd erhalten, der gefundene Schwefelgehalt betrug 1,42 pC., entsprechend 3,55 Magnetkies. Daß der Stein diesen und nicht Einfach-Schwefeleisen enthalte, wird daraus wahrscheinlich, daß er mit Salzsäure erst in der Wärme deutlich Schwefelwasserstoff entwickelt, und daß der Rückstand dann freien Schwefel enthält. — Kobalt und Phosphor waren mit Sicherheit nachzuweisen, ihre Mengen wären aber nur mit Anwendung von mehr Material zu bestimmen gewesen.

Der Kohlegehalt verräth sich zunächst dadurch, daß der schwarze Rückstand von der Auflösung des Steines in Salzsäure selbst nach langem Kochen mit Königswasser schwarz blieb, daß er sich aber nach dem Auswaschen und Trocknen an der Luft rasch zimmtbraun brennen liefs, eine Eigenschaft, die auch der nicht mit Säure behandelte Stein hat. Zur quantitativen Bestimmung des Kohlenstoffes wurde eine abgewogene Menge des fein zerriebenen Steines in einem langsamen Strom von durch Kalihydrat sorgfältig gereinigtem Sauerstoffgas zum Glühen erhitzt, das Gas dann, zur Entfernung der gleichzeitig sich bildenden schwefligen Säure, durch ein Rohr mit Bleisuperoxyd und von da durch einen gewogenen Kaliapparat geleitet. Dieser bestand aus dem Liebig'schen Kugelrohr, gefällt mit Barytwasser, um die

Bildung von kohlensaurem Baryt beobachten und diesen untersuchen zu können, und einem kleinen Rohr mit festem, feuchtem Kalihydrat. Das Steinpulver zeigte ein schwaches Glimmen und brannte sich rasch zimmtbraun, während im Barytwasser ein starker Niederschlag entstand, der sich als kohlensaurer Baryt erwies. 1,680 Grm. Stein gaben 0,036 Kohlensäure.

Der erste Versuch der Art mislang, weil die gleichzeitige Bildung von schwefliger Säure nicht vorausgesehen war. Aber bei beiden Versuchen erschien im Rohr jedesmal etwas Wasser, so sorgfältig auch das Pulver zuvor getrocknet war, und zugleich ein weißer Rauch, der sich zu einem weißen, deutlich krystallinischen Sublimat verdichtete, das sich von einer Stelle zur andern sublimiren liefs. Es war nicht zu erkennen, was es war. Es erschien auch, neben dem gebildeten Wasser, als eine andere kleine Menge des Steines in reinem Wasserstoffgas zum Glühen erhitzt wurde. Da sich das Sublimat in einem Tropfen Alkohol löste und nach dessen Verdunstung wieder krystallinisch zurückblieb, so wurde mit dem letzten Stückchen Stein noch der Versuch gemacht, die flüchtige Substanz durch sorgfältig gereinigten heißen Alkohol auszuziehen. Nach dem Verdunsten hinterliefs dieser dann, freilich nur in sehr kleiner Menge, eine farblose, weiche, nicht deutlich krystallinische Substanz, die sich beim Erhitzen an der Luft in unbestimmt riechenden weißen Dämpfen verflüchtigte, und die, in das Ende eines kleinen Rohres gebracht und erhitzt, schmolz, sich theilweise deutlich verkohlte, theilweise sich ölförmig an der Wand des Rohres hinaufzog, ohne nachher beim Erkalten zu erstarren. Als das Rohr dann an einer Stelle zum Glühen erhitzt und der kleine Tropfen an die glühende Stelle getrieben wurde, zersetzte sich die Substanz unter Abscheidung schwarzer Kohle, während zugleich deutlich ein empyreu-

matischer Geruch zu bemerken war. Die zu diesen Versuchen angewandten Steinfragmente hatten ein zu frisches Ansehen und waren zu sorgfältig aufbewahrt, als dafs man diese Erscheinungen einer zufällig hineingekommenen Verunreinigung zuschreiben könnte.

Es würde zu den interessantesten und wichtigsten Betrachtungen führen, wenn in einem Meteoriten das Vorkommen einer auf organische Materie deutenden Kohlenwasserstoffverbindung, mit der vielleicht auch der Kohlengehalt dieses Steines im Zusammenhang stehen könnte, mit Sicherheit nachzuweisen wäre. Schon Berzelius*) fand bei der Analyse des erdigen Meteoriten von Alais in Frankreich eine kohlenhaltige Materie und ein braunes Sublimat, von dem er sagt: „Dies ist ein mir gänzlich unbekannter Körper“, und noch zu der Annahme geneigt, dafs die Meteorsteine von einem anderen Weltkörper herkommen, wirft er in Bezug auf die ungewöhnliche Beschaffenheit jenes Steines von Alais die Frage auf: „Enthält dieser erdige Stein wohl Humus oder Spuren von anderen organischen Verbindungen? Giebt dies möglicherweise einen Wink über die Gegenwart organischer Gebilde auf anderen Weltkörpern?“ — Mit dieser Vermuthung, dafs Meteoriten eine durch Wärme zersetzbare Verbindung enthalten könnten, steht das Feuerphänomen bei dem Herabfallen und ihre geschmolzene Rinde in keinem Widerspruch, wenn man als sehr wahrscheinlich annimmt, dafs diese Körper nur ganz momentan einer auferordentlich hohen Temperatur ausgesetzt gewesen sind, die nur die Oberfläche zu schmelzen, nicht aber die ganze Masse zu durchdringen vermochte.

*) Pogg. Ann. XXXIII, 114.

Die organische Substanz im Meteorsteine von Kaba; von *Demselben* *).

Das Pulver und die kleineren Fragmente vom Kaba-Meteorstein, die wir nachträglich der Gefälligkeit des Prof. v. Török zu Debreczin verdanken, ungefähr 10 Grm. an Gewicht, habe ich benutzt, um noch einige Versuche über die darin enthaltene kohlenstoffhaltige Substanz vorzunehmen. Ich fand dadurch die früheren Beobachtungen (vgl. Sitzungsberichte Band XXXI, 1858, S. 347) bestätigt, obgleich sie keinen genauen Aufschluss über diese Substanz geben, da diese in zu kleiner Menge vorhanden ist. Jedenfalls aber konnte ich mich nochmals mit Sicherheit davon überzeugen, daß dieser Meteorit, aufser der freien Kohle, eine kohlenstoffhaltige, leicht schmelzbare Substanz enthält, die mit gewissen fossilen Kohlenwasserstoffverbindungen, den sogenannten Bergwachsarten, Ozokerit, Schererit u. s. w., Aehnlichkeit zu haben scheint und unzweifelhaft organischen Ursprungs ist. Vielleicht ist sie nur ein kleiner Rest von

*) Aus den Sitzungsberichten der mathem.-naturw. Klasse der Wiener Acad. der Wissenschaften vom Januar 1859. — Die große Aehnlichkeit in der äußeren Beschaffenheit, die der zu Bokkeveld, ungefähr 70 englische Meilen von der Capstadt, am 13. October 1838 unter dem furchtbarsten Donnergetöse gefallene schwarze, erdige Meteorit mit dem Stein von Kaba hat, veranlafste Professor Wöhler, auch diesen Stein auf einen Gehalt von Kohle und Bitumen untersuchen zu lassen. Durch die von Hrn. Harris angestellte, ausführliche quantitative Analyse hat es sich ergeben, daß in der That dieser Stein, aufser den gewöhnlichen Bestandtheilen, 1,67 pC. amorphe Kohle und ungefähr $\frac{1}{4}$ pC. derselben, durch Alkohol ausziehbaren bituminösen Substanz enthält, die sich in dem Kaba-stein gefunden hat. (Siehe das Nähere in den Sitzungsberichten der Wiener Academie, März 1859.)

einer größeren Menge, die der Meteorit ursprünglich enthielt und die im Moment des Feuerphänomens unter Abscheidung der Kohle, die sich nun in dem Steine findet, zerstört wurde.

Die Stückchen wurden zu Pulver zerrieben, mit vollkommen reinem Alkohol ausgekocht, dieser abfiltrirt und verdunstet. Es blieb eine farblose, weiche, anscheinend krystallinische Masse zurück, die einen schwachen, unbestimmt aromatischen Geruch hatte. In Alkohol war sie wieder löslich und durch Zumischung von Wasser wurde diese Lösung milchig gefällt. In Aether zerging sie zu kleinen Oeltröpfchen, wie wenn sie in einen unlöslichen flüssigen und einen löslichen festen Bestandtheil zerlegt worden wäre. Beim Verdunsten des Aethers blieb letzterer deutlich krystallinisch zurück. Beim Erhitzen an der Luft verflüchtigte sich die Substanz in weissen, schwach aromatisch riechenden Dämpfen. Wurde sie dagegen in einer engen Röhre erhitzt, so schmolz sie sehr leicht und zersetzte sich dann bei stärkerer Hitze unter Abscheidung von *schwarzer Kohle* und Entwicklung eines fettähnlichen Geruchs. In caustischem Natron blieb die Substanz unverändert.

Das mit Alkohol behandelte Steinpulver gab nachher beim Glühen in Sauerstoffgas nur wenig Dampf und nur eine Spur von Sublimat, dagegen einen grossen Tropfen Wasser, so sorgfältig es auch zuvor getrocknet worden war. Das zimtbraun gewordene Pulver erwärmte sich beim Uebergiessen mit Wasser, denn es enthielt nun eine grosse Menge durch Wasser ausziehbarer schwefelsaurer Magnesia und etwas Nickelsalz, gebildet durch den Schwefel des in dem Steine enthaltenen Schwefeleisens.

Ueber die Einwirkung des Leuchtgases auf verschiedene Salzsolutionen, insbesondere auf eine ammoniakalische Kupferchlorürlösung;

von *Rud. Boettger*.

(Aus dem nächstens erscheinenden Jahresbericht des physikalischen Vereins in Frankfurt a. M. für 1857 bis 1858 mitgetheilt).

Bei meinen fortgesetzten, bereits im Jahr 1852 begonnenen Versuchen über das Verhalten des gewöhnlichen (aus Steinkohle oder aus Harz oder aus einem Gemenge von Bogheadkohle und harzigem Holz bereiteten) Leuchtgases zu verschiedenen Salzsolutionen und Flüssigkeiten *), sah ich mich, behufs der Entfernung verschiedener, die Leuchtkraft jenes Gases schwächender Beimischungen, veranlaßt, unter anderem auch das von Leblanc so außerordentlich gerühmte Absorbens für Kohlenoxydgas, nämlich eine *ammoniakalische Kupferchlorürlösung*, in Anwendung zu bringen. Leblanc giebt an **), und Prof. Vogel jun. bestätigt ***), daß wenn man einen Strom Kohlenoxydgas durch eine Auflösung von *Kupferchlorür in Chlorwasserstoffsäure*, oder durch eine Auflösung von *Kupferchlorür in Aetzammoniakflüssigkeit* gehen lasse, das Gas mit einer solchen Geschwindigkeit absorbiert werde, wie Kohlensäure durch caustisches Kali, und daß dadurch ein neues analytisches Mittel gefunden sei, das Kohlenoxydgas mit Leichtigkeit aus Gasgemengen abzuscheiden.

*) Man vergleiche den Jahresbericht des physikalischen Vereins in Frankfurt a. M. 1852 bis 1853.

***) Erdmann's Journal für practische Chemie L, 239 (diese Annalen LXXVI, 278).

***) Dingler's polytechnisches Journal CXXXVI, 237.

Dieser Angabe vermag ich nicht unbedingt beizupflichten, denn wiewohl einer ammoniakalischen Kupferchlorürlösung, meinen Erfahrungen zufolge, das Vermögen, Kohlenoxydgas zu absorbiren, nicht abgesprochen werden kann, so geschieht diese Absorption doch mit einer solchen Langsamkeit und Trägheit, daß beim ruhigen Stehen des Gases über genannter Flüssigkeit *Stunden* vergehen, ehe eine auffallende Einwirkung sich bemerklich macht. Ja, leitet man einen *ganz langsamen* Strom, durch Kalilösung seiner Kohlensäure völlig beraubten, Kohlenoxydgases (erhalten durch Erhitzen krystallisirter Oxalsäure in concentrirter Schwefelsäure) durch *drei* hinter einander aufgestellte, mit besagter ammoniakalischer Kupferchlorürlösung gefüllte Liebig'sche Kugelröhren, so sieht man, bei noch so lange andauerndem Gasstrome, in der Kupfersalzlösung weder eine Trübung, noch einen Niederschlag entstehen, und das der letzten Kugelröhre entströmende Gas bei Annäherung einer brennenden Kerze mit der ihm eigenthümlichen, schön blau gefärbten Flamme gerade so ruhig und anhaltend fortbrennen, als ob dasselbe gar kein Absorptionsmittel passirt habe. Da nun überdies, wie wir sogleich sehen werden, eine ammoniakalische Kupferchlorürlösung in einem noch weit höheren Grade von einem im Leuchtgase enthaltenen *Kohlenwasserstoffe* afficirt, respective zersetzt wird, so dürfte genannter Salzsolution, als vorzugsweisem Absorptionsmittel für *Kohlenoxydgas*, keineswegs die Bedeutung beizulegen sein, die ihr die Obengenannten vindiciren.

Es erscheint in der That auffallend, daß Herr Leblanc, der sich in Gemeinschaft mit Prof. Stas und Doyère des ammoniakalischen Kupferchlorürs als Absorbens für Kohlenoxydgas in einem *Beleuchtungsgase* bediente, Erscheinungen und Reactionen übersehen oder unbeachtet lassen konnte, die hierbei schon nach Verlauf von wenigen Minuten unfehl-

bar in einem besonders auffallenden Grade hervorzutreten pflegen. Ueberhaupt finde ich dieser merkwürdigen Erscheinungen, welche sich bei der Einwirkung von Leuchtgas auf eine ammoniakalische Kupferchlorürlösung kund geben, und wovon hier sogleich ausführlicher die Rede sein wird, in der chemischen Literatur mit keiner Sylbe Erwähnung gethan *).

Leitet man nämlich gewöhnliches Leuchtgas, ehe man es in die gegenwärtig fast allgemein in den Laboratorien eingeführten Bunsen'schen Gaslämpchen einströmen läßt, durch eine, zu $\frac{2}{3}$ mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung **) gefüllte, ungefähr 12 bis 16 Cubikzoll Rauminhalt fassende Zwischenflasche, der Art, daß dasselbe in diese durch eine in dem durchbohrten Korke befestigte, einige Linien unterhalb des Niveau's der Flüssigkeit ausmündende Glasröhre eintritt und durch eine zweite knieförmig gebogene, dicht unter dem Kork der Flasche sich endigende, durch eine Caoutchouc-röhre mit dem Gaslämpchen communicirende Glasröhre austritt, so sieht man schon nach Verlauf von wenigen Minuten die oberen Innenwände dieser Zwischenflasche sich mit einem fast *zinnoberrothen Anfluge* überziehen; nach und nach erfüllt sich auch die blaue Flüssigkeit mit einer Menge *zinnoberroth gefärbter Flocken*, die nach Verlauf von wenigen Stunden sich so bedeutend anhäufen, daß sie nicht selten das ganze untere Viertel der Flasche einnehmen. Durch Mit Anwendung einer oder mehrerer solcher Wasch- oder Zwischenflaschen, die man mit den verschiedenartigsten Salzsolutionen füllen kann, hat

*) Ueber solche explosive Kupfer- und Silberverbindungen, mit gasförmigen Zersetzungsproducten des Alkohols dargestellt, vgl. diese Annalen CVIII, 116 f. D. R.

**) Ein wenig beigemengtes Kupferchlorid - Ammoniak wirkt nicht störend ein.

man sonach eine einfache Vorrichtung, mit welcher sich ohne besonderen Gasaufwand die mannigfaltigsten Absorptionsversuche mit brennbaren Gasen aller Art anstellen lassen, indem hierbei das Gaslämpchen gleichzeitig nebenbei zum Erhitzen und Abdampfen von Flüssigkeiten u. s. w. wie gewöhnlich benutzt werden kann.

Da weder bei anhaltendem Hindurchleiten von *Kohlenoxyd*gas, wie oben erwähnt, noch auch beim Hindurchleiten von reinem *Wasserstoff*gas, dergleichen von *kohlensaurem Gas* durch die ammoniakalische Kupferchlorürlösung eine sichtbare Veränderung in dieser letzteren eintritt, so lag die Vermuthung nahe, es möchte, da, wie wir nachher sehen werden, allem Anscheine nach jener rothe flockige Körper eine *Kupfer-Kohlenwasserstoffverbindung* ist, vielleicht das in dem gewöhnlichen Leuchtgase in nicht unbedeutender Menge enthaltene *Grubengas* (C_2H_4) oder das *Elayl*gas (C_4H_4) die Veranlassung zur Entstehung jenes flockigen zinnoberrothen Körpers geben. Directe, mit den genannten Gasen angestellte Versuche ergaben aber ein ganz unzweideutiges negatives Resultat. Auch durch Schütteln von im Leuchtgase nicht selten suspendirtem *Benzol* ($C_{12}H_6$) und *Naphtalin* ($C_{20}H_8$) mit der ammoniakalischen Kupfersolution vermochte ich nicht, den rothen Körper zum Vorschein zu bringen. Es blieb daher nur noch übrig, die ammoniakalische Kupferchlorürlösung auch mit den übrigen, im Leuchtgase gleichfalls nicht selten in wechselnden Mengen vorkommenden höheren Kohlenwasserstoffen in Wechselwirkung treten zu lassen, namentlich mit *Propylen* (C_6H_6), *Butylen* (C_8H_8) und *Amylen* ($C_{10}H_{10}$). Das bei der trockenen Destillation von gleichen Gewichtstheilen wasserfreiem essigsauerm Natron und Natronkalk auftretende Gasgemenge, worin bekanntlich alle die letztgenannten Kohlenwasserstoffe enthalten sind, fand ich indess ohne alle Einwirkung auf Kupferchlorür-Ammoniak.

Was für ein Kohlenwasserstoff nun aber mit dem Kupfer verbunden jenen merkwürdigen, mit den auffallendsten Eigenschaften begabten Körper repräsentirt, das wird erst dann mit Bestimmtheit ausgesprochen werden können, wenn, was mir bis jetzt noch nicht hat gelingen wollen, Verfahrensweisen zu seiner Entstehung werden ausfindig gemacht werden sein, die, ihn von der zu einer quantitativen Analyse erforderlichen Reinheit zu erhalten, geeignet sein werden. Versucht man nämlich, ihn (was ich noch am zweckmäsigsten gefunden) auf einem Filter mit etwas Aetzammoniakflüssigkeit und hierauf mit Alkohol auszusüßen, so erkennt man schon an der sehr bald eintretenden Veränderung seiner Farbe, die namentlich bei seinem Trocknen von Zinnoberroth in Bräunlichviolett übergeht; seine große Unbeständigkeit. So viel geht aber schon jetzt aus den von mir angestellten qualitativ analytischen Versuchen hervor, daß wir es hier mit einem Körper von ganz *ungewöhnlicher Zusammensetzung* zu thun haben, in welchem der Kohlenwasserstoff als zusammengesetztes Radical, ähnlich dem Cyan, mit dem Kupfer in Function tritt.

Auch mit dem *Golde* und mit dem *Silber* ist es mir gelungen, analoge Verbindungen, deren ich nachher in der Kürze Erwähnung thun werde, hervorzubringen.— Leitet man anhaltend einen Strom Leuchtgas durch eine Auflösung von Kupferchlorür in *Chlorwasserstoffsäure*, so nimmt man in dieser Flüssigkeit *keine* Veränderung wahr; dagegen sieht man den rothen Körper bei gleicher Behandlung in kurzer Zeit sich bilden in einer ammoniakalischen Lösung des canariengelben *unterschwefligsauren Kupferoxydulnatrons* (erhalten durch Fällung einer Kupfervitriollösung mittelst unterschwefligsauren Natrons), so wie in einer ammoniakalischen Lösung des orangefarbenen *schwefligsauren Kupferoxyduloxyds* (erhalten

durch Erhitzen einer Kupfervitriollösung mit schwefligsaurem Natron).

In Bezug auf die Eigenschaften dieses interessanten Körpers erlaube ich mir Folgendes von denselben hier anzuführen :

Im feuchten Zustande erscheint der Körper flockig, *nicht krystallinisch*, fast zinnoberroth; im trockenen Zustande sieht er braun aus, mit einem Stich ins Violette. Staubtrocken zwischen Fließpapier gelegt und auf einem eisernen Ambos mit einem eisernen Hammer mälsig stark geschlagen, zersetzt er sich unter Funkensprühen und zischendem Geräusch, mit Hinterlassung einer grossen Menge eines sammetschwarzen, ungemein voluminösen Pulvers (bestehend aus fein zertheilter Kohle und metallischem Kupfer). In einem dünnwandigen Reagensglase erhitzt zersetzt er sich, je nachdem er *plötzlich* oder *langsam ansteigend* erhitzt wird, zwischen 95 und 120° R., unter ziemlich starker Verpuffung, mit gleichzeitiger Hinterlassung eines, wenigstens das Dreifache seines ursprünglichen Volumens betragenden, sammetschwarzen Pulvers (eines Gemisches von Kohle und Kupfer). Im *feuchten* Zustande wird er bei mittlerer Temperatur von *sehr verdünnter Salzsäure*, beim Schütteln ohne Zersetzung, d. h. ohne Gasentwicklung, zu einer grünlichgelb gefärbten Flüssigkeit gelöst, die ohne sich zu verändern mit einer willkürlich grossen Menge Wassers versetzt werden kann, und aus welcher, bei unvollständiger Neutralisation mittelst caustischem Kali, der Körper mit seiner ursprünglichen rothen Farbe und mit allen seinen ursprünglichen Eigenschaften gefällt wird. Behandelt man ihn dagegen im feuchten Zustande bei mittlerer Temperatur mit Salzsäure von 1,1 spec. Gew., so löst er sich unter kaum merklicher und sehr bald nachlassender Gasentwicklung theilweise darin auf; aber bei Anwendung von *Hitze* erfolgt eine vollständige Zersetzung desselben, unter sehr tumultuarischer Gasentwicklung; das dabei auf-

tretende Gas ist entzündlich und brennt bei Annäherung einer Kerze, unter gleichzeitiger Rufsabsonderung, mit einer intensiv gelblichweiß gefärbten Flamme. Die bei diesem Vorgange resultirende, ihres Gasgehaltes beraubte Flüssigkeit besteht lediglich aus salzsäurehaltigem *Kupferchlorür*, aus welchem Aetzkali gelbes Kupferoxydulhydrat fällt. Von Essigsäure, verdünnter Schwefelsäure, Kali-, Natron- und Ammoniaklösung wird der rothe Körper, selbst in der Wärme, *nicht* angegriffen, dagegen von einer concentrirten Lösung von *Cyankalium* schon bei mittlerer Temperatur, unter Kohlenwasserstoffgasentwicklung, zu einer ungefärbten Flüssigkeit aufgelöst, aus welcher beim Abdampfen leichtlösliches Kaliumkupfercyanür in Krystallen gewonnen werden kann. Wirft man etwas von dem staubtrockenen Körper in eine mit *Chlorgas* gefüllte Flasche, so erfolgt augenblicklich, unter Lichtentwicklung, eine schwache Detonation, es bildet sich Chlorkupfer, Salzsäure, und fein zertheilte Kohle scheidet sich ab. Wickelt man ein wenig von dem staubtrockenen Pulver in das eine Ende eines langen Streifens Fließpapier locker ein und senkt diesen Streifen dann in eine Atmosphäre von Chlor, so findet gleichfalls fast momentan eine gefahrlose schwache Verpuffung statt, während man in dem nicht selten ganz unverletzt bleibenden Papierstreifen bei dessen Aufwickeln eine Menge überaus voluminöser *Kohle* antrifft. Auch beim Einsenken des locker in Fließpapier eingewickelten Pulvers in eine Atmosphäre von *Bromdampf* findet Entzündung, respective Zersetzung desselben, unter gleichzeitiger Ausscheidung von fein zertheilter Kohle, statt. Mengt man nahezu gleiche Raumtheile des staubtrockenen explosiven Körpers mit *fein gepulvertem Jod*, und zwar unter Vermeidung jedweder Friction, so erfolgt in wenig Augenblicken, unter zischendem Geräusch, eine Entzündung des Gemisches, mit Hinterlassung von fein zertheilter Kohle. Mengt man ihn mit

einem gleichen Raumtheile *chlorigsauen* Bleioxyds recht innig, so reicht eine ganz unbedeutende Friction hin, das Gemisch zum Explodiren zu bringen. Hatte der unter einer Glasglocke über Schwefelsäure getrocknete explosive Körper sich während dieses Trocknens vielleicht ein wenig oxydirt, so zeigt er nicht mehr die Eigenschaft, mit gepulvertem Jod gemischt sich von selbst unter Zischen zu zersetzen; um ihn aber hierzu tauglich zu machen, braucht man ihn nur einige Male mit Aetzammoniakflüssigkeit zu digeriren, dann mit Alkohol auszusüßen und in einer Atmosphäre von Wasserstoffgase zu trocknen.

Aus den hier angeführten Reactionen ist man nun wohl schon jetzt berechtigt, den in Rede stehenden explosiven Körper für ein *Kupferkohlenhydrür* zu halten, das sich in gewisser Beziehung dem von Wurtz *) entdeckten, bei der Aufeinanderwirkung von Kupfervitriollösung und unterphosphoriger Säure sich bildenden, und auch dem von Poggen-dorff **) auf electricischem Wege, bei der Zerlegung einer schwach gesäuerten und hinreichend verdünnten Kupfervitriollösung mittelst eines mächtig stark wirkenden galvanischen Stromes an der Kathode gewonnenen *Kupferhydrür* anreihen lassen dürfte. Jedenfalls werde ich mir angelegen sein lassen, eine geeignete Bereitungsweise dieses interessanten Körpers, als die bisher von mir befolgte und hier beschriebene, ausfindig zu machen, damit derselbe in einem reineren und der Zersetzung weniger unterworfenen Zustande einer quantitativen Analyse unterworfen werden könne.

Was schließlic die Einwirkung des Leuchtgases auf gewisse Gold- und Silbersolutionen betrifft, so habe ich hierüber zur Zeit nur erst einige wenige Versuche angestellt,

*) Man vergleiche Pogg. Ann. LXIII, 476 (diese Annalen LII, 256).

**) Pogg. Ann. LXXV, 350.

die ich jedoch, trotz ihrer Unvollständigkeit, hier noch folgen lassen will.

Leitet man anhaltend gewöhnliches Leuchtgas durch eine Auflösung von *salpetersaurem Silberoxydammoniak* mit vorwaltendem Ammoniak, so bemerkt man schon nach Verlauf von wenigen Minuten die genannte Salzsolution sich schwach röthen und nach und nach einen überaus feinen, schwärzlich grauen, flockigen (*nicht krystallinischen*) Körper sich darin ausscheiden, dessen Farbe allmählig immer dunkeler, zuletzt ganz schwarz wird. Im völlig getrockneten Zustande zeigt dieser Körper folgende Eigenschaften: Von reiner Salpetersäure von 1,3 spec. Gewicht wird er bei mittlerer Temperatur nicht merklich angegriffen oder verändert. Er explodirt sowohl durch einen Schlag von Eisen auf Eisen, wie durch Temperaturerhöhung, und zwar *mit weit größerer Heftigkeit*, als die vorhin erwähnte Kupferverbindung. Zersetzt man ihn in ganz kleinen Quantitäten durch Erhitzen in einem etwas langen Reagensglase, so sieht man nach jedesmaliger Verpuffung ein überaus lockeres, ungemein voluminöses, sammetschwarzes (aus fein zertheilter Kohle und Silber bestehendes) Pulver resultiren, das beim Erhitzen auf einem Platinbleche, bei Zutritt der Luft, unter Hinterlassung metallischen Silbers verglimmt. Wirft man ein kleines Messerspitzen voll davon in eine mit *Chlor* gefüllte Flasche, so erfolgt augenblicklich eine *starke*, immerhin aber *völlig gefahrlose* Detonation, unter Ausscheidung von Chlorsilber und ungemein voluminöser sammetschwarzer Kohle. Beim Vermischen ungefähr gleicher Raumtheile dieses Stoffes mit fein zerriebnem Jod erfolgt, ohne dafs man die geringste Reibung anzuwenden braucht, fast augenblicklich eine Detonation, wobei wiederum eine grofse Menge fein zertheilter Kohle abgeschieden wird. Ein Gemisch von gleichen Raumtheilen dieser

explosiven Verbindung und *chlorigsaurem* Bleioxyd detonirt schon bei der *allerleisesten* Friction mit *furchtbarem Knall*.

Beim Hindurchleiten von Leuchtgas durch eine ammoniakalische Lösung von frisch gefälltem *Chlorsilber* erhält man die explodirende schwarze Silberverbindung *nicht*. Auch der jüngst von Prof. Vogel*) beim Hindurchleiten von Leuchtgas durch eine Auflösung von *salpetersauerm Silberoxyd* entstehende, mehr *grauweiß* aussehende *krystallinische* Niederschlag, der sowohl beim Erhitzen, wie meinen Beobachtungen zufolge auch beim Eintragen in eine Atmosphäre von Chlor mit großer Heftigkeit explodirt, scheint verschieden zu sein von dem hier in Rede stehenden flockigen schwarz aussehenden Körper.

Auch bei mehrstündigem Hindurchleiten von mittelst verdünnter Schwefelsäure gewaschenem (d. h. ammoniakfreiem) Leuchtgas durch eine möglichst säurefreie *Goldchloridlösung*, sieht man nach und nach einen bräunlichen Niederschlag sich bilden, der wohl ausgesüßt und getrocknet beim Erhitzen überaus heftig explodirt. Das Glas, in welchem die Zersetzung der Goldsalzsolution durch das Leuchtgas vor sich geht, pflegt sich hierbei im Inneren mit einem ganz dünnen, fest haftenden, überaus glänzenden Goldhäutchen zu überziehen.

Nachdem vorstehende Zeilen bereits fertig zum Druck niedergeschrieben waren, habe ich die Freude gehabt, noch eine Kupferverbindung ausfindig zu machen, die im hohen Grade geeignet zu sein scheint, bei ihrer Zersetzung mittelst Leuchtgas das explosive Kupferkohlenhydrür von einer solchen Reinheit und Beständigkeit zu liefern, wie dies zu einer Analyse nothwendig ist; ich werde mir daher angelegen sein lassen, über die chemische Constitution dieses bis jetzt

*) Siehe Bayerisches Kunst- u. Gewerbeblatt 1858, S. 26.

ganz einzig dastehenden räthselhaften Körpers späterhin ausführlicher zu berichten, und führe hier vorläufig nur so viel an, dafs man beim Hindurchleiten von Leuchtgas durch eine *Kupferoxydul-Ammoniaklösung* *) den mehrerwähnten Körper gleich bei seinem Entstehen in Gestalt eines dunkel-violettroth gefärbten flockigen Niederschlags hervorgehen sieht, der nur mit *Wasser* ausgesüfst zu werden braucht, um ihn von hinlänglicher Reinheit zu erhalten. Sein äufseres Ansehen verändert sich selbst während des Trocknens nicht wesentlich, und er scheint die mehrfach erwähnten explosiven Eigenschaften noch in einem etwas stärkeren Grade zu besitzen, als das aus Kupferchlorür-Ammoniak gewonnene Präparat. — Die blaue Flüssigkeit, welche man bei anhaltendem Schütteln von Kupferasche mit starker Aetzammoniakflüssigkeit erhält, besteht fast nur aus *Kupferoxydulammoniak*, mit einer äufserst geringen Beimischung von Kupferoxydammoniak; beim Hindurchleiten von Leuchtgas *entfärbt* sie sich schon in wenig Viertelstunden *vollständig*, und setzt man dann noch ferner das Hindurchleiten von Leuchtgas fort, so gewinnt man in verhältnismäfsig kurzer Zeit sehr beträchtliche Quantitäten jenes interessanten Körpers.

Dieser Tage ist mir auch gelungen, durch doppelte Wahlverwandtschaft das Kupfer in der explosiven Kupferkohlenwasserstoffverbindung durch Silber zu substituiren; man braucht nämlich jene Kupferverbindung im noch feuchten Zustande nur mit einer Auflösung von Höllenstein bei mittlerer Temperatur zu überschütten und das Gemisch einige Male umzurühren; es bildet sich hierbei augenblicklich das

*) Erhalten durch längeres Schütteln von fein zerriebener staubförmiger *Kupferasche* (bekanntlich einem Gemisch von Kupferoxydul, Kupferoxyd und metallischem Kupfer) mit starker Aetzammoniakflüssigkeit in einer nicht ganz damit gefüllten, aber wohl verschlossenen dickwandigen Glasflasche.

schwarze Silberkohlenhydrür, während salpetersaures Kupferoxyd gelöst bleibt. Das auf diese Weise gewonnene Präparat ist identisch mit dem direct aus salpetersaurem Silberoxydammoniak und Leuchtgas gewonnenen.

Auf diesem hier zuletzt angedeuteten Wege wird es vielleicht möglich sein, noch manche andere Metalle mit jenem Kohlenwasserstoff, dessen chemische Constitution, wie gesagt, noch zu ermitteln ist, in Verbindung treten zu lassen.

**Ueber eine neue, aus Dreifach-Bromallyl und Ammoniak entstehende Base;
von M. Simpson*).**

Das von Wurtz**) in neuerer Zeit durch Behandlung von Jodallyl mit überschüssigem Brom dargestellte Dreifach-Bromallyl $C_6H_5Br_3$ wird durch Ammoniak leicht angegriffen und bildet mit ihm eine neue ölige Base, das *Dibromallylamin*.

Zur Darstellung des salzsauren Salzes dieser Base wird 1 Vol. Dreifach-Bromallyl mit etwa 6 Volumen einer Lösung von Ammoniak in schwachem Alkohol gemischt, die Mischung in zugeschmolzenen Glasröhren während 10 bis 12 Stunden auf 100° erhitzt, wo sich Bromammonium ausscheidet, dann nach dem Oeffnen der Röhren die Flüssigkeit vom Bromammonium abfiltrirt und das Filtrat mit viel Wasser versetzt, wo sofort Trübung und allmähig Ausscheidung eines schweren Oeles eintritt. Dieses Oel (die neue, noch mit etwas un-

*) Aus Phil. Mag. [4] XVI, 257.

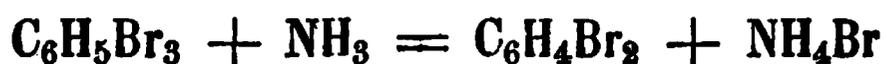
**) Diese Annalen CIV, 247.

zersetztem Dreifach - Bromallyl verunreinigte Base) wird mit Wasser gewaschen, in Salzsäure gelöst, die filtrirte Lösung bei 100° zur Trockne eingedampft, der Rückstand in Wasser gelöst, die von einer Spur ölicher Substanz durch Filtration getrennte Flüssigkeit wieder zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit Aether, in welchem das Salz fast unlöslich ist, gewaschen, und im leeren Raum über Schwefelsäure getrocknet. Das so dargestellte salzsaure Salz hat die Zusammensetzung $C_{12}H_{10}NClBr_2$; es ist *salzsaures Dibrom-*

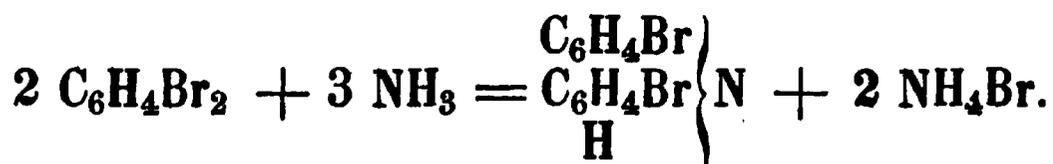
allylamin, $\left. \begin{array}{l} C_6H_4Br \\ C_6H_4Br \\ H \end{array} \right\} N, HCl^*) :$

	berechnet	gefunden	
Kohlenstoff	24,69	24,40	23,80
Wasserstoff	3,44	3,64	3,76
Stickstoff	4,80	4,77	4,98
Chlor	12,19	12,65	
Brom	54,88	52,80	
	<hr/> 100,00.		

Seine Bildung erklärt Simpson nach den Gleichungen :



und :



*) In einer, wohl vor dem Abschluss dieser Untersuchung veröffentlichten Notiz (Compt. rend. XLVI, 785) betrachtete Simpson dieses Salz $C_{12}H_{10}NClBr_2$ als *Chlorure de bromopropyl-ammonium* $\left. \begin{array}{l} C_6H_5Br \\ C_6H_5Br \end{array} \right\} NCl$, d. i. als Chlorammonium H_4NCl , in welchem die 4 At. H durch 2 At. des zweiatomigen Radicals C_6H_5Br vertreten seien; er sprach damals die Ansicht aus, die durch Kali oder Ammoniak daraus abscheidbare Base möge wohl $\left. \begin{array}{l} C_6H_5Br \\ C_6H_5Br \end{array} \right\} NO, HO$ sein.

Das salzsaure Dibromallylamin ist ein neutrales, schwach gelblich gefärbtes, in Wasser und Alkohol leicht lösliches, in Aether nur wenig lösliches Salz. Es hat einen eigenthümlichen, süßen und aromatischen Geschmack. Bei längerem Erhitzen auf 100° C. färbt es sich, wohl in Folge beginnender Zersetzung, dunkel; doch wird es erst bei weit höherer Temperatur vollständig zersetzt. Bei 160° sublimirt es theilweise. Bei Zusatz von salpetersaurem Silber zu der wässerigen Lösung des Salzes wird der Chlorgehalt des letzteren vollständig ausgefällt, aber der Bromgehalt bleibt in Lösung.

Bei der Mischung kalter concentrirter Lösungen dieses Salzes und von Platinchlorid scheidet sich bald ein orange-gelber Niederschlag ab, welcher in wasserfreiem Alkohol fast unlöslich ist und durch Waschen mit demselben vom überschüssigen Platinchlorid befreit werden kann. Das bei 100° getrocknete Doppelsalz ergab die Zusammensetzung $(C_6H_4Br)_2HN, HCl + PtCl_2$ (gefunden 15,73 pC. Kohlenstoff, 2,34 Wasserstoff, 21,05 bis 21,35 Platin; berechnet 15,61 pC. Kohlenstoff, 2,17 Wasserstoff, 21,40 Platin).

Bei Zusatz von verdünnter Kalilauge oder von Ammoniak zu einer Lösung des salzsauren Dibromallylamins wird die Base des letzteren in Form eines schweren Oels abgeschieden. Das mit Wasser gewaschene und im leeren Raum über Schwefelsäure getrocknete *Dibromallylamin* ergab die Zusammensetzung $(C_6H_4Br)_2HN$ (gefunden wurden in dem wiederholt dargestellten Präparat 28,93 bis 29,22 pC. Kohlenstoff und 3,34 bis 3,86 Wasserstoff; es berechnen sich 28,24 pC. Kohlenstoff und 3,53 Wasserstoff). Das Dibromallylamin läßt sich nicht ohne Zersetzung destilliren. Es löst sich nur sehr wenig in Wasser, aber leicht in Alkohol, und in Schwefel-, Salz-, Salpeter- und Essigsäure. Es schmeckt ähnlich wie das salzsaure Salz. Mit Salzsäure zusammen-

gebracht giebt es Nebel; gegen Lackmuspapier reagirt es wie ein Alkali. Es ist indessen nur eine schwache Base, unfähig, Kupfer- oder Silbersalze zu zersetzen. Es scheint keine grofse Neigung zu haben, krystallisirbare Salze zu bilden. Das schwefelsaure Salz läfst sich leicht erhalten durch Lösen der Base in verdünnter Schwefelsäure und Beseitigen des Ueberschusses der Säure mittelst kohlsauren Baryts; bei dem Abdampfen der filtrirten Lösung wird eine gummiartige, nicht zum Krystallisiren geneigte Masse erhalten. Alkoholische Lösungen von Dibromallylamin und Quecksilberchlorid geben bei der Mischung einen reichlichen weifsen Niederschlag.

Zur Bestätigung der der neuen Base beigelegten Formel war es von Wichtigkeit, nachzuweisen, dafs in ihr noch 1 Aeq. durch organische Radicale ersetzbaren Wasserstoffs enthalten ist. Es wurde in dieser Richtung folgender Versuch angestellt: 2 Grm. der Base wurden mit einem grofsen Ueberschufs von Jodäthyl gemischt in eine Glasröhre eingeschmolzen. Die Base löste sich vollständig auf. Als die Glasröhre in einem Wasserbad erhitzt wurde, schied sich ein dickes, zum Boden sinkendes Oel aus, in welchem einige Krystalle wahrnehmbar waren. Nach 20stündigem Erhitzen wurde die Glasröhre geöffnet, und das überschüssige Jodäthyl möglichst vollständig im Wasserbade abdestillirt. Der Rückstand, das jodwasserstoffsaurer Salz der äthylirten Base, wurde in warmem Wasser gelöst, in welchem es nur spärlich löslich ist, und die Lösung mit Kali versetzt. Die in Form eines schweren Oels ausgeschiedene Base, das *Aethyldibromallylamin*, ergab, mit Wasser gewaschen und im leeren Raum über Schwefelsäure

getrocknet, die Zusammensetzung $C_{16}H_{13}NBr_2 = \begin{matrix} C_6H_4Br \\ C_6H_4Br \\ C_4H_5 \end{matrix} \left. \vphantom{\begin{matrix} C_6H_4Br \\ C_6H_4Br \\ C_4H_5 \end{matrix}} \right\} N$

(gefunden wurden 34,21 pC. Kohlenstoff und 4,87 Wasser-

stoff; es berechnen sich 33,92 pC. Kohlenstoff und 4,59 Wasserstoff). Diese Base schmeckt äusserst bitter und stechend; ihr Geruch erinnert etwas an den von Muskatnüssen. Sie ist unlöslich in Wasser, löslich in Säuren. Gegen Lackmuspapier reagirt sie alkalisch; sie ist eine stärkere Base als das Dibromallylamin, und vermag Kupferoxyd aus Kupfersalzen zu fällen.

Ein Versuch, wie diese Base sich bei nochmaliger Einwirkung von Jodäthyl verhält, wurde wegen Mangels an Material nicht ausgeführt.

Um zu entscheiden, ob Dibromallylamin auch bei Einwirkung von Ammoniak auf die mit dem Dreifach-Bromallyl isomere Bromverbindung des gebromten Propylens, C_6H_5Br , Br_2 *), gebildet werde, wurde der letztere Körper ganz in derselben Weise, wie im Anfang dieses Aufsatzes angegeben, mit weingeistigem Ammoniak erhitzt. Es schied sich auch hier Bromammonium aus, jedoch, obgleich das Erhitzen länger fortgesetzt wurde, nicht in so grosser Menge, als bei Anwendung des Dreifach-Bromallyls. Als nach dem Oeffnen der Glasröhre die darin enthaltene alkoholische Flüssigkeit mit Wasser versetzt wurde, schied sich ein schweres Oel aus, dem Volum nach nahezu eben so viel betragend wie die ursprünglich angewendete Bromverbindung. Dieses Oel war in Salzsäure vollständig unlöslich; es hatte einen viel niedrigeren Siedepunkt als die Bromverbindung des gebromten Propylens, sofern es grösstentheils zwischen 107 und 120° überging; seine Zusammensetzung entsprach nahezu der empirischen Formel $C_{12}H_9Br_5 = \begin{cases} C_6H_4Br_2 \\ C_6H_5Br_3 \end{cases}$:

*) Diese Annalen CIV, 245.

	berechnet	gefunden
Kohlenstoff	14,96	14,04
Wasserstoff	1,87	1,74
Brom	83,17	83,94
	<hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/> 100,00.	

**Ueber zweifach - benzoësaures Cumol;
nach J. Tüttscheff *).**

Für das Chlorbenzol $C_{14}H_6Cl_2$ hatte H. L. Buff **) vermuthet, es möge die Chlorverbindung eines zweiatomigen Radicales $C_{14}H_6$ sein, und er hatte versucht, dieses Radical in andere Verbindungen überzuführen. In genügenderer Weise war dies Limpricht und C. Wicke ***) gelungen, welche durch die Einwirkung von Chlorbenzol auf die Lösungen von Natrium in Alkoholen Methylbenzoläther $\left. \begin{matrix} C_{14}H_6 \\ (C_2H_5)_2 \end{matrix} \right\} O_4$ und die entsprechende Aethyl- und Amylverbindung, durch die Einwirkung von Chlorbenzol auf essigsaures Silber und andere Silbersalze den essigsauren Benzoläther $\left. \begin{matrix} C_{14}H_6 \\ (C_4H_8O_2)_2 \end{matrix} \right\} O_4$ und andere zusammengesetzte Benzoläther darstellten. Auch A. Engelhardt †) hatte das Chlorbenzol in obiger Weise betrachtet, und durch Einwirkung desselben auf benzoësaures und auf essigsaures Silber den benzoësau-

*) Petersb. Acad. Bull. XVII, 125.

**) Diese Annalen C, 238.

***) Daselbst, CI, 291 und CII, 356.

†) Petersb. Acad. Bull. XVI, 49.

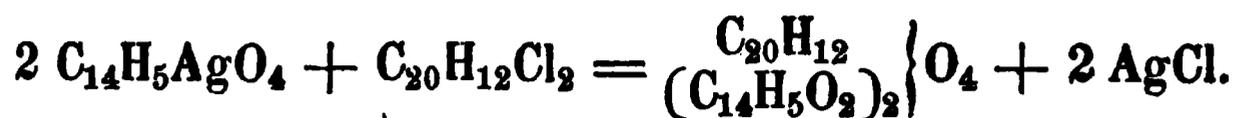
ren Benzoläther $(C_{14}H_5O_2)_2 \left\{ \begin{matrix} C_{14}H_6 \\ O_4 \end{matrix} \right.$ und den essigsauren Benzoläther dargestellt.

Tüttscheff hat nun ähnliche Verbindungen aus dem mit dem Chlorbenzol homologen Chlorcumol (früher s. g. Chlorocuminol) $C_{20}H_{12}Cl_2$ abzuleiten gesucht, und namentlich das Product der Einwirkung desselben auf benzoësaures Silber genauer untersucht. Das Chlorcumol stellte er nach Cahours' Verfahren*) durch Behandlung von Cuminol mit Phosphorsuperchlorid dar; dasselbe siedete, nicht ganz ohne Zersetzung wie das Freiwerden von Chlorwasserstoff und die Bildung eines kohligen Rückstands zeigten, bei 255° . Als 7 Grm. desselben allmähig zu 16 Grm. benzoësauren Silbers gemischt wurden, ging die Einwirkung, ohne dafs erwärmt zu werden brauchte, vor sich. Die resultirende Masse wurde mit Aether behandelt; die ätherische Lösung hinterliess bei dem Verdunsten ein braungelbes Oel, welches allmähig in eine harte krystallinische Masse überging. Durch Auspressen der letzteren zwischen Fließpapier, Behandeln des Pressrückstandes mit schwachem Ammoniak und Umkrystallisiren aus einer Mischung von Alkohol und Aether und dann aus kochendem wasserfreiem Alkohol wurden Krystalle erhalten, welche die Zusammensetzung des *zweifach-benzoësauren Cumoläthers*, $C_{48}H_{22}O_8 = (C_{14}H_5O_2)_2 \left\{ \begin{matrix} C_{20}H_{12} \\ O_4 \end{matrix} \right.$ ergaben :

	berechnet	gefunden		
Kohlenstoff	77,01	77,02	76,86	76,95
Wasserstoff	5,88	6,02	5,75	6,02
Sauerstoff	17,11	—	—	—
	<u>100,00.</u>			

Die Bildung dieser Verbindung erfolgt entsprechend der Gleichung :

*) Diese Annalen LXX, 44.



Der zweifach-benzoësaure Cumoläther krystallisirt in farblosen glänzenden nadelförmigen Krystallen, schmilzt bei 88° C. und läßt sich nicht ohne Zersetzung verflüchtigen. Bei dem Abkühlen der geschmolzenen Masse erstarrt er krystallinisch. Er ist löslich in Alkohol; aus einer concentrirten alkoholischen Lösung wird er durch Wasser ausgeschieden. In Aether, Aceton und Chloroform löst er sich leicht. Gewöhnliche Salpetersäure wirkt auf ihn, selbst bei dem Kochen, nicht ein. Schwefelsäure giebt damit bei gewöhnlicher Temperatur eine dunkelrothe, bei dem Sieden sich schwärzende Lösung. Ammoniak und concentrirte Barytlösung wirken auf ihn nicht ein. Bei der Destillation mit Aetzkali giebt er Cuminol und benzoësaures Kali.

Auf frisch niedergeschlagenes Silberoxyd wirkt das Chlorcumol ähnlich wie das Chlorbenzol ein, indem sich das entsprechende Aldehyd ausscheidet. — Bei der Einwirkung des Chlorcumols auf Natriumalkoholat und auf essigsaures Silber entstehen Verbindungen, welche dem zweifach-benzoësauren Cumoläther entsprechen.

Untersuchungen über die Salicylsäure;

von *A. S. Couper* *).

—

Die hier mitzutheilenden Untersuchungen betreffen die Einwirkung des Phosphorsuperchlorids auf das salicylsaure

*) Compt. rend. XLVI, 1107.

Methyl. Ich habe dieselben unternommen, um zur Entscheidung einer noch in verschiedenem Sinne beantworteten Frage, der über die Constitution und die Basicität der Salicylsäure, beizutragen.

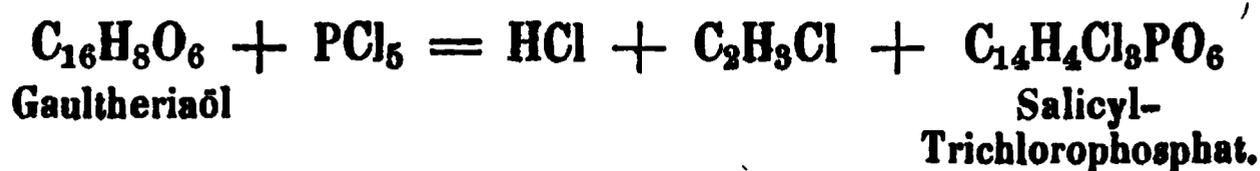
Bei dem Zusammenbringen von Gaultheriaöl und Phosphorsuperchlorid findet eine heftige Einwirkung statt. Zur Regelung derselben muß man jenes Oel in kleinen Portionen zu dem Phosphorsuperchlorid setzen, im Verhältniß von 1 Aeq. des ersteren zu 2 Aeq. des letzteren. Chlorwasserstoff und Chlormethyl entwickeln sich während der ganzen Dauer der Operation.

Das resultirende Product wird der fractionirten Destillation unterworfen. Nur eine Spur von Phosphoroxychlorid geht im Anfang über, eine ziemlich beträchtliche Menge von überschüssigem Phosphorsuperchlorid destillirt alsdann, und wenn die Temperatur auf 160° gestiegen ist, findet sich als Rückstand in dem Destillationsgefäße eine schwarze Flüssigkeit. Fährt man mit der Destillation fort, so steigt der Siedepunkt rasch auf 285°. Der größte Theil des bis dahin Rückständigen geht nun zwischen 285 und 295° in Form einer farblosen oder schwach gelb gefärbten Flüssigkeit über, welche man gesondert aufammelt. Im Destillationsgefäße bleibt eine schwarze, bei dem Erkalten festwerdende Masse.

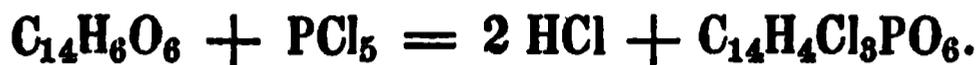
Die gegen 290° übergegangene Flüssigkeit ergab bei der Analyse die Zusammensetzung $C_{14}H_4Cl_3PO_6$:

	gefunden			berechnet
Kohlenstoff	30,86	29,40	29,90	30,65
Wasserstoff	1,38	1,59	1,51	1,46
Chlor	41,01	41,05	—	38,86
Phosphor	12,20	—	—	11,50.

Es bildet sich diese Substanz entsprechend der Gleichung :



Ich habe mich überzeugt, dass das *Salicyl-Trichlorophosphat* auch bei der Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Salicylsäure entsteht :



Zwischen diesen beiden festen Körpern findet eine weniger heftige Einwirkung statt, als zwischen dem Gaultheriaöl und dem Phosphorsuperchlorid. Es entwickelt sich Chlorwasserstoff, und nach beendeter Einwirkung ist der Rückstand derselbe, wie der aus Gaultheriaöl entstehende. Die in beiden Fällen entstehenden Producte destilliren in derselben Weise und bei derselben Temperatur, und die so erhaltenen Flüssigkeiten haben dieselbe Zusammensetzung und dieselben Eigenschaften.

Das nach dem einen oder dem andern dieser beiden Verfahren dargestellte *Salicyl-Trichlorophosphat* zersetzt sich mit kaltem Wasser in Berührung bald, und bei dem Erhitzen mit Wasser augenblicklich. Es entstehen dabei Chlorwasserstoff, Phosphorsäure und Salicylsäure :



Ich habe durch die Analyse festgestellt, dass hierbei wirklich Salicylsäure, und nicht Monochlorbenzoësäure, entsteht.

Wird das *Salicyl-Trichlorophosphat* rasch destillirt, so zersetzt es sich theilweise unter Entwicklung reichlicher Dämpfe von Chlorwasserstoff. Ueber 300° geht eine Flüssigkeit über, welche bei mehrtägigem Aufbewahren in einer geschlossenen Röhre grose Krystalle einer Verbindung absetzt, deren Zusammensetzung durch die Formel $\text{C}_{14}\text{H}_4\text{ClPO}_8$ ausgedrückt ist :

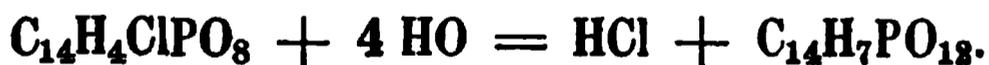
	gefunden		berechnet
Kohlenstoff	40,2	39,16	38,44
Wasserstoff	2,3	1,96	1,83
Chlor	17,07	—	16,25.

Für diese Formel spricht aufer der Analyse auch die Bildungsweise dieser Krystalle und namentlich die weiter unten angegebene Zersetzung derselben durch Wasser. Da diese Substanz, welche ich als *Salicyl-Monochlorophosphat* bezeichne, sich an der Luft durch Anziehen von Feuchtigkeit aus derselben zersetzt und auferdem sich aus einer erst bei sehr hoher Temperatur siedenden Flüssigkeit bildet, so habe ich mich nicht weiter darum bemüht, sie reiner zu erhalten, sondern mich mit den vorstehenden analytischen Resultaten begnügt.

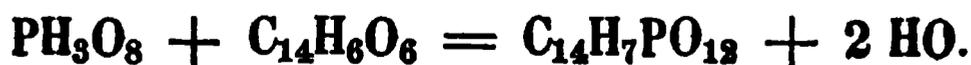
Die langsame Zersetzung, welche die so eben beschriebenen chlor- und phosphorhaltigen Substanzen durch die Einwirkung von Feuchtigkeit erleiden, bestätigt die von mir ihnen beigelegten Formeln. An der Luft ziehen diese Substanzen allmählig Wasserdampf an; das Chlor, welches sie enthalten, verbindet sich mit Wasserstoff und wird durch Sauerstoff ersetzt. Es bildet sich so eine neue Säure, die ich *Phosphosalicylsäure* nenne und welche die Zusammensetzung $C_{14}H_7PO_{12}$ hat. Die Analyse dieses Products, welches fest ist, ergab, verglichen mit den von der Formel geforderten Zahlen :

	gefunden	berechnet
Kohlenstoff	38,05	38,53
Wasserstoff	3,39	3,21
Phosphor	14,48	14,22.

Die Phosphosalicylsäure bildet sich entsprechend den Gleichungen :



Sie ist eine dreibasische Säure. Man kann sie als eine gepaarte Verbindung von Phosphorsäure und Salicylsäure betrachten :



Die hier kurz mitgetheilten Resultate meiner Unter-

suchungen stimmen nicht in allen Punkten mit denjenigen überein, welche bezüglich desselben Gegenstands von Gerhardt *), Chiozza **) und Drion ***) veröffentlicht wurden. Es scheint nach ihnen namentlich die Existenz des Salicylchlorürs von Gerhardt etwas zweifelhaft zu sein, eines Productes, welches niemals analysirt wurde. Ich muß noch bemerken, daß die Bildung dieses Productes bei der Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Salicylsäure oder Gaultheriaöl von der von Phosphoroxychlorid begleitet sein mußte; bei diesen Einwirkungen bilden sich aber nur Spuren von Phosphoroxychlorid, wie übrigens die genannten Chemiker auch angaben. Neue Untersuchungen müssen darüber entscheiden, ob die hier hervorgehobenen Verschiedenheiten in den Resultaten auf irgend einem zufälligen Umstand oder darauf beruhen, daß die verschiedenen Beobachter unter ungleichen Bedingungen arbeiteten.

*) Diese Annalen LXXXIX, 360.

**) Daselbst LXXXIII, 317.

***) Daselbst XCII, 313. Drion (Compt. rend. XLVI, 1238) bemerkt hinsichtlich der von Couper erhobenen Zweifel an der Existenz des Salicylchlorürs, daß, wenn auch diese Verbindung wegen mangelnder Flüchtigkeit nicht im reinen Zustande isolirt werden konnte, die Bildung derselben bei Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Gaultheriaöl doch dadurch mit Bestimmtheit dargethan sei, daß sich durch Destillation des Einwirkungsproductes mit Alkoholen wieder Aetherarten der Salicylsäure im reinen Zustand erhalten lassen. Bezüglich des Chlorbenzoylchlorürs, welches nach Drion eins der Zersetzungsproducte des Salicylchlorürs durch Wärme ist, bemerkt Drion jetzt noch, daß die Identität dieser Verbindung nicht nur durch die Umwandlung derselben zu Chlorbenzoësäure mittelst Wasser, sondern auch durch die Umwandlung zu Chlorbenzamid mittelst kohlsauren Ammoniaks dargethan worden war.

Ueber das Phosphormolybdän.

Das Phosphormolybdän ist so gut wie nicht bekannt. Ich habe Hrn. Rautenberg veranlaßt, zu versuchen, dasselbe nach dem nämlichen Verfahren darzustellen, das ich bei der Bereitung des krystallisirten Phosphorwolframs angewandt habe. Es wurde ein Gemenge von 10 Grm. gelber, phosphorsäurehaltiger Molybdänsäure und 20 Grm. geschmolzener kalkhaltiger Phosphorsäure in einem Kohlentiegel eine Stunde lang einem sehr heftigen Coaksfeuer ausgesetzt. Das Product war eine blasige graue metallische Masse, deren Höhlungen mit kleinen metallglänzenden Krystallen ausgekleidet waren, die sich als Phosphormolybdän erwiesen. Die ganze Masse bestand daraus, aber innig gemengt mit phosphorsaurem Kalk. Durch abwechselndes Behandeln derselben mit Salzsäure und Natronlauge wurde es rein erhalten.

Das so dargestellte Phosphormolybdän ist ein graues, krystallinisches Pulver von 6,167 spec. Gewicht. Es ist offenbar höchst schwer schmelzbar. Beim Glühen an der Luft oxydirt es sich allmähig, ohne zu verbrennen. Von concentrirter heißer Salpetersäure wird es allmähig zu Phosphorsäure und Molybdänsäure aufgelöst. Auf schmelzendem Salpeter oxydirt es sich unter Feuererscheinung. In Chlorgas gelinde erwärmt bildet es ohne Feuer Molybdän- und Phosphorchlorid. Es ist ein Leiter der Electricität. Unter Salzsäure mit Zink in Berührung entwickelt es Wasserstoffgas. Wird ein Kupfersalz zugefügt, so reducirt es auf seiner Oberfläche Kupfer.

Nach zwei übereinstimmenden Analysen besteht das Phosphormolybdän aus Mo^2P . Es wurde dazu durch Schmelzen mit einem Gemenge von kohlensaurem und salpetersaurem Natron oxydirt, die Masse in Wasser gelöst, die Lösung mit Schwefelammonium versetzt und erwärmt, und

das Schwefelmolybdän mit verdünnter Salpetersäure ausgefällt. Nachdem aller Schwefelwasserstoff abgedunstet war, wurde es auf einem getrockneten und gewogenen Filtrum abfiltrirt, gewaschen, getrocknet und gewogen. Um den beigemengten Schwefel zu entfernen und das Sulfid in Bisulfuret zu verwandeln, wurde eine abgewogene Menge davon in Wasserstoffgas erhitzt, bis sich kein Schwefel mehr verflüchtigte. Aus der vom Schwefelmolybdän abfiltrirten Flüssigkeit wurde die Phosphorsäure auf gewöhnliche Weise durch ammoniakalisches Magnesiasalz gefällt. Gefunden wurden:

			Mo ² P
Molybdän	74,1	73,7	74,8
Phosphor	24,9	—	25,2.

W.

Ueber das Stickstoffselen.

Versuche, die ich von Hrn. Espenschied habe vornehmen lassen, eine Verbindung von Stickstoff mit Selen hervorzubringen, haben gezeigt, dass eine solche wirklich existirt, und dass sie viel leichter darzustellen ist, als die entsprechende Schwefelverbindung. Sie entsteht, wenn man das Selenchlorid, SeCl_2 , unter starker Abkühlung mit trockenem Ammoniakgas sättigt. Bei gewöhnlicher Temperatur ist die Einwirkung so heftig, dass man nichts als freies Selen, Salmiak, Wasserstoff- und Stickgas erhält. Die unter Abkühlung gebildete hellbraune Substanz ist ein Gemenge von Stickstoffselen und Salmiak, die man durch Wasser leicht von einander trennen kann.

Das Stickstoffselen bildet ein hellrothes, amorphes Pulver, ausgezeichnet durch die Eigenschaft, beim gelinden Erhitzen oder durch Druck oder einen Schlag mit grosser Gewalt und

starkem Knall zu explodiren, unter Bildung eines rothen Rauchs von Selen.

Ob es Wasserstoff enthält, oder nicht, wird aus der näheren Untersuchung hervorgehen, mit der Hr. Espenschied gegenwärtig beschäftigt ist.

W.

Ueber die Aequivalentgewichte der einfachen Körper; von *J. Dumas* *).

Dumas erörtert, dafs die Glieder verschiedener Familien von Elementen in mehreren Fällen gleiche Differenzen der Aequivalentgewichte zeigen**), und dafs dasselbe bei der Vergleichung zusammengesetzter Radicale sich zeigt; er vergleicht namentlich :

Fl = 19	Cl = 35,5	Br = 80	J = 127			
N = 14	P = 31	As = 75	Sb = 122			Diff.=5
Mg = 12,25	Ca = 20	Sr = 43,75	Ba = 68,5	Pb = 103,5		
O = 8	S = 16	Se = 39,75	Te = 64,5	Os = 99,5		Diff.=4
NH ₄ = 18	NC ₂ H ₆ = 32	NC ₄ H ₈ = 46	NC ₆ H ₁₀ = 60			
C ₂ H ₃ = 15	C ₄ H ₅ = 29	C ₆ H ₇ = 43	C ₈ H ₉ = 57			Diff.=3

Er geht darüber, in wiefern die s. g. chemischen Elemente als wirklich einfache oder nur als unzerlegbare Substanzen zu betrachten seien, in ausführliche Betrachtungen ein, welche er dahin resumirt : Die Zerlegung der in den drei Naturreichen vorkommenden Körper führt zur Kenntnifs gewisser Radicale, die sich in natürliche Familien ordnen lassen; diese Familien, sowohl die der organischen (zerlegbaren) als die der unorganischen (unzerlegbaren) Radicale, zeigen unbestreitbar Analogieen; letztere Radicale sind, wenn überhaupt zerlegbar, es nicht für die jetzt zu Gebote stehenden Hilfsmittel, aber nach den Analogieen derselben mit den zerlegbaren Radicalen ist es noch eine offene Frage, ob nicht auch sie zerlegbar sind.

*) Im Auszug aus Compt. rend. XLVII, 1026.

**) Vgl. diese Annalen CVIII, 326.

ANNALEN
DER
C H E M I E
UND
PHARMACIE.

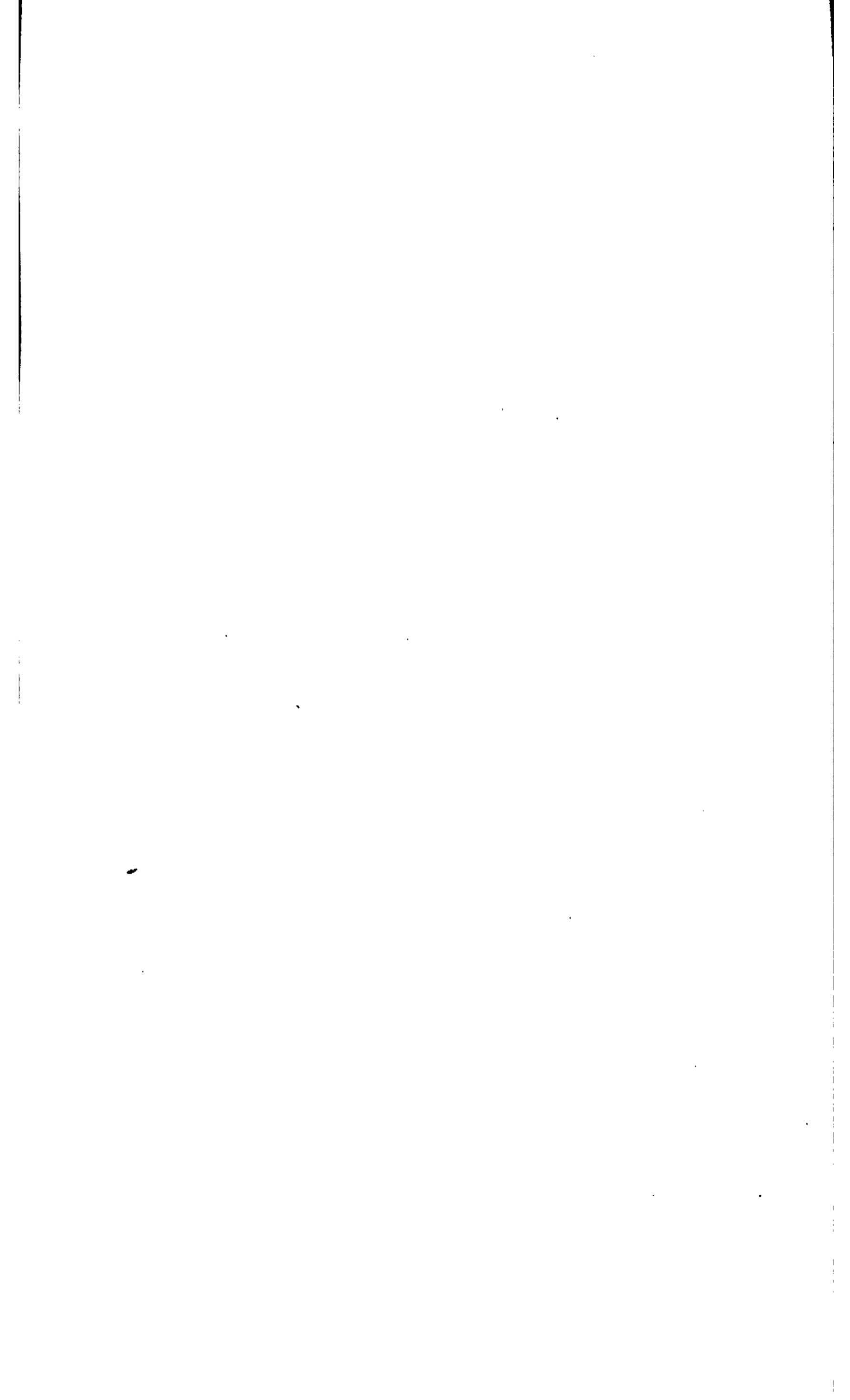
HERAUSGEGEBEN
VON
FRIEDRICH WÖHLER, JUSTUS LIEBIG
UND **HERMANN KOPP.**

BAND CX.

(MIT EINER FIGURENTAFEL.)

LEIPZIG UND HEIDELBERG.
C. F. WINTER'SCHE VERLAGSHANDLUNG.

1859.



ANNALEN
DER
CHEMIE
UND
PHARMACIE.

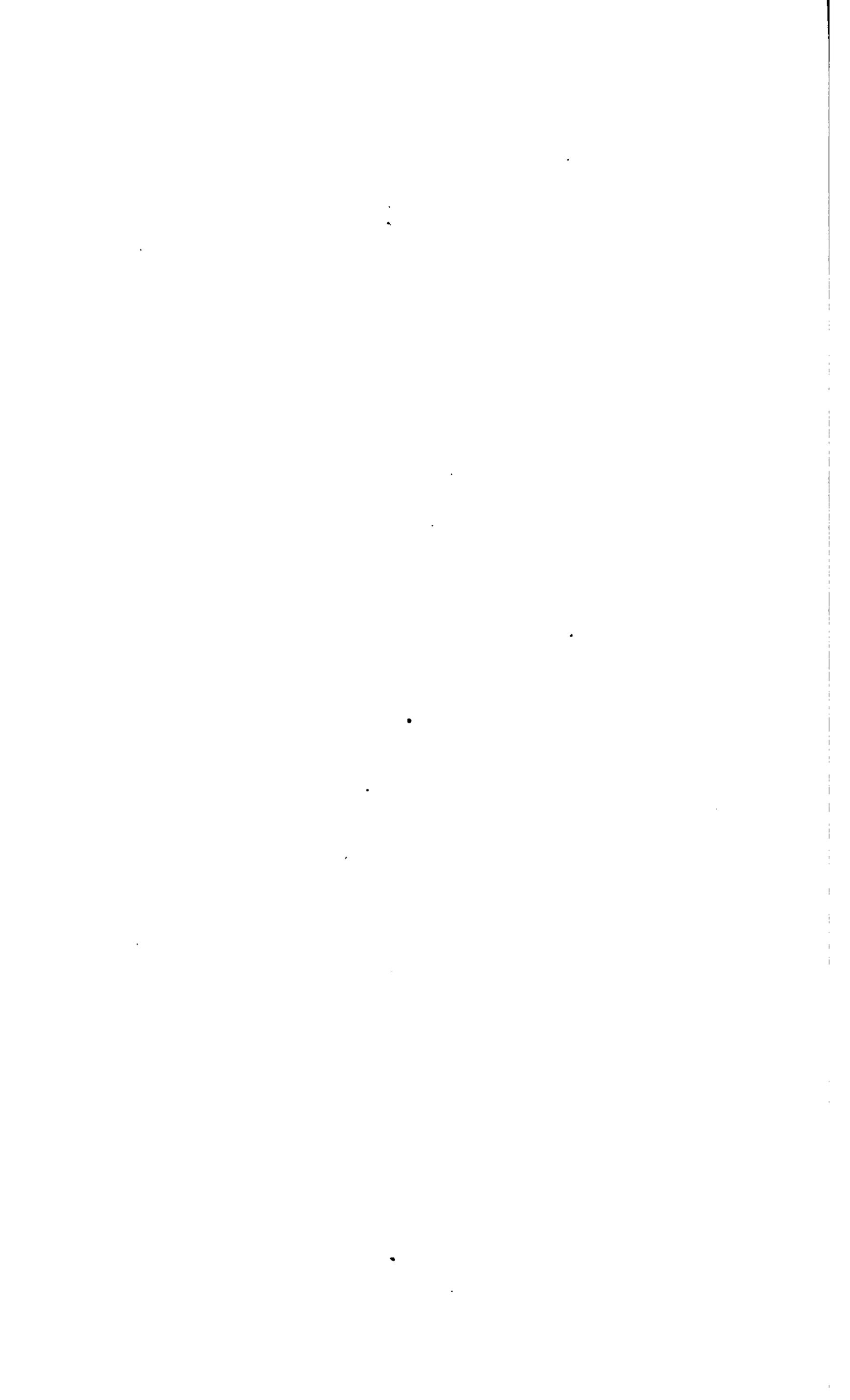
HERAUSGEGEBEN
VON
FRIEDRICH WÖHLER, JUSTUS LIEBIG
UND **HERMANN KOPP.**

NEUE REIHE. BAND XXXIV.

(MIT EINER FIGURENTAFEL.)

LEIPZIG UND HEIDELBERG.
O. F. WINTER'SCHE VERLAGSHANDLUNG.

1859.



Inhaltsanzeige des CX. Bandes.

Erstes Heft.

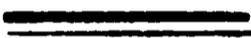
	Seite
Ueber das specifische Gewicht und die Ausdehnung einiger condensirten Gase; von E. Andr�eff	1
Untersuchungen aus dem academischen Laboratorium in Göttingen; Abtheilung des Prof. H. Limpricht :	
23. Ueber einige Producte der trockenen Destillation essigsaurer Salze; von Dr. R. Fittig	17
24. Ueber einige Metamorphosen des Acetons der Essigsäure; von Demselben	23
Ueber eine neue chemische Theorie; von A. S. Couper	46
Bemerkungen über A. S. Couper's neue chemische Theorie; von Alexander Butlerow in Kasan	51
Tabellen über specifische Gewichte von Salzlösungen; von Dr. Hugo Schiff in Bern	67
Ueber die Einwirkung des Ammoniaks auf Chlorbenzol; nach A. Engelhardt	77
Ueber die Constitution des Hydrobenzamid und des Amarins; von A. Borodine	78
Ueber die Einwirkung des Ozons auf organische Verbindungen; von E. v. Gorup-Besanez	86
Ueber Natriumäthyl und Kaliumäthyl; von E. Frankland	107
Ueber die Einwirkung des Kohlenoxydgases auf Natriumalkoholat $\left. \begin{array}{l} \text{C}_4\text{H}_5 \\ \text{Na} \end{array} \right\} \text{O}_2$; von J. A. Wanklyn	111

	Seite
Ueber die Einwirkung des Broms auf Essigsäure; von W. H. Perkin und B. F. Duppa	115
Ueber einen neuen Zahnkitt; von G. Feichtinger in München	118
Ueber die Bestandtheile des Meteorsteines von Kakova im Temeser Banate; von F. Wöhler	121
Ueber das Aethylenoxyd; von A. Wurtz	125

Z w e i t e s H e f t .

Neue flüchtige Säure der Vogelbeeren; von A. W. Hofmann	129
Ueber das Stickstoffniob; von H. Rose	140
Zur Geschichte der Homologie und über die physikalischen Eigenschaften homologer Substanzen; von J. Schiel	141
Ueber die Producte der Einwirkung der Salpetersäure auf die Phensäure; nach J. Fritzsche	150
Ueber die Constitution des Solanins; von Dr. Otto Gmelin	167
Allgemein anwendbare volumetrische Bestimmungsmethode des Quecksilbers; von Dr. C. W. Hempel	176
Ueber die Bestandtheile des Meteorits von Montrejean in Frankreich; von E. P. Harris	181
Ueber indirecte Analysen aus volumetrischen Daten; von Ludwig Kieffer in Gottmadingen	185
Untersuchungen aus dem academischen Laboratorium in Göttingen; Abtheilung des Prof. H. Limpricht :	
25. Beiträge zur Kenntniss der Chinongruppe; von O. Hesse	194
26. Notiz über Cyanquecksilberacetonitril; von Demselben	202
Einfluss der Temperaturerhöhung auf die Intensität der Farbe von Lösungen; von Dr. Hugo Schiff in Bern	203
Ueber die Chloride des Schwefels und deren Derivate; von L. Carius	209
Untersuchungen über die Chromsalze; von E. Fremy	226
Ueber die Trennung kleiner Kalkermengen von Magnesia und das Atomgewicht der Magnesia; von Th. Scheerer	236
Analysen natürlich vorkommender Wasser und von Erde aus Palästina; von Dr. F. A. Genth	240

	Seite
Ueber die önantholschweflige Säure; nach D. Mendelejef . . .	241
Vermischte chemische Notizen; von J. Schlofsberger :	
1. Die Galle des Känguruh	244
2. Das Fibroïn der Spinnenfäden (Sericin)	245
3. Ueber die structurlose Holzfasern	246
4. Kleesäure aus Alkohol durch Platinchlorid	247
Ueber die directe Bildung des Stickstoffsiliciums; von H. Sainte- Claire Deville und F. Wöhler	248
Ueber das sogenannte »thierische Amyloid (Substanz der corpuscula amylacea); von Prof. Dr. C. Schmidt in Dorpat	250
Ueber eine neue Bildungsweise der Alkoholbasen; von E. Jun- cadella	254
Ueber die Einwirkung der Jod-Aetherarten auf Schwefelcyan- Verbindungen; nach Schlagdenhauffen	266



D r i t t e s H e f t .



Ueber die Electrolyse höherer Verbindungsstufen; von H. Buff . . .	257
Ueber eine neue Zersetzungsweise der Trinitrophenylsäure; von Heinrich Hlasiwetz	289
Ueber das sogenannte Cyanoforn; von Dr. C. Nachbaur	303
Ueber die Einwirkung des Wasserstoffs unter verschiedenem Druck auf einige Metalllösungen; von N. Beketoff	312
Ueber die Oxydation des Glycols und einige Salze der Glyoxyl- säure; von Heinrich Debus	316
Untersuchungen aus dem academischen Laboratorium in Göttingen; Abtheilung des Prof. H. Limpricht :	
27. Beiträge zur Kenntniss der Chinongruppe; von O. Hesse	333
Neues Verfahren zur Darstellung der Unterchlorsäure; nach F. C. Calvert und E. Davies	344
Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium in Gießen :	
I. Ueber Chinasäure; von Aug. Clemm aus Gießen	345
II. Ueber die Zusammensetzung des Athamantins; von Dr. A. Geyger	359

	Seite
Ueber ein dem Amphibol ähnliches Mineral von Waldheim in Sachsen; von Dr. A. Knop	363
Ueber Camphenverbindungen; nach M. Berthelot	367
Ueber die Bestandtheile des Meteorsteines vom Capland; von Fr. Wöhler	369
Ueber einige Reductionserscheinungen; von N. Beketoff	374



ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

CX. Bandes erstes Heft.

Ueber das specifische Gewicht und die Ausdehnung
einiger condensirten Gase;

von *E. Andréeff*.

Bei Untersuchungen über Aequivalentvolumina chemischer Verbindungen bietet sich die Nothwendigkeit dar, die specifischen Gewichte für Temperaturen zu bestimmen, bei welchen die Dampfspannungen der zu untersuchenden Körper gleich sind.

Da eine directe Ausführung dieser Bestimmung oft unmöglich ist, so sieht man sich genöthigt, das Gesetz der Ausdehnung zu ermitteln, um mit Hülfe desselben das bei irgend welcher Temperatur gefundene specifische Gewicht auf die nöthige Temperatur zurückführen zu können.

Solche Untersuchungen, deren eine große Anzahl mit großer Genauigkeit von Kopp, Pierre u. A. ausgeführt sind, haben zu so wichtigen Resultaten geführt, daß es mir nicht uninteressant schien, einige Bestimmungen mit condensirten einfacher zusammengesetzten Gasen vorzunehmen, und namentlich zu untersuchen, ob Körper, welche einen sehr niedrigen Siedepunkt haben, eine so große Ausdehnung im flüssigen Zustande besitzen, wie es Thilorier für die flüssige Kohlensäure angegeben hat, und ob das condensirte

Ammoniakgas bei seiner Auflösung im Wasser wirklich keine Zusammenziehung erleidet, wie man es wiederholt angenommen hat.

Aus diesen Gründen habe ich schon im Anfange des Jahres 1857 eine Reihe von Messungen ausgeführt, deren Resultate ich erst jetzt zu publiciren im Stande bin. Ich ergreife hier die Gelegenheit, meinen warmen Dank Herrn Professor Bunsen auszusprechen, in dessen Laboratorium ich arbeitete und welcher mir stets mit hilfreicher Hand beistand.

Zuerst will ich einige Worte über die von mir befolgte Methode sagen, indem sie von der für solche Untersuchungen allgemein angenommenen ziemlich abweicht.

Die Ausdehnung solcher Flüssigkeiten, welche keinen sehr tiefliegenden Siedepunkt haben, pflegt man gewöhnlich dadurch zu bestimmen, dafs man mit ihnen Thermometer füllt und an diesen die Ausdehnung direct beobachtet. Bei condensirten Gasen, deren Siedepunkt sehr tief liegt und deren Spannkraft bei den gewöhnlichen Temperaturen sehr groß ist, läfst sich diese Methode nicht mit gleicher Sicherheit anwenden.

Zunächst würde die in solchen Thermometern wechselnde, viele Atmosphärendrucke betragende Pressung den Rauminhalt der Kugel bedeutend verändern müssen. Ich habe es daher vorgezogen, statt Thermometer mit Kugel, sehr dickwandige Röhren ohne alle daran geblasene Erweiterungen anzuwenden. Obwohl bei solchen Röhren immer noch eine Vergrößerung des inneren Volumens unvermeidlich ist, so habe ich doch auf eine Correction dieser Ausdehnung verzichten müssen, weil dieselbe zugleich eine unbekante Function der Zeit ist; es blieb mir daher nichts übrig, als den durch diese Ausdehnung bewirkten Fehler durch Anwendung möglichst dicker Glaswände und eines geringen Lumens der

die condensirten Gase enthaltenden Röhren so klein als möglich zu machen.

Um die Grösse dieses Fehlers annähernd zu schätzen, habe ich die Ausdehnung der schwefligen Säure durch zwei Versuche bestimmt, bei deren einem ein grosses Thermometer, und bei deren anderem ein dickwandiges Rohr ohne Erweiterung benutzt wurde, das von einem, zum Theil mit schwefliger Säure gefüllten, zugeschmolzenen weiteren Glasrohre umschlossen war. Das Thermometerrohr, in welchem also ein einseitiger Druck von innen nach aussen herrschte, hatte folgende Dimensionen : Durchmesser der länglichen Kugel 2,75 und 3 Centimeter; Wanddicke derselben an der feinsten Stelle 0,75 Millimeter; Länge des cylindrischen Rohres 25 Centimeter; innerer Durchmesser desselben 8,75 Millimeter; Wanddicke desselben 1,2 Millimeter.

Das andere Rohr, dessen innerer Druck durch einen gleichen äusseren aufgehoben wurde, hatte eine Länge von 30 Centimeter, einen inneren Durchmesser von 6 Millimeter und eine Wandstärke von 1,3 Millimeter.

Dieses letzte Rohr war bis zu $\frac{3}{4}$ seiner Länge (bei $+15^{\circ}$) mit flüssiger schwefliger Säure angefüllt; im ersteren verhielt sich der Rauminhalt der Kugel zu dem des gefüllten Theiles der cylindrischen Röhre bei dem höchsten beobachteten Stande der Flüssigkeit wie 10 zu 4,7.

Die an diesen zwei Röhren beobachteten, mittelst Interpolationsformeln berechneten specifischen Gewichte hatten folgende Werthe :

Temp. °C.	Röhre mit doppeltem Drucke	Kugelhöhre mit einseitigem Drucke	Differenz
— 10	1,4610	1,4609	+ 0,0001
— 5	1,4471	1,4478	— 0,0007
0	1,4333	1,4346	— 0,0013
5	1,4195	1,4212	— 0,0017
10	1,4056	1,4077	— 0,0021
15	1,3917	1,3939	— 0,0022
20	1,3778	1,3801	— 0,0023
25	1,3639	1,3661	— 0,0022

Man sieht, dass der Druck in solchen Kugelhöhren einen sehr merklichen Einfluss ausübt; wie gering aber dieser Einfluss bei dickwandigen Röhren ohne Kugel ist, ergibt sich aus folgenden mit ein und derselben Röhre angestellten Beobachtungen, wo bei einer der Druck nur von innen wirkte, das andere Mal aber derselbe durch das oben angegebene Verfahren aufgehoben war. Ich theile hier die an der Röhre abgelesenen Theilstriche mit, welche den Stand der Flüssigkeit bezeichnen, wobei die direct beobachteten Zahlen mit einem * bezeichnet sind :

Temp. °C.	Röhre mit einseitigem Drucke	Röhre mit aufgehobenem Drucke	Diff.	Temp. °C.	Röhre mit einseitigem Drucke	Röhre mit aufgehobenem Drucke	Diff.
— 2	74,4*	74,4*	0	15,0	80,9	80,9*	0
— 1,5	74,6	74,5*	+ 0,10	15,2	81,0*	81,0	0
— 0,1	75,2*	75,06	+ 0,14	18	82,1*	82,2*	— 0,10
0	75,25	75,1*	+ 0,15	18,5	82,3	82,3*	0
0,1	75,3*	75,14	+ 0,16	19,0	82,5*	82,53	— 0,03
3,1	76,4*	76,2*	+ 0,20	22,0	83,8*	83,9*	— 0,10
3,4	76,5*	76,32	+ 0,18	23,3	84,32	84,3*	+ 0,02
8,2	78,4*	78,2*	+ 0,20	23,5	84,4*	84,36	+ 0,04
14,7	80,7*	80,8	— 0,10				

Man sieht aus den regellosen Differenzen der letzten Spalte, dass die Ausdehnung der Röhre durch den einseitigen inneren Druck nicht bemerkbar hervortritt. Sind nun auch die bei den späteren Versuchen wirkenden Druckkräfte 6 bis 8 Mal grösser, als bei diesen, so wird man doch nach diesen

Resultaten annehmen dürfen, daß die dadurch herbeigeführten Fehler die Genauigkeit nicht bedeutend beeinträchtigen konnten. Die Ausdehnung der Röhren durch den inneren Druck ist außerdem der Art, daß die ohne Berücksichtigung derselben gefundene Ausdehnung immer zu *klein* ausfällt.

Um den aus der elastischen Nachwirkung entspringenden Fehler möglichst zu beseitigen, wurden die Röhren (mit Kohlensäure und Stickstoffoxydul, die ich fertig von H. Natterer in Wien erhalten habe) nach Beendigung aller Ablesungen geöffnet und sofort calibrirt.

Eine andere Schwierigkeit bietet sich dadurch dar, daß man aus dem veränderlichen Stande der Flüssigkeit in der Röhre unmittelbar keinen sicheren Schluss auf deren Ausdehnung machen kann, weil ihre Masse, je nach der verschiedenen Beobachtungstemperatur, in Folge der Dampfbildung und Condensation, stets variirt.

Um diesen sehr erheblichen Fehler zu beseitigen, habe ich folgende Methode der Beobachtung eingeschlagen :

Das in eine Kältemischung getauchte, getheilte, calibrirte und gewogene Rohr (von ungefähr 20 bis 30 Centimeter Länge, $3\frac{1}{2}$ bis 7 Millimeter innerer Weite und von 1,3 bis 1,5 Millimeter dicken Wänden) wurde mit dem condensirten Gase gefüllt und dann an einer zu diesem Zwecke verengten Stelle so zugeschmolzen, daß der innere calibrirte Raum nicht merklich verändert werden konnte. Eine abermalige Wägung der zugeschmolzenen Röhre sammt dem abgeschmolzenen Theile gab das Gewicht des flüssigen und gasförmigen Inhaltes derselben.

Um nun zunächst das Gewicht G des an der Theilung, mit Berücksichtigung der Glasausdehnung, gemessenen Flüssigkeitsvolumens V zu erhalten, wurde das Gewicht G' des über der Flüssigkeit befindlichen Gasvolumens V' aus dem specifischen Gewichte s des Gases, der Temperatur der Beobach-

lung t und aus der dieser Temperatur entsprechenden Dampftension T und Ausdehnung des Gases $(1 + \alpha t)$ berechnet, und das so gefundene Gewicht des Gases G' vom Gewichte G'' des Gesamtinhaltes der Röhre abgezogen.

Das Gewicht des Gases über der Flüssigkeit ist dann :

$$1) \quad G' = \frac{V'}{1 + \alpha t} \cdot \frac{T}{0,76} \cdot \frac{s}{773}$$

Weiter ist das specifische Gewicht der Flüssigkeit, S , gegeben durch

$$2) \quad S = \frac{G}{V}$$

Was die Calibrirung anbetrifft, so wurde sie nicht mit Quecksilber, sondern mit Wasser ausgeführt, um den Fehler des Meniscus bei den Ablesungen genauer berücksichtigen zu können. Dieselbe wurde durch Wägung bewerkstelligt, und das Wasser in die Röhre mittelst eines Trichters mit langem Stiele so eingefüllt, dass die Wände oberhalb des Wasserniveaus nicht mit Flüssigkeit benetzt waren; dabei wurde der tiefste Theil des concaven Meniscus mittelst eines Fernrohrs, wie auch bei den Versuchen selbst, abgelesen, um die Parallaxe zu vermeiden. Unter Beobachtung dieser Vorsichtsmafsregeln konnte man solche Ablesungen bis auf 0,1 Theilstrich genau ausführen.

Um das Gewicht des über der Flüssigkeit in der Röhre befindlichen Gases nach Formel 1) berechnen zu können, mussten zuerst die den Beobachtungstemperaturen entsprechenden Tensionen bestimmt werden.

In Ermangelung eines sicheren Gesetzes, mittelst dessen man diese Tension berechnen, oder wenigstens die von verschiedenen Experimentatoren gegebenen Zahlen revidiren konnte, blieb nichts übrig, als aus dem in dieser Hinsicht vorhandenen experimentellen Materiale die wahrscheinlichsten Werthe zu suchen.

Für *schweflige Säure* und *Ammoniak* habe ich die Zahlen von Bunsen (Pogg. Annalen XLVI, 97 ff.) angenommen; in Atmosphären ausgedrückt lassen sie sich durch folgende Interpolationsformeln:

$$\frac{T}{0,76} = 1,9392 + 0,10501 t + 0,001551 t^2 \text{ für } \text{SO}_2, \text{ und}$$

$$\frac{T}{0,76} = 4,75 + 0,16654 t + 0,001662 t^2 \text{ für } \text{NH}_3$$

berechnen.

Abweichend von den Angaben über den Kochpunkt der schwefligen Säure von Bunsen ($-10^{\circ},5$ bei 0,744 M. auf 0° reducirtem Barometerstande) und von Faraday (-10° bei 0,76 M.) ist die von Pierre (-8° bei 0,759 M.); ich selbst fand den Kochpunkt in zwei Versuchen

bei $-9,9^{\circ}$ C. bei 0,754 M. und

bei $-10,3^{\circ}$ C. bei 0,741 M.,

was mit der Angabe von Bunsen übereinstimmt.

Den Kochpunkt der *Kohlensäure* hat Regnault bei $-78,16^{\circ}$ C. bestimmt (nach Faraday ist die Tension bei $-79,45^{\circ}$ gleich 1,14 Atm.); die Tension bei 0° ist gleich 37 Atmosphären (nach Thilorier, Mitchel, Niemann und Faraday [1823 und 1845]) und bei $+30^{\circ}$ C. = 73 Atm. (nach Thilorier und Mitchel); diese Angaben (1 Atm. bei $-78,16^{\circ}$, 37 Atm. bei 0° und 73 Atm. bei $+30^{\circ}$) führen auf folgende Interpolationsformel:

$$\frac{T}{0,76} = 37,03 + 0,99362 t + 0,0068114 t^2.$$

Für *Stickstoffoxydul* habe ich den Kochpunkt, nach Regnault, bei $-87,9^{\circ}$ angenommen (Faraday bestimmte ihn zu -87° C.), und für andere Temperaturen nach den letzten Angaben von Faraday (Phil. Trans. 1845, p. 172):

bei -62° C.	3,11	Atm.
„ -40°	8,71	„
„ -18°	19,34	„
„ -4°	28,90	„
„ $+1,5^{\circ}$	33,40	„

Obgleich ich für meine Versuche Angaben von höherer Temperatur bedurfte, so habe ich es doch nicht gewagt, die beiden früheren Angaben (bei 0° 44 Atm. und bei + 7,2° 51 Atm.) von Davy und Faraday (1823) zu benutzen, da sie sich wahrscheinlich auf eine unreine Substanz beziehen (Phil. Trans. 1845, p. 171). Nach den obigen Zahlen berechnet sich folgende Interpolationsformel :

$$\frac{T}{0,76} = 31,96 + 0,7687 t + 0,0047717 t^2.$$

Was die specifischen Gewichte und die Ausdehnungscoëfficienten der untersuchten condensirten Gase im gasförmigen Zustande anbetrifft, so habe ich folgende Werthe angenommen :

	Spec. Gew.	Ausdehnungs- Coëff. für 1° C.
Schweflige Säure	2,2186	0,00385
Ammoniak	0,5893	0,00371
Kohlensäure	1,5252	0,00369
Stickstoffoxydul	1,5252	0,00368.

Die Beobachtungen selbst wurden auf die Weise angestellt, daß die mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllte Röhre, nebst dem Thermometer, an eine Messingplatte mit zwei, den beiden Röhren entsprechenden Ausschnitten befestigt wurde und vertical in einen weiten Glascylinder tauchte, welcher mit warmem Wasser oder mit abgekühltem Weingeist gefüllt war; die umschließende Flüssigkeit wurde mittelst eines Rührers stark umgerührt. Das angewandte Thermometer wurde mit einem, sehr genau nach Bessel's Methode calibrirten Thermometer von Hrn. Prof. Bunsen verglichen; diese Vergleichung konnte aber nicht weiter, als bis — 12° ausgedehnt werden.

Die Menge der angewandten Substanz betrug bei der schwefligen Säure 9,8450 Grm., beim Ammoniak 4,1827; bei der Kohlensäure 2,5021 Grm. und bei dem Stickstoffoxydul

2,0658 Grm. Die Flüssigkeitssäule stieg bei den Beobachtungen :

Bei SO² von — 9^o,9 C. bis + 38^o,7 um 20,2 MM.
 „ NH³ „ — 11^o,4 „ „ + 19^o,0 „ 7,4 „
 „ CO² „ — 10^o,8 „ „ + 25^o,4 „ 44,96 „
 „ NO „ — 6^o,6 „ „ + 19^o,0 „ 29,31 „

Nach diesen Vorbemerkungen über die Art der Untersuchung kann ich zu den erlangten Resultaten übergehen.

Die *scheinbaren* specifischen Gewichte (bei welchen auf die Ausdehnung des Glases noch keine Rücksicht genommen war), bezogen auf Wasser bei 0^o C. = 1, sind bei den vier untersuchten Flüssigkeiten folgende :

Schweflige Säure.

Temp. °C.	Spec. Gewicht		Differenz	Temp. °C.	Spec. Gewicht		Differenz
	beobachtet	berechnet			beobachtet	berechnet	
— 9,90	1,4609	1,4607	+ 0,0002	20,63	1,3769	1,3761	+ 0,0008
— 2,08	1,4384	1,4391	— 0,0007	23,91	1,3673	1,3669	+ 0,0004
+ 0,25	1,4318	1,4326	— 0,0008	26,90	1,3587	1,3586	+ 0,0001
2,80	1,4253	1,4255	— 0,0002	29,57	1,3513	1,3512	+ 0,0001
4,51	1,4205	1,4208	— 0,0003	32,96	1,3415	1,3417	— 0,0002
8,27	1,4102	1,4103	— 0,0001	35,29	1,3350	1,3352	— 0,0002
11,50	1,4017	1,4014	+ 0,0003	38,65	1,3258	1,3259	— 0,0001
16,43	1,3887	1,3877	+ 0,0010				

Für die Berechnung diene die Interpolationsformel :

$$S = 1,433298 - 0,00276894 t - 0,00000027086 t^2.$$

Ammoniak.

Temp. °C.	Spec. Gewicht		Differenz	Temp. °C.	Spec. Gewicht		Differenz
	beobachtet	berechnet			beobachtet	berechnet	
— 10,73	0,6502	0,6497	+ 0,0005	5,44	0,6288	0,6291	— 0,0003
— 8,92	0,6479	0,6475	+ 0,0040	7,65	0,6257	0,6251	+ 0,0006
— 6,55	0,6439	0,6445	— 0,0006	10,40	0,6228	0,6224	+ 0,0004
— 4,19	0,6413	0,6416	— 0,0003	12,60	0,6197	0,6196	+ 0,0001
— 1,43	0,6381	0,6381	0,0000	14,36	0,6171	0,6170	+ 0,0001
+ 1,11	0,6347	0,6348	— 0,0001	16,54	0,6134	0,6138	— 0,0004
4,21	0,6312	0,6307	+ 0,0005				

Für die Berechnung diene folgende Interpolationsformel :

$$S = 0,63622 - 0,0012919 t - 0,0000034567 t^2.$$

Kohlensäure.

Temp. °C.	Spec. Gewicht		Differenz	Temp. °C.	Spec. Gewicht		Differenz
	beobachtet	berechnet			beobachtet	berechnet	
-10,82	0,9985	0,9989	- 0,0004	10,08	0,8938	0,8939	- 0,0001
- 7,10	0,9823	0,9817	+ 0,0006	12,57	0,8802	0,8794	+ 0,0008
- 5,02	0,9712	0,9708	+ 0,0004	14,79	0,8657	0,8652	+ 0,0005
- 2,79	0,9606	0,9602	+ 0,0004	16,91	0,8510	0,8503	+ 0,0007
- 0,84	0,9509	0,9510	- 0,0001	18,79	0,8385	0,8364	+ 0,0021
+ 1,75	0,9383	0,9385	- 0,0002	20,85	0,8209	0,8201	+ 0,0008
4,22	0,9265	0,9262	+ 0,0003	23,12	0,7990	0,8007	- 0,0017
6,14	0,9163	0,9162	+ 0,0001	25,38	0,7790	0,7801	- 0,0011
7,90	0,9068	0,9067	+ 0,0001				

Zur Berechnung diene die Interpolationsformel :

$$S = 0,94695 - 0,0048041 t - 0,000020936 t^2 - 0,0000019409 t^3.$$

Stickstoffoxydul.

Temp. °C.	Spec. Gewicht		Differenz	Temp. °C.	Spec. Gewicht		Differenz
	beobachtet	berechnet			beobachtet	berechnet	
- 6,56	0,9646	0,9643	+ 0,0003	7,00	0,9083	0,9096	- 0,0013
- 4,99	0,9566	0,9572	- 0,0006	8,56	0,9031	0,9029	+ 0,0002
- 1,25	0,9425	0,9417	+ 0,0008	10,82	0,8945	0,8927	+ 0,0018
- 0,05	0,9374	0,9371	+ 0,0003	12,88	0,8835	0,8823	+ 0,0012
+ 1,94	0,9299	0,9294	+ 0,0005	15,04	0,8704	0,8703	+ 0,0001
3,15	0,9248	0,9248	0,0000	17,10	0,8570	0,8575	- 0,0005
5,26	0,9168	0,9166	+ 0,0002	19,03	0,8442	0,8441	+ 0,0001

Die Zahlen der dritten Spalte wurden berechnet nach der Interpolationsformel :

$$S = 0,936864 - 0,0088647 t + 0,000022647 t^2 - 0,0000039850 t^3.$$

Folgende Tabelle giebt die spec. Gewichte der vier untersuchten Flüssigkeiten, für Temperaturunterschiede von 5 zu 5 Grad, wobei auf die Glasausdehnung Rücksicht genommen ist, und auf Wasser bei 4° C. bezogen.

Temp. °C.	SO ²	NH ³	CO ²	NO
— 10	1,4616	0,6492	0,9952	—
— 5	1,4476	0,6429	0,9710	0,9576
0	1,4336	0,6364	0,9471	0,9370
+ 5	1,4195	0,6298	0,9222	0,9177
10	1,4055	0,6281	0,8948	0,8964
15	1,3914	0,6160	0,8635	0,8704
20	1,3774	0,6089	0,8267	0,8365
25	1,3633	—	0,7831	—
30	1,3492	—	—	—
35	1,3351	—	—	—
40	1,3210	—	—	—

Die folgende Tabelle enthält die Ausdehnung eines Volumens Flüssigkeit bei 0° zwischen den Beobachtungsgrenzen, verglichen mit der Ausdehnung der Luft :

Temp. °C.	SO ²	NH ³	Luft	NO	CO ²
— 10	0,9808	0,9805	0,9634	—	0,9517
— 5	0,9903	0,9900	0,9817	0,9786	0,9754
0	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
+ 5	1,0099	1,0105	1,0183	1,0211	1,0270
10	1,0200	1,0215	1,0366	1,0453	1,0585
15	1,0303	1,0330	1,0549	1,0766	1,0969
20	1,0408	1,0450	1,0732	1,1202	1,1457
25	1,0516	—	1,0915	—	1,2095
30	1,0625	—	1,1098	—	—
35	1,0738	—	1,1281	—	—
40	1,0853	—	1,1464	—	—

Die graphische Darstellung Fig. 1 auf Tafel I, worauf die Temperaturen als Abscissen und die Volumina als Ordinaten aufgetragen sind, versinnlicht die Ausdehnung dieser Flüssigkeiten.

Folgendes sind die Ausdehnungscoefficienten der untersuchten Flüssigkeiten für Temperaturunterschiede von 5 Grad, und bezogen auf das Volumen bei 0° = 1.

Temp. °C.	SO ²	NH ³	CO ²	NO
— 10— 5	0,00190	0,00190	0,00475	—
— 5— 0	0,00194	0,00200	0,00492	0,00428
0— + 5	0,00198	0,00210	0,00540	0,00422
5— 10	0,00202	0,00220	0,00629	0,00484
10— 15	0,00206	0,00230	0,00769	0,00656
15— 20	0,00210	0,00240	0,00975	0,00872
20— 25	0,00215	—	0,01277	—
25— 30	0,00220	—	—	—
30— 35	0,00225	—	—	—
35— 40	0,00230	—	—	—

Die oben angeführten Zahlen weichen nicht unerheblich von anderen Angaben ab.

So giebt Faraday das spec. Gewicht der schwefligen Säure zu 1,42, ohne Temperaturangabe; diese Zahl entspricht nach obiger Tabelle einer Temperatur von + 4^o,5. Wahrscheinlich hat aber Faraday die Bestimmung bei mittlerer Temperatur gemacht, und sie würde dann zu *grofs* sein, was seinen Grund in der von ihm befolgten Methode haben dürfte, welche er selbst nur als eine annähernde betrachtet (Phil. Trans. 1823, p. 191), und welche darin bestand, dafs er mehrere Glaskügelchen von bekanntem spec. Gewichte in die mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllte und geschlossene Röhre brachte und das spec. Gewicht nach dem Untersinken oder Schwimmen der einzelnen Kügelchen bestimmte. Da aber die Kügelchen durch den in der Röhre herrschenden Druck zusammengedrückt wurden, so müßten auch seine Bestimmungen zu *grofs* ausfallen.

Der Bestimmung von Bussy — 1,45 — (Ann. de chim. et de phys. XIII, 26, 63) fehlt auch die Temperaturangabe.

Die Ausdehnung der schwefligen Säure wurde von Pierre und neulich von Henriion (Compt. rend. 1858, 1. sem., p. 1235) bestimmt. Die Versuche von Pierre gelten für Temperaturen unter dem Siedepunkte und können daher

wegen nicht gut mit den meinigen verglichen werden; nach der obigen Interpolationsformel würde das bei -10° C. = 1 gesetzte Flüssigkeitsvolumen sich bei -15° C. auf 0,99064 zusammenziehen; nach Pierre ist aber die Zusammenziehung kleiner (1 Vol. bei -8° C. giebt 0,99646 Vol. bei -13° C.); es ist auch sehr natürlich, daß die schweflige Säure bei niedrigeren Temperaturen sich weniger ausdehnt, als meine für diese Temperatur nicht mehr brauchbare Interpolationsformel angiebt.

Nach H. Drion ist der Ausdehnungscoefficient der Säure zwischen 0° und $+18^{\circ}$ = 0,00193, das Vol. bei 0° = 1 gesetzt. Nach meinen Versuchen ist der Ausdehnungscoefficient zwischen 0° und $+20^{\circ}$ = 0,00204 des Volumens bei 0° , also größer. Die Bestimmung von H. Drion ist wahrscheinlich dadurch zu niedrig, daß er keine genügende Mittel angewandt hat, um die Erweiterung des Gefäßes und den Verlust der flüssigen Säure durch Verdampfung zu vermeiden.

Das spec. Gewicht des flüssigen Ammoniaks hat Faraday zweimal bestimmt, einmal nach der oben angeführten Methode, wobei er dasselbe bei $+10^{\circ}$ C. zu 0,76 fand; diese Angabe, welche aus 1823 herrührt, dient als Stütze für die Behauptung, daß das flüssige Ammoniak, indem es sich im Wasser auflöst, keine Zusammenziehung erleidet. Später (1845) fand er für dasselbe spec. Gewicht bei $+15^{\circ},5$ C. die Zahl 0,731, indem er ein bestimmtes Volumen Flüssigkeit verdampfen ließ und aus dem Volumen des so erhaltenen Gases das Gewicht berechnete.

Ueber das spec. Gewicht der Kohlensäure theilt Thilorier einige Angaben (Ann. de chim. et de phys., 1835, T. LX, p. 427) mit, welche aber, wie Gmelin bemerkt, einander widersprechen; nach Thilorier ist nämlich das spec. Gewicht dieser Säure bei -20° C. = 0,90, bei 0°

= 0,83 und bei $+ 30^{\circ}$ = 0,60; demnach würden 100 Vol. durch Erhitzung von $- 20^{\circ}$ auf $+ 30^{\circ}$ bis zu 150 Vol. ausgedehnt werden; er sagt aber auch, dass von 0° bis 30° 20 Vol. Kohlensäure sich auf 29 Vol. ausdehnen, oder 100 Vol. auf 145 Vol., was mit obiger Ausdehnung unverträglich sein dürfte; übrigens stimmt die erste Angabe Thilorier's mit meinen Versuchen annähernd überein, indem nach obiger Interpolationsformel, die aus meinen Versuchen abgeleitet ist, 100 Vol. Flüssigkeit durch Erhitzung von $- 20^{\circ}$ auf $+ 30^{\circ}$ bis zu 143,5 Vol. ausgedehnt werden würden, wie denn auch seine Behauptung, dass die flüssige Kohlensäure sich stärker als Gase ausdehnt, durch meine Versuche vollkommen bestätigt wird und nicht mehr als eine vereinzelte Thatsache dasteht, da aus meinen Versuchen folgt, dass das Stickstoffoxydul sich in ähnlicher Weise verhält.

Bei den untersuchten Flüssigkeiten nehmen die Ausdehnungscoefficienten mit der Temperatur zu *); bei der schwefligen Säure und beim Ammoniak ist die Zunahme eine gleichförmige (bei SO^2 bis $+ 20^{\circ}$), bei der Kohlensäure und dem Stickstoffoxydul steigen die Coefficienten zuletzt viel rascher. Dieses scheint aber auch bei der schwefligen Säure der Fall zu sein (nach obiger Tabelle von $+ 20^{\circ}$ an), und tritt besonders bei höheren Temperaturen, bei welchen sie H. Drion untersucht hat, hervor. Somit liefern obige Resultate meiner Versuche eine neue Stütze für die Richtigkeit der von diesem Gelehrten ausgesprochenen Behauptung, dass *alle Flüssigkeiten in genügender Entfernung von ihrem Siedepunkte sich stärker als Gase ausdehnen.*

*) Das Stickstoffoxydul scheint eine Ausnahme zu bilden, indem der Ausdehnungscoefficient für $- 5^{\circ}$ - 0° gröfser ist, als derjenige für 0° - 5° ; ich halte aber eine genauere Untersuchung für nöthig, um darüber zu entscheiden.

Was die spec. Volumina der untersuchten Substanzen anbetrifft, so glaube ich nicht, dass sie sich mit Sicherheit aus den Interpolationsformeln, die nach meinen Versuchen berechnet sind, ableiten lassen.

Das spec. Volumen der schwefligen Säure, welche ich direct bei ihrem Siedepunkte beobachtet habe, lässt sich dagegen aus dieser Beobachtung direct ableiten und würde 43,9 sein, was mit der Zahl, welche Kopp (diese Annalen XCVI, 306) aus den Versuchen Pierre's über diese Säure abgeleitet hat (43,8), sehr nahe übereinstimmt. Nimmt man aber das spec. Volumen des Schwefels, nach Kopp, zu 11,3, so müsste das spec. Volumen der Säure bei ihrem Kochpunkte 42,6 sein. Ich glaube aber nicht, dass man das spec. Volumen des Schwefels für festgestellt halten kann.

Um der von demselben Gelehrten aufgestellten Regel Genüge zu leisten, dass namentlich bei homologen Substanzen einem Unterschiede in der Zusammensetzung um x C^2H^2 ein Unterschied in dem spec. Volumen um $x \cdot 22$ entspricht, müsste das flüssige Ammoniak bei dem Siedepunkte ein spec. Volumen von 0,902 haben; die obige Interpolationsformel giebt dagegen (ohne Berücksichtigung der Glasausdehnung) den Werth 0,676 (für $-33^{\circ},7$ C.); die Formel ist aber nach Versuchen, die nicht unter -10° hinabreichen, berechnet, und muss ausserhalb dieser Grenze sehr zweifelhafte Resultate geben; so giebt sie für -20° einen Werth von 0,6607, während das bei dieser Temperatur direct beobachtete (Mittel aus zwei Bestimmungen) spec. Gewicht = 0,6711 ist.

Diese Angaben sind allerdings ungenügend, um daraus einen Schluss auf das spec. Volumen des flüssigen Ammoniaks bei dessen Siedepunkte ziehen und darin einen Wider-

spruch mit der Regel, die sehr allgemein zu sein scheint, finden zu können *).

Eben so wenig würden die spec. Volumina von Kohlensäure und Stickstoffoxydul mit den Angaben von Kopp über die spec. Volumina der Elemente stimmen, wenn man sie nach obigen Interpolationsformeln berechnen wollte. Nach Kopp namentlich müßte das spec. Vol. der Kohlensäure bei deren Siedepunkte = 31 und deren spec. Gew. = 1,432 sein; das spec. Vol. des Stickstoffoxyduls (vom Typus $\frac{H}{H}$ abgeleitet) = 16,8 und das spec. Gewicht = 2,6. Die Interpolationsformeln geben für das spec. Gewicht der Kohlensäure bei $-78^{\circ},16$ den Werth 2,15, und für das des Stickstoffoxyduls bei $-87^{\circ},9$ den Werth 4,16.

Es sind demnach neue Versuche nöthig, um über diesen Gegenstand etwas Sicheres ermitteln zu können.

*) Bekanntlich stimmen die Siedepunkte der Amidbasen nicht mit der Regel, daß ein Unterschied in der Zusammensetzung um C^2H^2 einen Unterschied in der Siedetemperatur um 19° hervorbringt; diese Regel ist aber viel weniger allgemein, als die erstere: so ist dieser Unterschied bei vielen s. g. Alkoholradicalen -26° , und dieß scheint auch bei den Amidbasen der Fall zu sein. Bei Annahme von dieser Siedepunktdifferenz von 26° berechnen sich die Siedepunkte der Amidbasen in folgender Uebereinstimmung mit directen Beobachtungen, wenn man z. B. vom Tetrylamin ausgeht:

		Siedepunkt	
		berechnet	beobachtet
Ammoniak	NH^3	-34°	$-33^{\circ},7$ bei 0,749
Methylamin	NC^2H^5	-8	unter 0
Aethylamin	NC^4H^7	$+18$	$+19$
Tetrylamin	NC^8H^{11}	$+70$	$+70$
Amylamin	$NC^{10}H^{13}$	$+96$	$+95$
Caprylamin	$NC^{16}H^{19}$	$+174$	$+172$ bis 175 .

Heidelberg, im December 1858.

Untersuchungen aus dem akademischen Laboratorium
in Göttingen;

Abtheilung des Prof. *H. Limpricht*.

23. Ueber einige Producte der trockenen Destillation
essigsaurer Salze;

von Dr. *R. Fittig*.

Unter den Producten der trockenen Destillation vieler fettsaurer Salze hat man zwei Verbindungen schon lange mit Sicherheit nachgewiesen, den Aldehyd und den Aceton der Säure. In neuerer Zeit hat *Limpricht**) aus den Destillationsproducten des buttersauren Kalks noch zwei Verbindungen $C_{16}H_{16}O_2$ und $C_{22}H_{22}O_2$ vollkommen rein abgeschieden, und vermuthet in der von ihm untersuchten Flüssigkeit außerdem $C_{18}H_{18}O_2$ und $C_{20}H_{20}O_2$; *Friedel****) hat diesen zwei andere hinzugefügt, $C_{10}H_{10}O_2$ und $C_{12}H_{12}O_2$, so dass aus den buttersauren Salzen wenigstens 8 verschiedene homologe Verbindungen erhalten werden können, deren Endglieder $C_8H_8O_2$ und $C_{22}H_{22}O_2$ sind.

Aehnlich wie die buttersauren Salze verhalten sich die essigsaurer Salze. Ich werde zeigen, dass bei trockener Destillation derselben zwei dem Aceton homologe Verbindungen entstehen, $C_8H_8O_2$ und $C_{10}H_{10}O_2$, ferner eine Verbindung $C_{12}H_{10}O_2$, das Dumasin, und andere Producte, mit deren Untersuchung ich noch beschäftigt bin.

*) Diese Annalen CVIII, 183. Diese Untersuchung wurde im Sommersemester 1858 ausgeführt. L.

***) Diese Annalen CVIII, 122.

Zu den ersten Versuchen benutzte ich rohes Aceton, wie es im Handel vorkommt. Aus einigen Kilogramm desselben gewann ich jedoch nicht genug der genannten Verbindungen, um eine vollständige Reinigung durch Destillation damit vornehmen zu können. Erst als ich durch die Güte des Herrn Trommsdorff in Erfurt in Besitz von etwa 1 Kilogramm der braunen Flüssigkeit gelangte, die auf der Oberfläche des rohen Acetons schwimmt, konnte ich die Untersuchung mit Erfolg fortsetzen.

Das rohe Aceton und die braune zuletzt erwähnte Flüssigkeit wurden nach dem Entwässern mit Chlorcalcium der fractionirten Destillation unterworfen, bei welcher alles unter 60° Siedende als reines Aceton beseitigt, und alles über 130° Uebergehende zu einer späteren Untersuchung aufbewahrt wurde. Die zwischen 60° und 130° siedende Flüssigkeit theilte sich, nachdem sie etwa 30mal fractionirt destillirt war, fast vollständig in drei Verbindungen:

$C_8H_8O_2$; Siedepunkt 75 bis 77°

$C_{10}H_{10}O_2$; „ 90 „ 95°

$C_{12}H_{10}O_2$; „ 120 „ 125° .

Eine genauere Bestimmung der Siedepunkte mußte wegen der geringen Quantitäten aufgegeben werden.

1. $C_8H_8O_2$ (*Methylacetone*). Farblose, dem Aceton ähnlich riechende Flüssigkeit, mit Wasser und Weingeist in allen Verhältnissen mischbar, siedet zwischen 75 und 77° und besitzt bei 19° das spec. Gewicht $0,838$.

$0,160$ Grm. lieferten $0,387$ Grm. Kohlensäure und $0,162$ Grm. Wasser.

Berechnet nach der Formel $C_8H_8O_2$		Gefunden
C	48	66,6
H	8	11,1
O	16	—
	<hr/>	
	72	100,0.

Mit saurem schwefligsaurem Natron mischt sich die Verbindung unter starker Wärmeentwicklung und nach einiger Zeit erstarrt die Flüssigkeit durch Ausscheidung von Krystallen. Diese sind leicht löslich in Wasser und können daraus nicht umkrystallisirt werden; man kann sie deshalb zur Analyse nur durch Abpressen zwischen Papier und Trocknen über Schwefelsäure vorbereiten.

0,2375 Grm. lieferten beim Glühen mit Schwefelsäure 0,112 Grm. schwefelsaures Natron.

0,2185 Grm. mit Salzsäure und chlorsaurem Natron erhitzt und mit Chlorbaryum gefällt gaben 0,330 Grm. schwefelsauren Baryt.

0,3285 Grm. lieferten beim Verbrennen mit chromsaurem Blei 0,246 Grm. Kohlensäure und 0,134 Grm. Wasser.

Aus diesen Zahlen berechnen sich :

Na	15,3	pC.
S ₂ O ₄	41,6	„
C	20,4	„
H	4,5	„

Die Formel des Salzes ist C₈H₇NaS₂O₆ + 3 aq., welches aber noch mit schwefligsaurem Natron verunreinigt war; man gelangt zu dieser Formel, wenn man von 100 die gefundene schweflige Säure und das Natrium abzieht und den gefundenen Kohlenstoff und Wasserstoff auf den Rest (100 — 56,9) = 43,1 berechnet :

	Berechnet		Gefunden
C ₈ H ₇ O ₂ + 3 aq. = C ₈	48	21,1	20,4
H ₁₀	10	4,4	4,5
O ₅	40	17,6	—
	<hr/>	<hr/>	
	98	43,1.	

2. C₁₀H₁₀O₂ (*Aethylaceton*). Wasserhelle, schwach nach Aceton riechende Flüssigkeit, die sich schwer in Wasser, in

jedem Verhältnifs in Weingeist löst, zwischen 90° und 95° siedet und bei 19° das spec. Gew. 0,842 besitzt.

I. 0,187 Grm. lieferten 0,4825 Grm. Kohlensäure und 0,1885 Grm. Wasser.

II. 0,2125 Grm. lieferten 0,5415 Grm. Kohlensäure und 0,2165 Grm. Wasser.

	Berechnet nach der Formel $C_{10}H_{10}O_2$		Gefunden	
			I.	II.
C	60	69,8	70,4	69,5
H	10	11,6	11,2	11,3
O	16	18,6	—	—
	<hr/>			
	86	100,0.		

Mit saurem schwefligsaurem Natron mischt sich die Verbindung unter starker Erwärmung und nach einiger Zeit erstarrt die Mischung unter Abscheidung von farblosen, perlmutterartig glänzenden Blättchen, die in Wasser leicht löslich sind und nur durch Abpressen zwischen Papier und Trocknen über Schwefelsäure zur Analyse vorbereitet werden können.

0,392 Grm. lieferten beim Glühen mit Schwefelsäure 0,147 Grm. schwefelsaures Natron.

0,4645 Grm. mit Salzsäure und chlorsaurem Kali oxydirt und die Flüssigkeit mit Chlorbaryum gefällt lieferten 0,5805 Grm. schwefelsauren Baryt.

0,296 Grm. lieferten beim Verbrennen mit chromsaurem Blei 0,3145 Grm. Kohlensäure und 0,1675 Grm. Wasser.

Diese Zahlen führen zur Formel $C_{10}H_9NaS_2O_6 + 3 \text{ aq.}$ Die untersuchte Substanz enthielt aber schwefligsaures Natron beigemischt, und man muß deshalb, wie vorhin angeführt wurde, Kohlenstoff und Wasserstoff auf den Rest berechnen, der nach Abzug des gefundenen Natriums und der schwefligen Säure von 100 bleibt, also auf $(100 - 46,6) = 53,4$:

	Berechnet		Gefunden
$C_{10}H_9O_2 + 3 \text{ aq.} = C_{10}$	60	28,6	29,0
H_{12}	12	5,7	6,3
O_5	40	19,1	
	<u>112</u>	<u>53,4</u>	

3. $C_{12}H_{10}O_2$, *Dumasin*. Es wurde von Kane *) entdeckt und später von Heintz **) wieder beobachtet. Das Dumasin ist ein farbloses, bei längerem Stehen sich schwach gelb färbendes Oel, das eigenthümlich, nicht unangenehm riecht. Es ist leichter als Wasser und unlöslich darin, löst sich aber in Weingeist in jedem Verhältniss; sein Siedepunkt liegt zwischen 120° und 125° .

I. 0,177 Grm. lieferten 0,478 Grm. Kohlensäure und 0,1765 Grm. Wasser.

II. 0,141 Grm. lieferten 0,384 Grm. Kohlensäure und 0,1395 Grm. Wasser.

	Berechnet nach der Formel $C_{12}H_{10}O_2$		Gefunden	
			I.	II.
C	72	73,5	73,7	74,3
H	10	10,2	11,1	11,0
O	16	16,3	—	—
	<u>98</u>	<u>100,0</u>		

Kane stellte für sein Dumasin, das bei 120° siedete, die Formel $C_{10}H_8O$ auf; Heintz leitete aus seinen Analysen die Formel $C_{12}H_{10}O_2$ ab, welche auch mit meinen Analysen übereinstimmt. Es ist deshalb isomerisch mit dem sogenannten Mesityloxyd (siehe folgende Abhandlung), jedoch nicht identisch mit demselben, wie Heintz glaubt, denn das Mesityloxyd vereinigt sich nicht mit sauren schwefligsauren Alkalien, während das Dumasin krystallisirende Verbindungen damit eingeht.

*) Pogg. Ann. XLIV, 494; Journ. für pract. Chemie XIII, 69.

**) Pogg. Ann. LXVIII, 277.

Bringt man das Dumasin mit einer concentrirten Lösung von saurem schwefligsaurem Natron zusammen, so findet anfangs weder Vermischung noch Erwärmung statt, aber bei anhaltendem Schütteln oder nach längerem Stehen erstarrt das auf der Oberfläche schwimmende Oel vollständig zu einer Krystallmasse, die im äußeren Ansehen den übrigen Verbindungen dieser Art gleicht. In Wasser ist sie leicht löslich, kochendes Wasser zersetzt sie augenblicklich unter Abscheidung des Dumasins. — Mehrere Analysen, die mit der Verbindung des Dumasins mit saurem schwefligsaurem Natron ausgeführt wurden, gaben sehr wenig übereinstimmende Resultate, was theils von der leichten Zersetzbarkeit derselben, theils daher rührt, daß das schwefligsaure Natron nicht vollständig (nur durch Abpressen) entfernt werden kann. Es wurden zwischen 16,2 und 19,3 pC. Schwefel gefunden und bei vier Verbrennungen

1.	C	30,8 pC.	H	6,2 pC.
2.	C	27,9 pC.	H	5,8 pC.
3.	C	29,7 pC.	H	6,1 pC.
4.	C	26,8 pC.	H	5,6 pC.

Das Verhältniß der Kohlenstoffatome zu den Wasserstoffatomen ist in allen Analysen 12 : 15; die Formel der Verbindung wird also wohl $C_{12}H_9NaS_2O_6 + 6 \text{ aq.}$ sein, welche C 30,2 pC., H 6,3 pC., S 13,4 pC. verlangt.

Das Dumasin wird von concentrirter Salpetersäure in Oxalsäure verwandelt, verdünnte wirkt kaum darauf ein.

Bei der Destillation des Dumasins mit Salzsäure und Braunstein erhält man ein farbloses Oel, das schwerer als Wasser ist, zwischen 150° und 155° siedet und sich nicht mit sauren schwefligsauren Alkalien verbindet.

I. 0,2135 Grm. lieferten nach dem Glühen mit Kalk 0,356 Grm. Chlorsilber.

II. 0,1945 Grm. lieferten 0,308 Grm. Kohlensäure und 0,0945 Grm. Wasser.

	Berechnet nach der Formel $C_{12}H_8Cl_2O_2$		Gefunden
C	72	43,1	43,2
H	8	4,8	5,4
Cl	71	42,5	41,7
O	16	9,6	—
	<hr/>	<hr/>	
	167	100,0.	

**24. Ueber einige Metamorphosen des Acetons der
Essigsäure ;
von Denselben.**

Schon in der Mitte des vorigen Jahrhunderts wurde von mehreren Chemikern das Auftreten eines eigenthümlichen Körpers bei der trockenen Destillation essigsaurer Salze bemerkt. Etwa 50 Jahre später stellte Chenevix *) eine Untersuchung dieses Körpers an, den er mit dem Namen *esprit pyro-acétique* bezeichnete, und beschränkte sich hierbei nicht allein auf die physikalischen Eigenschaften desselben, sondern er untersuchte auch schon sein Verhalten bei der Einwirkung der gewöhnlichen Reagentien, der Schwefelsäure, des Kali's, der Salpetersäure und der Salzsäure. Bei diesen Versuchen ging er, wie es später von Kane geschah, von der Ansicht aus, der Aceton sei ein Alkohol und müsse, wie der gewöhnliche Alkohol, mit Säuren Aether bilden.

So schwierig eine solche Untersuchung zu jenen Zeiten war und so wenig im Allgemeinen auch auf die erhaltenen

*) Gilbert's Ann. XXXII, 156.

Resultate zu geben ist, so ist es doch bemerkenswerth, daß Chenevix durch diese Versuche schon darauf geführt wurde, den Aceton nicht zu den Alkoholen zu rechnen, wenn er auch einige Eigenschaften mit diesen gemein habe. Die erste Analyse des Acetons wurde 1831 von Matteucci *) ausgeführt, welcher in Folge derselben die Zusammensetzung des Acetons durch die Formel $C_{10}H_8O_4$ ausdrückte und denselben als eine Verbindung von 1 Atom Essigsäure, 1 Atom Wasser und 1 Atom eines Kohlenwasserstoffs C_6H_2 betrachtet. Erst durch Liebig's Untersuchungen **) gelangte man zu der Kenntnifs der wahren Zusammensetzung des Acetons. Kane ***) verdoppelte in Folge der Dampfdichtebestimmung die von Liebig aufgestellte Formel C_3H_3O , und verwirft, da er glaubt, daß der Aceton bei allen Reactionen die Verhältnisse des Holzgeistes und Weingeistes zeige, die Namen Aceton und Pyroacetic Spirit und will dafür den nach seiner Ansicht mehr rationellen Namen Mesitic-Alkohol einführen. Obwohl Kane schon selbst die Beobachtung machte, daß dem Aceton gerade die charakteristische Eigenschaft der Alkohole abgehe, mit Braunstein und Schwefelsäure eine Säure zu liefern, so liegt doch bei allen seinen Untersuchungen die Annahme des Acetons als Alkohol mit dem Radical C_6H_5 zu Grunde, und gerade diese irrige Voraussetzung mag wohl die Ursache sein, daß er auch die meisten der erhaltenen Producte von einem falschen Gesichtspunkte aus betrachtete. Löwig und Weidmann †) traten zwar der von Kane aufgestellten Ansicht entgegen, aber der von ihnen gemachte Vorschlag, dem Aceton die Formel C_3H_3O

*) Ann. chim. phys. XLVI, 429.

**) Diese Annalen I, 228.

***) Journ. für pract. Chemie XV, 129.

†) Ebendasselbst XXI, 64.

wiederzugeben und ihn als Oxyd eines unbekanntes Kohlenwasserstoffs C_3H_3 zu betrachten, steht in entschiedenem Widerspruch mit der allgemeinen Ansicht über die Constitution organischer Verbindungen.

Chancel *) betrachtet den Aceton als eine Verbindung des Aldehyds mit dem Kohlenwasserstoff C_2H_2 . Eine ähnliche Ansicht hegte Gerhardt **), dass der Aceton Aldehyd sei, in welchem das Radical Methyl, C_2H_3 , 1 Atom Wasserstoff substituirt. Für diese Ansicht spricht ausser mancher Aehnlichkeit im Verhalten mit dem Aldehyde (z. B. gegen saure schweflige Alkalien) besonders die Zersetzung des Acetons mit Natronkalk, wodurch er in die dem Aldehyd und dem Alkoholradical entsprechenden Säuren, also in Essigsäure und Ameisensäure zerfällt.

Paraceton. Obgleich schon von Löwig und Weidmann ***) die Beobachtung gemacht war, dass bei der Einwirkung des Kaliums oder Natriums auf Aceton kein permanentes Gas entwickelt werde, so veranlasste mich doch die Unsicherheit, welche sich in den meisten bisher erhaltenen Resultaten zu erkennen giebt, zu einer Wiederholung dieses Versuchs. Der Plan, welchen ich hierbei verfolgte, war die Einführung eines zweiten Alkoholradicals in den Aceton, welche mit grosser Wahrscheinlichkeit gelingen musste, wenn sich überall eine Verbindung von der Zusammensetzung $C_6H_5NaO_2$ darstellen liess. Die Möglichkeit einer solchen Verbindung liess sich um so eher vermuthen, da nach Ebersbach's †) Untersuchungen zwar nicht der Aceton, wohl

*) Compt. rend. XXVIII, 1580.

**) Chim. org. IV, 673.

***) Journ. für pract. Chemie XXI, 54.

†) Diese Annalen CVI, 262.

aber der Aldehyd der Valeriansäure mit Natrium eine bestimmt characterisirte Verbindung eingeht, welche beim Behandeln mit Jodäthyl einen ähnlichen Körper, wie den von mir beabsichtigten lieferte.

Es wurde in einer Retorte so lange Natrium in Aceton eingetragen, als noch Einwirkung stattfand. Die Flüssigkeit erhitzte sich stark und erfüllte sich anfangs mit Flocken eines blendend weissen, gelatinösen Körpers; bei fernerm Eintragen von Natrium verwandelte sich aber die ganze Masse in einen dicken Brei, welcher besonders in der Nähe der Oberfläche eine rothbraune Färbung annahm. Als die Einwirkung des Natriums aufgehört hatte, wurde Jodäthyl hinzugefügt und zuerst bei ganz gelinder Wärme destillirt. Der Erfolg entsprach den Erwartungen nicht. Das erhaltene Destillat war nur ein Gemenge von Jodäthyl und Aceton. Als bei niedriger Temperatur Nichts mehr überdestillirte, wurde das Feuer verstärkt und die Vorlage gewechselt. Das Destillat war jetzt ein gelblich gefärbtes, sehr dickflüssiges Oel, welches nach etwa zweistündigem Stehen zu einer Krystallmasse erstarrte.

Die Vermuthung, dass das Jodäthyl bei der Bildung dieses Körpers ohne Einfluss sei und derselbe auch entstehen werde, wenn man den mit Natrium erhaltenen Brei für sich der Destillation unterwürfe, bestätigte sich vollständig. Anfangs ging bei dieser Destillation viel unzersetzter Aceton über, aber bald zeigten sich im Halse der Retorte viele Oeltropfen. Jetzt wurde die Vorlage gewechselt, und bei bedeutend verstärktem Feuer der Retorteninhalt fast bis zur Trockne abdestillirt. Das so erhaltene zweite Destillat lieferte nach kürzerem oder längerem Stehen jedesmal eine ziemliche Menge Krystalle, die in ein dickes gelbes Oel gebettet waren. — Sie wurden mehrfach zwischen Papier abgepresst,

und da sie die Eigenschaft besaßen, schon bei niedriger Temperatur sich unzersetzt destilliren zu lassen, so wurden sie noch mehreremal der Destillation unterworfen. Auf diesem Wege war es aber unmöglich, sie in der zur Analyse erforderlichen Reinheit zu bekommen, denn nach zwei- bis dreimaliger Destillation zeigten sie beim Lösen in Wasser immer noch Spuren eines anhängenden Oeles. Zu einem glücklicheren Resultat führte der Versuch, sie aus sehr wenig siedendem Wasser umzukrystallisiren. Aus dieser Lösung schieden sie sich in großen, vollkommen wasserklaren, isolirten quadratischen Tafeln ab, welche zuweilen beim freiwilligen Verdunsten der Lösung von der Größe eines halben Quadratzolls erhalten wurden. — Sie enthielten Krystallwasser und verloren durch Verlust desselben in wenigen Augenblicken, häufig schon beim Abpressen zwischen Papier, ihre Durchsichtigkeit; hatten sie einige Zeit über Schwefelsäure gestanden, so nahmen sie ein völlig verwittertes Aussehen an. Trotz dieser leichten Abgabe des Krystallwassers war doch eine directe Bestimmung desselben unmöglich, weil beim Stehen über Schwefelsäure die Krystalle selbst sich in kurzer Zeit vollständig verflüchtigten. Zur Analyse wurden sie deshalb nur mehrfach zwischen Papier abgepresst und dann sogleich verbrannt; ihre Zusammensetzung drückt die Formel $C_6H_{12}O_8$ (Anal. I a.) aus.

Ich vermüthe, daß diese Verbindung eine andere Modification des Acetons mit 6 At. Krystallwasser ist : $C_6H_6O_2 + 6 \text{ aq.}$ Es gelang mir aber nicht, das Krystallwasser vollständig zu entfernen. Nachdem die Krystalle 8 Tage über Schwefelsäure gestanden hatten, wurden sie aus wasserfreiem Aether, worin sie sich leicht lösten, umkrystallisirt und dann analysirt; es zeigte sich, daß sie noch Krystallwasser enthielten (Anal. II). Sie wurden darauf noch 14 Tage über

Schwefelsäure gestellt und der geringe Rückstand, der kaum noch zur Analyse hinreichte, wie vorhin behandelt (Anal. III). Auch diese Krystalle enthielten noch Krystallwasser, wenn auch bei weitem weniger als 1 Atom.

Die Krystalle wurden nun in einer Retorte mit frisch geschmolzenem, gepulvertem Chlorcalcium überdeckt und destillirt; die Temperatur, bei welcher sie sich verflüchtigten, lag jedoch so hoch, daß das Chlorcalcium das aufgenommene Wasser wieder abgab, und das ölförmige Destillat erstarrte bald wieder zu Krystallen, welche die Zusammensetzung der ursprünglichen Substanz besaßen (Analyse I b.).

Ein letzter Versuch zeigte endlich, daß die Krystalle das Wasser schon aus den Zersetzungsproducten des Acetons und nicht erst beim Umkrystallisiren aus Wasser aufnehmen. Die Krystalle, welche sich aus dem öligen Destillat des Acetons mit Natrium abschieden, wurden von dem anhängenden Oel durch Abpressen zwischen Papier, Waschen mit wasserfreiem Aether und Umkrystallisiren aus dieser Flüssigkeit, worin sie schwer löslich sind, gereinigt und dann verbrannt; die Analyse (Anal. I c.) führte wieder zur Formel $C_6H_{12}O_8$.

I a. 0,2545 Grm. lieferten 0,3005 Grm. Kohlensäure und 0,263 Grm. Wasser.

I b. 0,238 Grm. lieferten 0,283 Grm. Kohlensäure und 0,250 Grm. Wasser.

I c. 0,2245 Grm. lieferten 0,273 Grm. Kohlensäure und 0,232 Grm. Wasser.

Berechnet nach der Formel $C_6H_{12}O_8$		Gefunden			
		I a.	I b.	I c.	
C	36	32,1	32,2	32,4	33,1
H	12	10,7	11,5	11,6	11,5
O	64	57,2	—	—	—
	<hr/>	112	100,0.		

II. 0,300 Grm. lieferten 0,587 Grm. Kohlensäure und 0,318 Grm. Wasser.

III. 0,141 Grm. lieferten 0,314 Grm. Kohlensäure und 0,147 Grm. Wasser.

	Berechnet nach der		Gefunden	
	Formel $C_6H_6O_2$		II.	III.
C	36	62,1	53,3	60,8
H	6	10,4	11,8	11,5
O	16	27,5	—	—
	58	100,0.		

Die Krystalle $C_6H_6O_2 + 6 \text{ aq.}$ schmelzen bei 42° , sieden bei etwa 200° , lösen sich leicht in Alkohol und siedendem Wasser, schwieriger in kaltem Wasser und noch weniger in Aether. Ihre Krystallisation aus wässeriger Lösung wird durch Hineinlegen eines Krystalls und starke Abkühlung sehr befördert. Mit sauren schwefligsauren Alkalien gehen sie keine Verbindungen ein; in der Kälte sind sie in einer concentrirten Lösung von saurem schwefligsaurem Natron unlöslich, in der Wärme lösen sie sich darin, krystallisiren aber beim Erkalten unverändert wieder heraus.

Ich habe noch eine andere Verbindung dargestellt, welche in naher Beziehung zu diesen eben beschriebenen Krystallen zu stehen scheint. — Städeler*) will durch Einwirkung von Ammoniak auf Aceton eine organische Basis, das Acetonin, von der Zusammensetzung $C_{18}H_{18}N_2$ erhalten haben. Obgleich im hiesigen Laboratorium bereits mehrfach aber jedesmal erfolglos der Versuch gemacht war, diese Base darzustellen, so schien mir dieselbe doch von zu grossem Interesse, um den Versuch nicht nochmals zu wiederholen.

*) Nachrichten der Königl. Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Nr. 9 vom 20. Juni 1853. — Auch Gerhardt *Traité de Chim.* T. III, 943.

Völlig reiner wasserfreier Aceton wurde mit trockenem Ammoniakgas gesättigt und darauf in zugeschmolzenen Glasröhren mehrere Tage auf 100° erhitzt. Beim Erkalten der Röhren zeigten sich jedesmal an den Wänden deutliche Spuren von Krystallisation. Der Inhalt der Röhren, welcher sich während des Erhitzens gelb gefärbt hatte, wurde in eine Retorte geschüttet und vorsichtig zur Entfernung des unzersetzten Acetons destillirt. Sobald das Thermometer auf 70° gestiegen war, wurde die Destillation unterbrochen und der Retorteninhalt in einem weiten, nur mit Papier bedeckten Gefäß der freiwilligen Verdunstung überlassen. Nach mehrtägigem Stehen hatte sich ein dicker Syrup gebildet, welcher den von Städeler angegebenen urinösen Geruch an sich trug, aber nicht farblos, sondern tief braun gefärbt war. Die wässerige Lösung dieses Syrups gab mit Salzsäure und Platinchlorid einen orangegelben Niederschlag von mikroskopischen Krystallen, welche unlöslich in Aether, löslich in siedendem Wasser und siedendem Weingeist waren, dem man etwas Salzsäure zumischte. Diese Eigenschaften stimmten mit den von Städeler angegebenen Eigenschaften des Platindoppelsalzes seiner organischen Base, aber eben so gut mit denen des Platinsalmiaks überein, und als letzterer gab sich der Niederschlag sowohl dadurch, daß er mit Kali übergossen schon in der Kälte Ammoniak entwickelte, wie durch eine Analyse zu erkennen.

0,259 Grm. lieferten 0,112 Grm. = 43,2 pC. Platin.

Die Formel des Platinsalmiaks verlangt 44,2 pC., die Formel $C_{18}H_{19}N_2PtCl_3$ nur 27,4 pC. Platin.

Die von diesen Krystallen abfiltrirte Mutterlauge gab beim Verdunsten im Wasserbade keine Krystalle mehr, sondern hinterließ nur einen zähen, fast schwarz gefärbten Syrup, welcher in Weingeist gelöst mit Schwefelwasserstoff einen

Niederschlag von Schwefelplatin gab; ein Beweis, daß es nicht an Platin zur Bildung des Doppelsalzes gefehlt hat.

Die Darstellung eines zweifach-oxalsauren Salzes gelang eben so wenig. Aus der nach Städeler's Vorschrift mit Oxalsäure vermischten siedenden weingeistigen Lösung des Syrups krystallisirte beim Erkalten und Abdampfen nur wieder Oxalsäure heraus, die beim Erhitzen auf dem Platinblech keine Verkohlung zeigte und in concentrirter Lösung mit Kali vermischt kein Acetonin abschied.

Da der Syrup, wie die Bildung des Platinsalmiaks zeigte, noch freies Ammoniak enthalten mußte, wurde er noch länger an der Luft stehen gelassen. Es schieden sich jetzt nach etwa 8 Tagen grofse, durchsichtige, regelmäfsige quadratische Krystalltafeln ab, welche im Aeußeren die größte Aehnlichkeit mit den durch Einwirkung des Natriums auf Aceton und nachherige Destillation gewonnenen Krystallen besafsen, sich von ihnen aber sowohl durch die gröfsere Löslichkeit in Aether, als auch dadurch merklich unterschieden, daß sie an der Luft nicht verwitterten. Zur Analyse wurden sie zwischen Papier geprefst und aus wasserfreiem Aether umkrystallisirt.

0,115 Grm. lieferten 0,2605 Grm. Kohlensäure und 0,112 Grm. Wasser.

	Berechnet nach der Formel $C_6H_6O_2$		Gefunden
C	36	62,1	61,8
H	6	10,3	10,8
O	16	27,6	—
	<hr/>		
	58	100,0.	

Sie besitzen also die Zusammensetzung des Acetons und sind möglicherweise Paraceton. Die mit Natrium aus Aceton erhaltenen Krystalle wären demnach diese Verbindung mit 6 At. Krystallwasser. Leider war es mir nicht möglich,

durch Versuche die Richtigkeit dieser Vermuthung zu beweisen, da ich die wasserfreien Krystalle nur einigemal, nicht immer bei Einwirkung des Ammoniaks auf Aceton erhielt.

Von ihren Eigenschaften kann ich noch anführen, daß sie bei ungefähr 50° schmelzen, in Wasser, Weingeist und Aether leicht löslich sind und beim Erhitzen auf 250° im zugeschmolzenen Rohr in gelbes, dickflüssiges Oel, nicht in gewöhnlichen Aceton verwandelt werden.

Einwirkung des caustischen Kalks auf Aceton.

Von Löwig und Weidmann *) wurden zuerst die Zersetzungsproducte näher studirt, welche bei der Einwirkung der Alkalien auf Aceton entstehen. Das Hauptproduct, welches ihren Untersuchungen zufolge gebildet wird, ist ein über 200° siedendes Oel von der Zusammensetzung $C_{12}H_9O$, welches sie Xylitöl nennen; die Entstehung dieses Körpers aus dem Aceton läßt sich leicht durch die Annahme erklären, daß 2 Atomen Aceton 3 At. Wasser entzogen werden. Hiernach scheint es, als ob die Alkalien in ähnlicher Weise, wie die Schwefelsäure, nur Wasser entziehend, auf Aceton einwirken. Freilich ist unter den Producten, welche von Kane **) und später von Hofmann ***) und Hlasiwetz †) durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Aceton erhalten wurden, kein Körper von der Zusammensetzung $C_{12}H_9O$ nachgewiesen worden, aber die Untersuchung von Hofmann läßt es sehr vermuthen, daß sich neben dem Mesitylen, dessen Siedepunkt zwischen 155° und 160° liegt, noch dieses Product gebildet hat, denn das rohe Oel siedete zwischen

*) Journ. f. pract. Chem. XXI, 54.

**) Ebendaselbst XV, 131.

***) Diese Annalen LXXI, 121.

†) Berichte der kaiserl. Acad. zu Wien XXI, 225.

100° und 250° und durch fractionirte Destillation stellte man nur das Mesitylen rein dar.

Schweizer und Weidmann *) erhielten das Xylitöl auch bei der Einwirkung des Kali's und der Schwefelsäure auf einen im rohen Holzgeist enthaltenen Körper, welchem sie den Namen Xylit und die höchst unwahrscheinliche Formel $C_6H_6O_{2\frac{1}{2}}$ gaben; dieser Xylit gleicht aber in der Eigenschaft, sich mit Wasser, Weingeist und Aether in allen Verhältnissen zu mischen, im Siedepunkt, spec. Gewicht und in seinen Zersetzungen so sehr dem Aceton, dafs man ihn wohl mit grofser Wahrscheinlichkeit als ein nur etwas verunreinigtes Aceton betrachten kann, wie dies denn auch später durch eine neue Untersuchung der im rohen Holzgeist enthaltenen Körper von Völckel **) mit ziemlicher Gewifsheit nachgewiesen ist. — Wenn es somit auch als ziemlich feststehend betrachtet werden kann, dafs dasselbe Product, welches Kali erzeugt, auch durch Einwirkung der Schwefelsäure entsteht, so ist doch bisher umgekehrt weder das Auftreten des sogenannten Mesityloxyds noch des Mesitylens, welche Kane und Hofmann mit Schwefelsäure erhielten, unter den von Alkalien bewirkten Zersetzungsproducten nachgewiesen worden.

Eine bereits von Völckel ***) veröffentlichte Notiz, der zufolge gebrannter Kalk längere Zeit mit Aceton in Berührung ähnliche Producte wie Kali — „ein über 200° siedendes Oel“ — liefern soll, veranlafste mich, anstatt des Kali's der gröfseren Reinlichkeit wegen des caustischen Kalks zu bedienen.

Gut gebrannter Marmor wurde mit so viel reinem Aceton, dafs er gerade davon bedeckt war, in gut verschlossenen

*) Journ. f. pract. Chem. XXIII, 14.

**) Diese Annalen LXXX, 307.

***) Ebendasselbst LXXXII, 63.

Gefäßen längere Zeit in Berührung gelassen. Das erste Gefäß wurde nach zwei, das zweite nach drei und das dritte nach sechs Wochen geöffnet und der trockene, gelb gefärbte Inhalt ohne Zusatz von Wasser der Destillation unterworfen. Die drei Destillate zeigten bei abermaliger Destillation ein ganz ähnliches Verhalten; das Thermometer stieg bei jedem von 100° bis auf 250° . Sie wurden deshalb zusammengeschüttet und der fractionirten Destillation unterworfen.

Schon nach zwei- bis dreimaliger Destillation zeigte sich, daß das rohe Oel ein Gemisch von zwei verschiedenen Körpern sei, wovon der eine unter 150° , der andere über 200° sieden mußte. Von dem unter 150° übergegangenen Theil gelang es nach mehrtägiger fractionirter Destillation fast die Hälfte auf den constanten Siedepunkt 129° zu bringen. Die Analyse und die Eigenschaften dieses Körpers zeigten deutlich, daß er identisch mit dem von Kane durch Schwefelsäure erhaltenen Mesityloxyd oder Mesitylather ist, und wenn auch der beobachtete Siedepunkt 129° nicht genau mit dem von Kane angegebenen 120° übereinstimmt, so ist doch schon aus dem zu niedrig gefundenen Kohlenstoffgehalt der Kane'schen Analysen (Kane fand 72,79 und 71,74 pC. C und nicht wie er selbst berechnet 73,6 und 72,72 pC.) der Schluss zu ziehen, daß sein Mesityloxyd noch mit etwas Aceton verunreinigt war.

Das reine Mesityloxyd ist ein farbloses, wasserklares, stark nach Pfeffermünze riechendes Oel, von sehr brennendem Geschmack. Es brennt mit helleuchtender Flamme, löst sich nicht in Wasser, wohl aber in allen Verhältnissen in Alkohol und Aether. Das spec. Gewicht ist bei 23° 0,848, die beobachtete Dampfdichte 3,67 und der corrigirte Siedepunkt 131° .

I. 0,325 Grm. lieferten 0,871 Grm. Kohlensäure und 0,300 Grm. Wasser.

II. 0,145 Grm. lieferten 0,389 Grm. Kohlensäure und 0,1355 Grm. Wasser.

	Berechnet nach der Formel $C_{12}H_{10}O_2$		Gefunden	
			I.	II.
C	72	73,4	73,1	73,2
H	10	10,2	10,3	10,4
O	16	16,4	—	—
	<hr/>	<hr/>		
	98	100,0.		

Bestimmung der Dampfdichte.

Ballon mit Luft gefüllt . . .	80,190 Grm.
„ nach dem Zuschmelzen	80,499 „
Temperatur beim Zuschmelzen	178°
„ der Luft	20°
Inhalt des Ballons	185 CC.
Luft blieb nicht zurück.	

Die Dampfdichte berechnet sich aus diesen Zahlen zu 3,673; bei der Condensation auf 4 Vol. ist die für die Formel $C_{12}H_{10}O_2$ berechnete Dampfdichte 3,39.

Salpetersäure, zumal ein Gemisch von Schwefelsäure und Salpetersäure, verwandeln das Mesityloxyd unter starker Erwärmung in eine braune, zähe, harzige Masse, die in Wasser nicht, in Weingeist leicht löslich ist, aus dieser Lösung sich aber beim Verdunsten wieder braun und harzig abscheidet.

Chlor wirkt heftig auf Mesityloxyd ein und bildet damit ein anfangs farbloses Oel, das schwerer als Wasser ist. Beim Versuch, es nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen über Chlorcalcium zu destilliren, wurde es zersetzt. Das nicht destillirte Oel wurde deshalb nur mit Wasser gewaschen und unter eine Glocke neben Kalistückchen gestellt; in kurzer Zeit nahm es eine braune Farbe an. Dieses nicht destillirte Oel lieferte bei einer Chlorbestimmung 45,4 pC. Cl; wäre es $C_{12}H_8Cl_2O_2$ zusammengesetzt, so müßte es 42,5 pC. Cl enthalten.

Mit sauren schwefligsauren Alkalien läßt sich das Mesityloxyd unter keinen Verhältnissen vereinigen; es ist daher verschieden von dem isomerischen Dumasin, welches mit diesen Salzen gut krystallisirende Verbindungen eingeht.

Der zweite über 200° siedende Theil des durch Kalk aus Aceton erhaltenen Oels wurde ebenfalls einer sehr oft wiederholten fractionirten Destillation unterworfen, ohne dafs es jedoch gelang, ein farbloses, ganz constant siedendes Product abzuscheiden. Nach zwei- bis dreitägiger Destillation waren die einzelnen Destillate immer noch schwach gelb gefärbt und hinterliessen bei jeder erneuerten Destillation einen, wenn auch unbedeutenden braunen Rückstand, was offenbar von einer geringen Zersetzung herrührt, welche der Körper bei jeder Destillation erleidet. Das zwischen 210° und 220° aufgefangene Destillat war an Quantität bei weitem das bedeutendste, und diesem zunächst folgte der zwischen 220° und 230° übergegangene Theil. Beide wurden analysirt.

I. Siedepunkt 210 bis 220°.

0,1975 Grm. lieferten 0,562 Grm. Kohlensäure und 0,181 Grm. Wasser.

II. Siedepunkt 220 bis 230°.

0,399 Grm. lieferten 0,1405 Grm. Kohlensäure und 0,3535 Grm. Wasser.

	Berechnet nach der Formel $C_{12}H_9O$		Berechnet nach der Formel $C_{18}H_{14}O_2$		Gefunden		
					I.	II.	
C	72	80,9	C	108	78,3	77,6	78,0
H	9	10,1	H	14	10,2	10,2	9,8
O	8	9,0	O	16	11,5	—	—
	89	100,0		138	100,0.		

Die Uebereinstimmung in den beiden Analysen beweist, dafs das mit Kalk erhaltene Product nicht, wie Völckel meint, das von Löwig und Weidmann analysirte Xylitöl $C_{12}H_9O$, wohl aber ein ganz ähnlicher Körper von der Zu-

sammensetzung $C_{18}H_{14}O_2$ ist, welcher ebenfalls durch Wasserentziehung gebildet ist. Während bei der Bildung des Xylitöls, dessen Formel ohne Frage verdoppelt und $C_{24}H_{18}O_2$ geschrieben werden muß, 4 Atome Aceton 6 At. Wasser abgeben, entsteht dieser Körper dadurch, daß 3 Atomen Aceton 4 At. Wasser entzogen werden.

Es erhellt aus diesen Versuchen, daß die Art und Weise, wie concentrirte Schwefelsäure und Alkalien auf Aceton einwirken, im Allgemeinen dieselbe ist, daß aber je nach dem Grade, in welchem Wasser entzogen wird, eine ganze Reihe verschiedener Producte entsteht.

Das erste Glied dieser Reihe ist das Mesityloxyd, oder wenn wir Schweizer's und Weidmann's Xylit als identisch mit dem Aceton annehmen dürfen, vielleicht die von diesen Chemikern*) durch Einwirkung von Kali erhaltene Xylitnaphta, welcher sie zwar die Formel $C_6H_6O_{11/2}$ geben, die aber nach Völckel**) die Zusammensetzung $C_{12}H_{11}O_3$ ($= C_{24}H_{22}O_6$) haben soll, während das letzte Glied der von Kane***), Cahours †), Hofmann und Maule ††) näher untersuchte Kohlenwasserstoff Mesitylen ist. Nach den Siedepunkten geordnet stellen sich die bekannten Körper dieser Reihe auf folgende Weise dar :

		Siedepunkt
Xylitnaphta	$C_{24}H_{22}O_6 = 4 \text{ Act.} - 2 \text{ HO}$	110 bis 120° (Völckel)
Mesityloxyd	$C_{12}H_{10}O_3 = 2 \text{ Act.} - 2 \text{ HO}$	131° (Fittig)
Mesitylen	$C_{18}H_{12} = 3 \text{ Act.} - 6 \text{ HO}$	155 bis 160° (Hofmann)
(Phoron ?)	$C_{18}H_{14}O_2 = 3 \text{ Act.} - 4 \text{ HO}$	210 „ 220° (Fittig)
Xylitöl	$C_{24}H_{18}O_2 = 4 \text{ Act.} - 6 \text{ HO}$	über 200° (Löwig u. Weidmann).

*) Journ. f. pract. Chem. XXIII, 14.

**) Diese Annalen LXXX, 307.

***) Journ. f. pract. Chem. XV, 131.

†) Compt. rend. XXIV, 555.

††) Diese Annalen LXXI, 129 u. 137.

Ich habe in dieser Tabelle das Product $C_{18}H_{14}O_2$ vorläufig Phoron genannt, mit welchem es mir nämlich identisch zu sein scheint. Sollte sich auch noch eine Verschiedenheit zwischen der aus camphorsaurem Kalke und aus Aceton mit Kalk erhaltenen Verbindung herausstellen — ich bin augenblicklich mit der vergleichenden Untersuchung beschäftigt —, so scheint es doch keinem Zweifel mehr unterworfen, daß die von Liès-Bodart*) aus dem (Zucker des) Vogelbeeren-saft und aus Krümelzucker bei Destillation mit Kalk gewonnene Flüssigkeit identisch mit der von mir untersuchten ist, da bekanntlich bei der Destillation des Zuckers mit Kalk Aceton auftritt, der theilweise sogleich vom Kalk in $C_{18}H_{14}O_2$ übergeführt wird. Eine zweite zu entscheidende Frage ist, ob aus dem Phoron durch Phosphorsäureanhydrid wirklich Cumol und nicht Mesitylen erhalten wird, die möglicherweise so gelöst wird, daß sich Cumol und Mesitylen als identisch erweisen, was allerdings aus den bis jetzt vorliegenden Untersuchungen nicht zu folgern ist.

Einwirkung des Chlors auf Aceton.

Der Erste, welcher Chlorgas auf Aceton einwirken liefs, war wohl Matteucci**). In dem öligen Producte, welches er erhielt, konnte er aber das Chlor nicht nachweisen und stellte deshalb die eigenthümliche Vermuthung auf, dasselbe sei ein Kohlenwasserstoff, analog dem Naphtalin, und höchst wahrscheinlich identisch mit dem durch Kali erhaltenen Oele. Diese Ansicht veranlafste Liebig***) zu einer näheren Untersuchung und einer Analyse des mit Chlor

*) Diese Annalen C, 352.

***) Ann. chim. phys. XLVI, 430.

***) Diese Annalen I, 229.

erzeugten Oels, welche aber, wie Liebig ausdrücklich angiebt, kein anderes Interesse haben sollte, als die Irrigkeit der von Matteucci aufgestellten Ansicht zu beweisen und den Chlorgehalt bestimmt darzuthun. Aus diesem Grunde begnügte sich Liebig mit der Veröffentlichung einer Analyse, ohne selbst daraus Schlüsse auf die Zusammensetzung des entstandenen Körpers zu ziehen. Kurze Zeit darauf wurde die Untersuchung von Kane *) wieder aufgenommen. Gestützt auf eine Analyse, die aber im Chlorgehalt um mehr als 4 pC. von der Liebig'schen abweicht, stellte Kane für diesen Körper, den er Mesitchloral nannte, die Formel $C_6H_4Cl_2O_2$ auf. So sehr man sich auch gesträubt hat, die Resultate der Kane'schen Untersuchung als feststehende Facta anzusehen, so gab doch die Wahrscheinlichkeit dieser Formel die Veranlassung, daß das Mesitchloral ohne weitere Bestätigung in alle neueren Lehrbücher als Substitutionsproduct des Acetons aufgenommen ist. Mehrere Umstände, der Mangel an Uebereinstimmung in den beiden einzigen Analysen, so wie manche Widersprüche, welche sich in den Angaben von Liebig und Kane finden (nach Liebig wird z. B. der Körper durch Schwefelsäure und Kali nicht zersetzt, nach Kane löst er sich schon in der Kälte in Kalilauge vollständig zu einer braunen Flüssigkeit, welche viel Chlorkalium enthielt), ließen mich die Sache als noch nicht völlig abgemacht betrachten, und meine Zweifel wurden durch die Angaben Kane's, daß das Mesitchloral sich nicht unzersetzt destilliren lasse, bedeutend vermehrt, da diese Eigenschaft doch den übrigen Substitutionsproducten des Acetons mit größerem Chlorgehalt zukommt.

*) Journ. f. pract. Chem. XV, 152.

Um das Mesitchloral zu erhalten, liefs ich im zerstreuten Lichte trockenes Chlorgas auf vollkommen reinen und wasserfreien Aceton einwirken. Die Absorption des Chlors ist mit solcher Temperaturerhöhung verbunden, dafs eine beständige Abkühlung des den Aceton enthaltenden Gefäßes nothwendig ist. Erst gegen Ende der Operation, als die Salzsäureentwicklung schon bedeutend vermindert war, wurde die Abkühlung unterlassen und jetzt noch so lange Chlor eingeleitet, bis durchaus keine Einwirkung mehr wahrzunehmen und das Product von mechanisch gebundenem Chlor gelbgrün gefärbt war. Das so erhaltene Oel wurde anhaltend mit kaltem Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium entwässert und der Destillation unterworfen. Es ging fast vollständig zwischen 110 und 175° über und hinterliefs nur einen geringen schwarzen Rückstand. Obgleich bei der ersten Destillation die einzelnen Destillate, besonders die zuletzt übergegangenen, gefärbt waren, so zeigte es sich doch bald, dafs dies nicht von einer Zersetzung des Hauptproductes herrühren konnte, denn schon nach drei- bis viermaliger Destillation wurde weit über die Hälfte des ursprünglichen Oels zwischen 115 und 125° erhalten und blieb nicht allein bei wiederholter Destillation völlig farblos, sondern ging auch zum größten Theil bei 120° über. Die Analysen, welche mit diesem Producte ausgeführt wurden, stimmten mit der von Kane gegebenen Formel $C_6H_4Cl_2O_2$ überein.

I. 0,252 Grm. lieferten 0,2695 Grm. Kohlensäure und 0,0815 Grm. Wasser.

II. 0,193 Grm. lieferten 0,2105 Grm. Kohlensäure und 0,0645 Grm. Wasser.

III. 0,174 Grm. lieferten 0,391 Grm. Chlorsilber.

IV. 0,290 Grm. lieferten 0,643 Grm. Chlorsilber.

	Berechnet nach der Formel $C_6H_4Cl_2O_2$		Gefunden	
			I.	II.
C	36	28,4	29,1	29,7
H	4	3,1	3,6	3,7
Cl	71	55,9	56,2	55,4
O	16	12,6	—	—
	<hr/>	<hr/>		
	127	100,0.		

Das Mesitchloral, für welches ich den Namen Bichloraceton vorschlagen möchte, ist ein farbloses, wasserhelles Oel, von einem durchdringenden, die Augen stark afficirenden und zu Thränen reizenden Geruch; es wirkt so stark ätzend, wie wenige andere Körper, ein Tropfen auf die Haut gebracht erzeugt eine tiefe, sehr schmerzhaftige Wunde, welche erst nach längerer Zeit heilt. Es ist unlöslich in Wasser, läßt sich aber in jedem Verhältniß mit Weingeist und Aether mischen. Das spec. Gewicht ist bei 21° 1,236, das spec. Gewicht des Dampfes 4,32 gefunden und der corrigirte Siedepunkt 121°,5.

Bestimmung der Dampfdichte.

Ballon mit Luft gefüllt	61,417	Grm.
Ballon nach dem Zuschmelzen	61,8475	Grm.
Temperatur beim Zuschmelzen	192°,5	
Temperatur der Luft :	20°	
Inhalt des Ballons	208	CC.
Luft blieb nicht zurück.		

Die aus diesen Zahlen berechnete Dampfdichte ist 4,32, die aus der Formel $C_6H_4Cl_2O_2$ berechnete 4,39.

Durch caustische Alkalien, durch Baryhydrat und selbst durch trockenes Ammoniakgas wird der Bichloraceton unter starker Wärmeentwicklung und Ausscheidung von Chlormetallen zersetzt. Bei Anwendung concentrirter Lösungen der Alkalien bildeten sich braune Flüssigkeiten, welche beim

Abdampfen im Wasserbade eine nicht krystallisirende, fast schwarz gefärbte, theerartige Masse hinterliessen. Auch die mit Ammoniakgas behandelte und vom Salmiak getrennte Masse hinterliess eine dunkel gefärbte, dicke Masse.

Mit sauren schwefligsauren Alkalien vereinigt sich der Bichloraceton zu krystallisirenden Verbindungen. Mit einer concentrirten Lösung von saurem schwefligsaurem Natron mischt er sich bei anhaltendem Schütteln unter Erwärmung zu einer klaren Flüssigkeit, aus welcher sich nach mehreren Stunden farblose, perlmutterglänzende Blättchen abscheiden. Sie sind leicht löslich in Wasser, besitzen den unangenehmen Geruch nach Bichloraceton und wurden nach dem Abpressen zwischen Papier und Trocknen über Schwefelsäure analysirt.

I. 0,4555 Grm. mit Salzsäure und chlorsaurem Kali gekocht und mit Chlorbaryum gefällt lieferten 0,452 Grm. schwefelsauren Baryt.

II. 0,452 Grm. mit Kalk geglüht lieferten 0,529 Grm. Chlorsilber.

Berechnet nach der Formel		Gefunden
$C_6H_3Cl_2NaS_2O_6 + 3 aq.$		
S	13,3 pC.	13,8
Cl	29,6 pC.	29,3.

Durch erneuertes Einleiten von Chlorgas in Bichloraceton, selbst als diese Operation einen ganzen Tag im directen Sonnenlichte ausgeführt wurde, konnte nicht mehr Wasserstoff durch Chlor substituirt werden. Städeler *) hat durch Einwirkung von Salzsäure und chlorsaurem Kali auf Aceton das fünffach-gechlorte Aceton $C_6HCl_5O_2$, eine bei 190° siedende Flüssigkeit, dargestellt; mir gelang es nicht, trotz viel-

*) Nachrichten der Königl. Gesellsch. der Wissensch. zu Göttingen, Nr. 9 vom 20. Juni 1853. — Auch die in dieser Abhandlung erwähnte Acetonsäure habe ich auf keine Weise erhalten können.

fach modificirter Versuche, dieses Product zu erhalten. In eine Mischung von gleichen Theilen Salzsäure und Aceton wurde so lange chlorsaures Kali gebracht, bis freies Chlor entwich. Die dann abdestillirte und mit Chlorcalcium getrocknete Flüssigkeit war reines Bichloraceton, welches vollständig zwischen 110° und 130° überging. Es wurde wieder mit Salzsäure übergossen und während zwei Stunden unter Erwärmung chlorsaures Kali hinzugebracht, wobei sehr viel Chlor frei wurde; das getrocknete Product siedete unter 130° , nur einige Tropfen gingen noch zwischen 130° und 150° über. Das unter 130° Uebergegangene wurde mit der concentrirtesten Salzsäure gemischt, zum Sieden erhitzt und in die siedende Flüssigkeit während $1\frac{1}{2}$ Stunden eine große Menge chlorsaures Kali getragen, wobei das Destillat immer wieder in die Retorte zurückgegossen wurde. Das gewaschene und getrocknete Oel ging wieder fast vollständig unter 130° über; von dem höher siedenden, nicht $\frac{1}{6}$ des Ganzen betragenden Theil wurde das bei der höchsten Temperatur, zwischen 140° und 160° , Uebergehende analysirt.

0,317 Grm. lieferten 0,826 Grm. Chlorsilber = 65,1 pC. Cl. Die Formel $C_6H_3Cl_3O_2$ verlangt 65,8 pC. Cl, die Formel $C_6HCl_5O_2$ dagegen 77,0 pC. Cl.

Bei sehr energischer Einwirkung des Chlors auf Aceton kann also eine geringe Menge eines über Bichloraceton liegenden Substitutionsproductes dargestellt werden; doch müssen noch nicht bekannte Umstände eintreten, wenn das fünffach-gechlorte Aceton sich bilden soll.

Einwirkung der Salpetersäure auf Aceton.

Kane *) erhielt bei der Mischung von 2 Vol. Aceton und 1 Vol. concentrirter Salpetersäure durch abwechselndes

*) Journ. für pract. Chemie, XV, 148.

Erwärmen und Abkühlen ein gelb gefärbtes Oel, welches er für ein Gemisch von zwei Körpern, salpetrigsaurem Pteleyl-oxyd (C_6H_3O, NO_3) und Mesitaldehyd ($C_6H_4O_2$) hielt. — Gänzlich hiervon verschiedene Resultate soll Laurent erhalten haben; aber von diesem Chemiker wurde zu den Versuchen kein Aceton angewandt, wie Gmelin *) angiebt, sondern die zugleich mit dem Aceton bei der Destillation des essigsauren Kalks auftretenden, höher siedenden Producte **). Somit bleibt aufer einigen älteren Notizen die Arbeit von Kane die einzige, welche wir über diesen Gegenstand besitzen. Die Formeln, welche Kane für die erhaltenen Körper aufstellt, sind aber fast rein willkürlich und keineswegs durch seine Analysen bestätigt.

Ich war bei meinen Versuchen auch nicht so glücklich, bestimmten Aufschluss über die Zersetzung des Acetons mit Salpetersäure zu erhalten.

Bei einem ersten Versuche schüttete ich rauchende Salpetersäure in eine tubulirte Retorte und liefs durch den Tubulus aus einer mit Quetschhahn versehenen Bürette Aceton hinzutropfen. Fast jeder Tropfen bewirkte eine heftige Reaction und Entwicklung rother Dämpfe. Als Aceton keine Einwirkung mehr hervorbrachte, wurde der Inhalt der Retorte und Vorlage in Wasser geschüttet, mit dem er sich zu einer schwach gelblichen Flüssigkeit mischte. Die Ausscheidung eines Oeles fand nicht statt. Beim Abdampfen der Lösung wurde Oxalsäure in grosser Menge erhalten.

Ein zweiter Versuch wurde dahin abgeändert, dafs

*) Bd. IV, S. 787.

***) Ann. chim. phys. LXVI, 318 : Ayant préparé de l'acétone en distillant de l'acétate de chaux, je le rectifiai, et je mis à part les dernières portions, dont le point d'ébullition était plus élevé que celui de l'acétone pure. Je mis trois à quatre parties „de ces dernières portions“ etc.

rauchende Salpetersäure in einen geräumigen, äusserlich abgekühlten Kolben gebracht und dann Aceton in kleinen Portionen zugesetzt wurde. Trotz der starken Abkühlung erwärmte sich in kurzer Zeit das Gemisch und eine ziemlich heftige, nicht lange anhaltende Reaction trat ein. Hebt man jetzt den Kolben aus dem Kühlwasser, so tritt bald eine zweite heftige Reaction ein und die Flüssigkeit enthält fast nur Oxalsäure; mischt man aber nach Beendigung der ersten Reaction kaltes Wasser hinzu, so sammelt sich am Boden des Gefässes ein gelbes, dickflüssiges Oel. Dieses wurde mit Wasser gewaschen und sollte mit Chlorcalcium getrocknet werden, entwickelte aber in Berührung mit demselben Gase in grosser Menge. Beim Erwärmen wurden bald rothe Dämpfe entwickelt und gleich darauf trat heftige Explosion ein, die das Gefäss vollständig zerschmetterte. Zur Analyse wurde endlich eine Portion nach dem Waschen mit Wasser nur über Schwefelsäure getrocknet; es wurden 38,3 pC. C und 2,8 pC. H gefunden, woraus sich keine wahrscheinliche Formel berechnen lässt.

Versuche, diese Nitroverbindung — wofür ich sie den genannten Eigenschaften zufolge halte — in eine Amidoverbindung mittelst reducirender Substanzen überzuführen, lieferten schlechte Resultate. Schwefelammonium und Schwefelwasserstoff zersetzten sie unter Abscheidung von Schwefel; es entstanden aber nur braune, theerartige, nicht krystallisirende Substanzen, die auch mit Säuren keine Verbindungen eingingen. Kurz alle Eigenschaften der Nitroverbindung zeigten so wenig Aussicht, ihre Natur zu ermitteln, dass ich von der weiteren Untersuchung abstand.

Göttingen, den 28. December 1858.

Ueber eine neue chemische Theorie;
von A. S. Couper*).

Ich theile hier die Grundzüge einer neuen chemischen Theorie mit, welche ich für die organischen Verbindungen vorschlage.

Ich gehe bis zu den Elementen selbst zurück, deren gegenseitige Verwandtschaften ich untersuche. Diese Untersuchung genügt meiner Ansicht nach zur Erklärung aller chemischer Verbindungen, ohne daß man zu unbekanntem Principien oder willkürlichen Verallgemeinerungen seine Zuflucht zu nehmen braucht.

Ich unterscheide zwei Arten von Verwandtschaft, die Gradverwandtschaft und die Wahlverwandtschaft. Gradverwandtschaft nenne ich diejenige Verwandtschaft, die ein Element auf ein anderes ausübt, mit welchem es sich nach mehreren bestimmten Proportionen vereinigen kann. Wahlverwandtschaft nenne ich die Verwandtschaft, welche zwischen verschiedenen Elementen mit verschiedener Intensität stattfindet. Betrachte ich z. B. den Kohlenstoff, so finde ich, daß er sein Verbindungsvermögen in zwei Graden ausübt. Diese Grade sind repräsentirt durch CO_2 und CO_4 , d. h. durch das Kohlenoxyd und die Kohlensäure; wenn man nämlich für das Aequivalentgewicht des Kohlenstoffs und des Sauerstoffs die Zahlen 12 und 8 annimmt.

Was seine Wahlverwandtschaften betrifft, entfernt sich der Kohlenstoff von den anderen Elementen und zeigt er so zu sagen eine eigenthümliche Physionomie. Die Wahlver-

*) Compt. rend. XLVI, 1157. Ausführlicher hat Couper seine Theorie entwickelt in Ann. chim. phys. [3] LIII, 469. D. R.

wandtschaft des Kohlenstoffs ist namentlich durch folgende Züge characterisirt.

1) Er verbindet sich mit gleichen Aequivalentzahlen Wasserstoff, Chlor, Sauerstoff, Schwefel u. a., welche Elemente sich gegenseitig vertreten können, um dem Verbindungsvermögen des Kohlenstoffs zu genügen ;

2) er verbindet sich mit sich selbst.

Aus diesen beiden Eigenschaften des Kohlenstoffs lassen sich, meiner Ansicht nach, alle Eigenthümlichkeiten, welche die organische Chemie darbietet, erklären. Auf die zweite Eigenschaft ist, wie ich glaube, hier zum ersten Mal aufmerksam gemacht worden; dieselbe scheint mir über die wichtige und bisher unerklärte Thatsache der Anhäufung der Kohlenstoffmolecule in den organischen Verbindungen Aufschluss zu geben. In den Verbindungen, in welchen 2, 3, 4, 5, 6 u. s. w. Kohlenstoffmolecule an einander gebunden sind, ist es der Kohlenstoff, welcher dem Kohlenstoff als Band dient.

Nicht der Wasserstoff ist es, welcher die Elemente der organischen Substanzen als Band zusammenhalten könnte. Hätte der Wasserstoff wie der Kohlenstoff das Vermögen, sich mit sich selbst zu verbinden, so müßten sich die Verbindungen H_4Cl_4 , H_6Cl_6 , H_8Cl_8 darstellen lassen.

Was den Sauerstoff betrifft, so nehme ich an, daß ein Atom dieses Körpers in Verbindung eine mächtige Verwandtschaft auf ein zweites Sauerstoffatom ausüben kann, welches selbst wieder mit einem anderen Element verbunden ist. Diese Verwandtschaft wird modificirt dadurch, welche Stellung in der electrischen Reihe den Elementen zukommt, mit welchen sich die Sauerstoffatome zusammengelagert haben. Die folgenden Entwicklungen werden, was ich hierunter verstehe, deutlicher machen.

Das höchste Verbindungsvermögen, welches für den Kohlenstoff bekannt ist, ist das des zweiten Grades, nämlich 4.

Das Combinationsvermögen des Sauerstoffs ist durch 2 ausgedrückt.

Alle Verbindungen des Kohlenstoffs lassen sich auf zwei Typen zurückführen. Der eine derselben ist repräsentirt durch das Symbol $n\text{CM}_4$; der andere ist repräsentirt durch das Symbol $n\text{CM}_4 - m\text{M}_2$, wo $m < n$ ist, oder auch durch $n\text{CM}_4 + m\text{CM}_2$, wo $n = 0$ werden kann.

Als Beispiele für den ersten Typus lassen sich die Alkohole, die fetten Säuren, die Glycole u. a. anführen. Für Methyl- und Aethylalkohol hat man die Formeln :



Man sieht leicht, dafs in dem Methylalkohol die Verbindungsgrenze für den Kohlenstoff = 4 ist, da der Kohlenstoff darin mit 3 At. Wasserstoff und 1 At. Sauerstoff verbunden ist; dieses Sauerstoffatom, dessen Verbindungsvermögen = 2 ist, ist wiederum mit einem anderen Sauerstoffatom vereinigt, welches seinerseits mit 1 At. Wasserstoff verbunden ist.

In dem Aethylalkohol befriedigt ein jedes von den beiden Kohlenstoffatomen sein Verbindungsvermögen einerseits durch Vereinigung mit 3 At. Wasserstoff oder Wasserstoff und Sauerstoff, und andererseits durch Vereinigung mit dem anderen Kohlenstoffatom. Der Sauerstoff ist darin in derselben Weise in Verbindung enthalten, wie es eben für den Methylalkohol besprochen wurde.

Diese Fälle zeigen uns Beispiele, wie der Kohlenstoff dem ersten Typus entsprechend Verbindungen bildet; jedes Kohlenstoffatom ist dem zweiten Verbindungsgrad entsprechend mit anderen Atomen vereinigt.

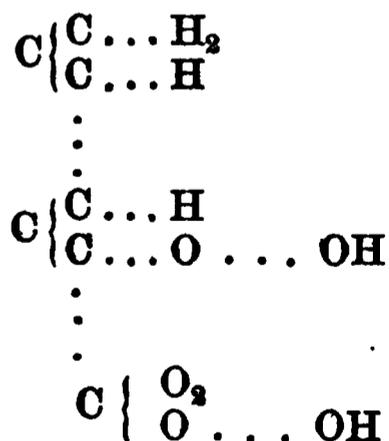
Elements sich in einem electropositiven Zustand befindet), — dafs die Anwesenheit solcher 2 At. Sauerstoff, sage ich, dafür nöthig ist, damit der negative Sauerstoff sich in demjenigen electrischen Zustande befinde, welcher den Körpern die Eigenschaften mittheilt, die im Allgemeinen als die der Säuren bezeichnet werden.

Es ist dies ein specieller Fall eines allgemeinen Gesetzes; denn es läfst sich nach meiner Theorie einsehen, wie der electropositive oder electronegative Werth der Elemente den electropositiven oder electronegativen Werth der anderen Elemente gegenseitig modificirt und bedingt.

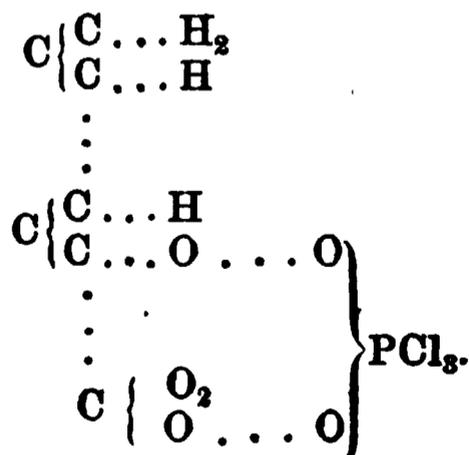
Dieses Gesetz ist verschieden von der electrochemischen Hypothese, welche die Chemiker früher vertheidigten, die aber niemals bei ihren Ansichten über die organischen Verbindungen vollständige Anwendung finden konnte. Das von mir aufgestellte Gesetz steht im Gegentheil mit der Anwendung der von mir vorgeschlagenen Theorie auf die That- sachen im vollkommensten Einklang.

Ich habe nur noch anzugeben, wie ich die Salicylsäure und das Salicyl-Trichlorophosphat, welches ich vor Kurzem kennen gelehrt habe *), betrachte :

Salicylsäure :



Salicyl-
Trichlorophosphat :



*) Diese Annalen CLX, 369.

Diese Formeln sind für jetzt hinreichend, meine Ansichten über die Constitution der Körper anzudeuten *).

Bemerkungen über A. S. Couper's neue chemische Theorie **);

von *Alexander Butlerow* in Kasan.

Die Aufstellung einer Theorie, meint Couper, ist der Zweck wissenschaftlicher Untersuchungen. Meiner Ansicht nach ist die Ausbildung einer Theorie die nothwendige Folge vorhergegangener Untersuchungen, der Zweck aber ist eher die Kenntnifs der Gesetze, nach welchen chemische Metamorphosen vor sich gehen. Durch die Kenntnifs der Gesetze werden wir mit den dieselben bedingenden allgemeinen Ursachen — den ursprünglichen Eigenschaften der Materie — bekannt. — Experimentelle Untersuchungen werden uns die Grundlage einer wahren chemischen Theorie liefern, welche die mathematische Theorie der von uns als chemische Affinität bezeichneten Molecularkraft sein wird. —

*) Wir haben hier von Couper's Theorie, auf welche sich die folgenden Bemerkungen Butlerow's beziehen, den von Couper selbst gegebenen Auszug aufgenommen. Kekulé (Compt. rend. XLVII, 378) hat hervorgehoben, daß er bereits (diese Annalen CIV, 129 und CVI, 129) die Nothwendigkeit dargelegt, bei der Erklärung der Eigenschaften der chemischen Verbindungen bis auf die Elemente selbst zurückzugehen, den Kohlenstoff als vieratomig und als mit sich selbst in Verbindung tretend betrachtet hat.

D. R.

***) Ann. chim. phys. [3] LIII, 469 (vgl. S. 46 dieses Heftes der Annalen).

Da aber die Affinität nicht nur die Ursache der Metamorphosen, sondern auch die der bestimmten Gruppierung der Elementaratome in einem chemisch zusammengesetzten Molecule ist, so muß diese Affinität nicht allein während der von ihr hervorgebrachten Molecularbewegung, sondern auch in dem Zustande des Gleichgewichtes der Materie studirt werden. Bis jetzt zeigt sich ein großer Mangel an Forschungen dieser Art, und es sind besonders die ohne die Zerstörung der Molecule möglichen Untersuchungen der physikalischen Eigenschaften der Körper, welche uns die Mittel zur Ergründung dieser Gruppierung geben können.

Was wir gegenwärtig chemische Theorie nennen, ist nichts weiter, als eine Reihe von Analogieen, die uns veranlassen, in den Erscheinungen, bei denen sie beobachtet wurden, ein und dasselbe Gesetz und gleiche Ursachen anzunehmen. — Solch eine Theorie dient uns bei Untersuchungen in dem Sinne als Wegweiser, daß wir, von der bekannten Analogie gewisser Eigenschaften ausgehend, auf die Aehnlichkeit anderer Eigenschaften schließen, und diese Voraussetzung experimentell zu beweisen suchen. — Wenn Thatsachen die Grundlage für eine Theorie geben, so kann dieselbe nicht falsch sein, so lange sie nicht über die Grenze der ersten hinausgeht, und wenn sie in manchen Erscheinungen nicht auf die Frage *warum?* antworten kann, so liegt die Ursache nur in der Unkenntniß der Thatsachen. Ist man durch Untersuchungen zu neuen Resultaten gelangt, so tritt die alte Theorie vor einer neuen zurück, bleibt aber, wenn sie in dem oben erwähnten Sinne genommen wird, doch innerhalb ihrer Grenzen wahr. — Man wird hieraus sehen, daß ich von einer chemischen Theorie viel weniger verlange, als Couper; wenn ich mich aber erühne, über seine Theorie einige Worte zu sagen, so ist es nur aus dem Grunde, daß auch ich, wie er, meine: ein rationelles Glauben for-

dert vorläufiges Prüfen und Zweifeln. Beides erscheint desto notwendiger, wenn man für eine neue Theorie die alte, welche der Wissenschaft so viel Nutzen wie die Gerhardt'sche gebracht hat, verlassen soll. Ich gestehe, daß die letztere nicht vollkommen dem gegenwärtigen Zustande der Wissenschaft entspricht, daß wir jetzt Analogieen in solchen Richtungen finden, welche von dieser Theorie nicht angezeigt sind; diese neue Analogieen schliessen aber die Existenz der früheren nicht aus. — Auch wird die neue Theorie doch keine andere Bedeutung haben, als die, welche wir oben überhaupt für jede gegenwärtig mögliche chemische Theorie angenommen haben: sie wird wahr sein, so lange man sie nicht zu weit ausdehnt, und es ist vorauszusehen, daß eine neue tiefere und — in diesem Sinne — rationellere Theorie nicht das letzte Wort der Wissenschaft sein, und mit der Zeit auch von einer anderen verdrängt werden wird.

Die doppelte Zersetzung, welche der Gerhardt'schen Schreibweise der Formeln zu Grunde liegt, und die nach der Meinung von Couper eine falsche Grundlage sein soll, ist nicht die einzige und allgemeine, aber doch die gewöhnlichste Art der chemischen Metamorphosen. Sie ist eine Analogie, die wir in der Mehrzahl der Metamorphosen wirklich finden, und vom Standpunkte dieser Analogie haben wir also das Recht, die Körper zu vergleichen. Der Typus $n_{\text{H}}^{\text{H}}\text{O}$, welchem Couper den Vorwurf macht, daß er in der Wirklichkeit nicht existirt, ist bestimmt, nicht die Moleculargruppirung, sondern nur die Idee der Theilung eines Körpers bei der doppelten Zersetzung auszudrücken, und es ist schwer einzusehen, warum er dabei selbstständig existiren und die Körper, deren Theilung er vorstellt, durch wirkliche Substitutionen hervorbringen sollte? Diese Theilung kann für einen und denselben Körper bei den verschiedenen Zer-

setzungen ebenfalls verschieden sein, jeder Theil des idealen Typus kann bald dem einen, bald dem anderen Theil des sich zersetzenden Körpers entsprechen; die Theilung aber bleibt immer als Thatsache stehen und der Typus bleibt wahr, da er nur diese Thatsache ausdrückt. Die Eigenschaft der Körper, sich in verschiedenen Richtungen zu theilen, könnte man als *chemische Spaltbarkeit* bezeichnen.

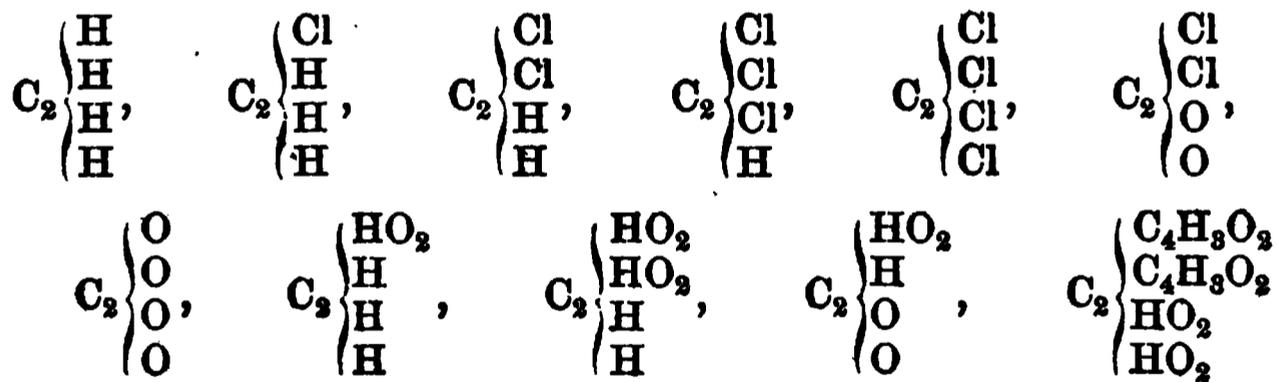
Obgleich die typischen Formeln der doppelten Zersetzung nicht die innere Constitution der Körper auszudrücken vermögen, so ist damit doch nicht gesagt, daß diese Constitution niemals bekannt werden könne, und ich glaube, Gerhardt selbst, indem er die Bezeichnung der Molecularstructur mit den jetzigen chemischen Formeln für unmöglich erklärte, dachte nicht, daß die Erkennung dieser Structur für immer unmöglich sei. Die neuen Entdeckungen erlauben uns, jetzt weiter als früher in unseren theoretischen Ansichten zu gehen; neue Wahrheiten aber schliessen die alten nicht aus, und keine Theorie, so lange sie in den Grenzen der Thatsachen bleibt, kann unsere Ansichten über die noch wenig bekannten Körper beschränken. Wenn es aber wirklich der Fall ist, wird es nicht ein Mangel der Theorie sein, sondern ein Fehler derer, die ihr einen anderen Sinn geben wollen. — Die Wissenschaft ist nun reif genug, um die Bedeutung einiger Eigenschaften der Elemente in der Bildung der zusammengesetzten Körper beurtheilen zu können, und die Möglichkeit einer so tiefen Auffassung ist schon von Kekulé ausgedrückt worden (diese Annalen CVI, 136). Auch manche andere von seinen theoretischen Ansichten haben Analogie mit denen von Couper, wofür ihnen auch, als früher ausgesprochenen, die Priorität zukommt.

Es versteht sich von selbst, daß es die Natur der Elemente ist, welche die verschiedene, mehr oder weniger complicirte Zusammensetzung ihrer Verbindungen bedingt. Davon

hängt es ab, daß in gewissen Reihen von Körpern, welche dasselbe Element enthalten, eine und dieselbe Proportion sich wiederholt. Eine der Verbindungen kann in diesem Falle als Typus für die anderen, zu derselben Reihe gehörenden angenommen werden. Kohlenstoff ist fast immer der Haupttheil der organischen Verbindungen, und die Mehrzahl solcher von ihnen, die eine gleiche Anzahl von Kohlenstoffatomen enthalten, können zu demselben Typus gerechnet werden. Ich habe schon ungefähr vor neun Monaten folgendes ausgesprochen: „Wenn man unter den Radicalen nur Reste versteht, welche ihre Constitution in einer gewissen Anzahl der Reactionen beibehalten, so können mit demselben Rechte, wie die organischen Gruppen und Elemente, auch die Reste

HO₂ vom Typus $\left. \begin{matrix} H \\ H \end{matrix} \right\} O_2$ *), NH₂ vom Typus $\left. \begin{matrix} H \\ H \end{matrix} \right\} N$ als Radicale

betrachtet werden, und man könnte annehmen, daß sie ein Atom eines Elementes in verschiedenen Gruppen substituieren können. In diesem Sinne würde man zum Beispiel folgende Körper als zu einem und demselben Typus der Molecular-structur gehörend ansehen:



u. s. w., u. s. w.“

Dieses war nicht veröffentlicht, ist aber vielen Mitgliedern einer Gesellschaft **), zu der ich zu gehören die Ehre hatte, nicht unbekannt geblieben. Das Princip der doppelten Zer-

*) Wie es Laurent annahm.

**) Chemische Gesellschaft zu Paris.

setzung annehmend, habe ich in diesen Formeln auch solche Körper zusammengestellt, welche mehr als ein doppeltes Kohlenstoffatom enthalten; es war aber der Kohlenstoff C_2 der ursprünglichen Gruppe, welcher nach meiner Meinung hier den Typus bedingte. Zugleich habe ich auch erwähnt, daß ähnliche Reihen der Körper mit der gleichen Zahl der Kohlenstoffatome schon von Kekulé (in seiner Abhandlung über das Knallquecksilber) zusammengestellt worden sind. Später haben Kekulé und Baeyer*) ähnliche Reihen erweitert, und für diese Analogieen der Proportionen und der Constitution den schon von Dumas vorgeschlagenen Namen *mechanischer Typen* angenommen.

Der mechanische Typus ist hier gleichsam das Muster einer Reihe von Verbindungen, welche alle dasselbe (oder ein analoges) Hauptelement enthalten, welches auch besonders die Ursache des typischen Characters ist und den man als *Kern* der Gruppe bezeichnen könnte.

Couper glaubt, daß die Betrachtung der Eigenschaften des Kohlenstoffs genügen würde, um alle charakteristischen That-sachen der organischen Chemie erklären zu können. Ich meine aber, daß es kaum der Fall ist, und daß sogar Couper selbst dabei im Widerspruche mit seiner Anschauungsweise der Cyanverbindungen steht. In diesen letzteren bildet vielmehr Stickstoff den Kern, da die von Couper angenommene Fünf-atomigkeit dieses Elementes für die Erklärung mancher charakteristischen Eigenschaften der Verbindungen unentbehrlich ist. — Die Hauptrolle des Stickstoffs kann noch leichter in den zu den Typen NH_3 und NH_4Cl gehörenden Verbindungen (zusammengesetzte Ammoniake, Tetrammoniumoxydhydrate, Tetrammoniumchlorüre, organische Arsen-, Antimon- und Phosphorverbindungen) bemerkt werden. Diese Körper kann man

*) De arsenici cum methylo conjunctionibus; Inauguraldissertation; Berlin 1858 (diese Annalen CVII, 257).

nur in Reihen bringen, wenn man sie als zu solchen Typen gehörend betrachtet.

Die Eigenschaft des Kohlenstoffes, mit sich selbst in Verbindung eingehen zu können, ist von Couper zuerst ausführlich ausgesprochen. Ich glaube jedoch, daß auch schon früher die Polymerie die Eigenschaft identischer Molecule, sich mit einander zu verbinden, bedeutet hat. Nur wurde diese Eigenschaft nicht ausschließlich dem in diesen Moleculen befindlichen Kohlenstoffe zugeschrieben; die Thatsachen aber, welche diese letztere Voraussetzung bestätigen könnten, fehlen auch bis jetzt gänzlich. Es ist wohl möglich, ein Kohlenstoffmolecul des mit ihm gebundenen Sauerstoffes, Wasserstoffes u. s. w. zu berauben; die nothwendige Bedingung ist aber dabei, wie auch Couper selbst sagt, eine Substitution der abgeschiedenen Atome durch eine äquivalente Zahl von Atomen anderer Elemente. Die complexen Kohlenstoffmolecule nC_2 existiren isolirt eben so wenig, wie der Typus $n\begin{matrix} H \\ H \end{matrix} \left. \vphantom{\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}} \right\} O$, und die Unentbehrlichkeit der Ersetzung in dem erwähnten Falle scheint wohl dafür zu sprechen, daß die Idee der Substitution nicht so falsch sei, wie man es glauben könnte. Andererseits scheint es, daß die Eigenschaft, mit sich selbst Verbindungen eingehen zu können, aufser dem Kohlenstoffe auch manchen anderen Elementen zugeschrieben werden kann; nur sind solche Fälle viel weniger häufig. Die unterschweflige und die Pentathionsäure enthalten z. B. Schwefel und Sauerstoff in derselben relativen Menge, und da auch hier der Wasserstoff ersetzt werden kann, so würde man die Kraft, welche das Molecul der letzteren Säure zusammenhält, mit demselben Rechte wie bei dem Kohlenstoffe, dem Schwefel oder dem Sauerstoffe, oder auch beiden zusammen zuschreiben können.

Indem man den Kohlenstoff als den Kern der meisten

organischen Verbindungen betrachtet, und annimmt, wie es Couper gethan hat, dafs er wenigstens in zwei Proportionen Verbindungen eingehen kann, so werden die allgemeinen Formeln, welche diese Proportionen ausdrücken, Formeln des mechanischen Typus sein. Setzt man in dem ersten von Couper vorgeschlagenen Ausdruck nC_2M_4 z. B. $n = 6$, so wird man $C_{12}H_{24}$ haben; die Grenze des Verbindungsvermögens für das complexe Kohlenstoffmolecul C_{12} ist aber M_{14} (allgemeiner Ausdruck = $C_{2n}M_{2n+2}$). Will man die typische Formel von Couper mit den Thatsachen in Uebereinstimmung bringen, so mufs man unter nM_4 Affinitätseinheiten verstehen, und zu denselben die Affinität des Kohlenstoffes selbst (zwei Affinitätseinheiten für jedes Molecul C_2), aufser der, die einem Molecule C_2 gehört, mitrechnen. Die zweite typische Formel $nC_2M_4 - mM_2$, wenn der Strich (—) das Zeichen der Verbindung vorstellen soll, wie in andern Formeln von Couper, stimmt mit den Thatsachen auch nicht überein; soll sie aber als nC_2M_4 minus mM_2 verstanden werden, so bekommt man für $n = 7$, $m = 6$ z. B. $C_{14}H_{28} - 12H = C_{14}H_{16}$, das heifst eine Verbindung mit der möglichst grofsen Menge von Wasserstoff. — Die Verbindung $C_{12}H_6$ aber, ihre Homologen, Naphtalin u. s. w., wo der Verbindungsgrad nicht der Formel $C_{2n}H_{2n+2}$, und sogar nicht der Proportion $C_{2n}H_{2n}$ entspricht, durch welche allgemeine Formeln sollen sie vorgestellt werden?

Die von Couper erwähnte Vieratomigkeit des Kohlenstoffmoleculs $C_2(C = 6)$, ist schon von Kekulé (diese Annalen CVI, 153) angenommen worden; diesem letzteren Chemiker gehört auch die Priorität der Betrachtung der freibleibenden Affinitätseinheiten, wenn ein Theil derselben für die Bildung eines zusammengesetzten Moleculs verbraucht worden ist. Dabei ist auch die Verschiedenheit des Kohlenstoffkernes in den Verbindungen, welche dem Aethyl ver-

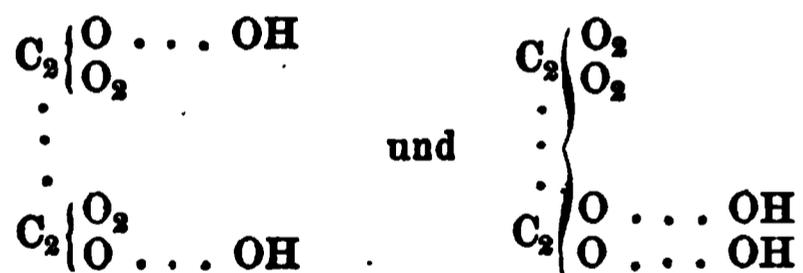
wandt und homolog sind, und derer zu den aromatischen Reihen gehörenden, von Kekulé in Betracht gezogen. Die Ansichten von Couper erklären aber diese Verschiedenheit nicht.

Nach Couper's Ansicht soll es unmöglich sein, das Sauerstoffäquivalent = 16 anzunehmen, und die Bildung der Salze als eine Ersetzung des Wasserstoffes durch Metall zu betrachten *). Es ist eine Thatsache, daß die Sauerstoffatome, wenn man $O = 8$ setzt, nur paarweise in den Verbindungen existiren, und warum? — Das wissen wir überhaupt eben so wenig, als das, warum die Aequivalentgrößen diese und nicht andere sind. Wenn man unter dem Aequivalente die kleinste Menge des Stoffes versteht, welche in einer Verbindung existiren kann, so erscheint es vollkommen logisch, $O = 16$ anzunehmen, und ich glaube, daß aus rein chemischen Gründen es kaum möglich ist, die Voraussetzung von Couper als begründet zu betrachten. Es sind keine Thatsachen bekannt, die für die (electrische?) Verschiedenheit des Sauerstoffzustandes in Säuren und Basen sprechen könnten; wenn man sogar diese Verschiedenheit für bewiesen annehmen würde, so hängt sie, wie Couper selbst bemerkt, vom Einflusse der benachbarten Molecule ab. In der doppelten Zersetzung bei der Bildung von Salzen (ob es eine Substitution des Metalls für Wasserstoff oder des Oxyds für Wasser ist), so wie auch bei jeder anderen, braucht man nicht vorauszusetzen, daß die Molecule, die sich gegenseitig substituiren, eine Weile im freien Zustande existiren müssen. Man kann sich dagegen, nach Kekulé (ibid.), die doppelte Zersetzung so vorstellen, daß die Molecule in dem ersten Momente sich aneinander lagern, und das entstandene Ganze dann wieder in neuer Richtung sich spaltet. Die von Kekulé

*) Der Unterschied, den man alsdann für die Bildung der Sauerstoff- und der Haloïdsalze, also für analoge Fälle, haben würde, spricht auch nicht zu Gunsten dieser Meinung.

angeführten Thatsachen machen eine solche Vorstellung wahrscheinlich. Nimmt man sie an, so kann man denken, daß der Wasserstoff des Wassers (wenn es als solches in den Säuren existirt) sich an das Molecül des in dem Oxyde eingeschlossenen Sauerstoffes lagert, und dabei doch neben dem mit ihm verbundenen Sauerstoffatom bleibt. Im Falle der Zustand der beiden Sauerstoffmolecule verschieden war, muß er durch den Einfluß des Wasserstoffes identisch werden, und dann, bei der Theilung, wird das Wasserstoffmolecul ohne Schwierigkeit den früheren Sauerstoff verlassen, da der neue seine Affinität gleichfalls vollkommen sättigt. Eine solche Voraussetzung ist wenigstens eben so wahrscheinlich, wie jede andere, die auf keinem directen Experiment beruht. Ich bin weit davon entfernt, dieselbe als eine bewiesene Wahrheit zu vertheidigen, glaube aber doch, daß sie ziemlich klar die Ungenügendheit des der Substitutionstheorie gemachten Vorwurfs zeigt.

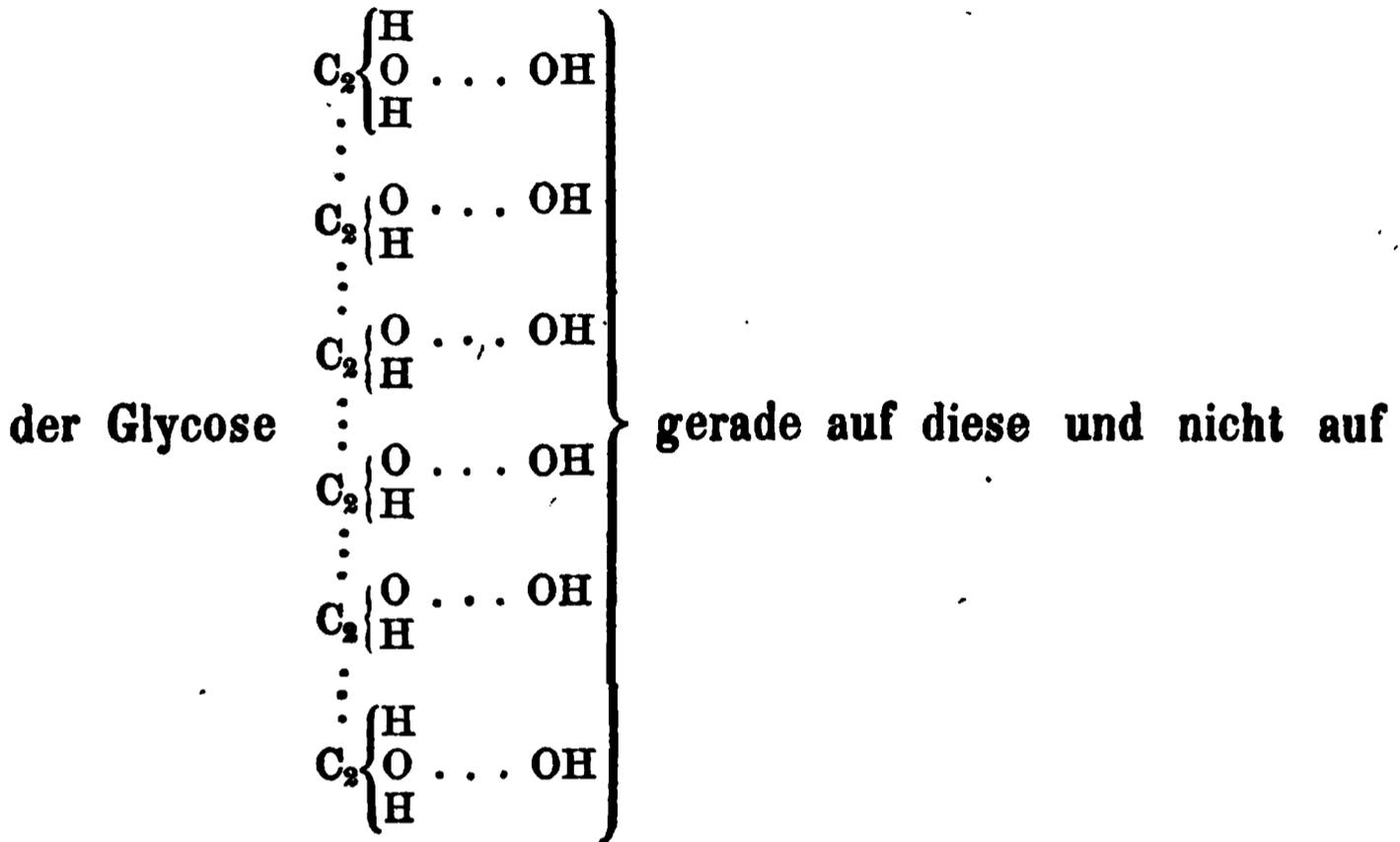
Weiter könnte man noch fragen, warum in den von Couper gegebenen Formeln der Oxalsäure



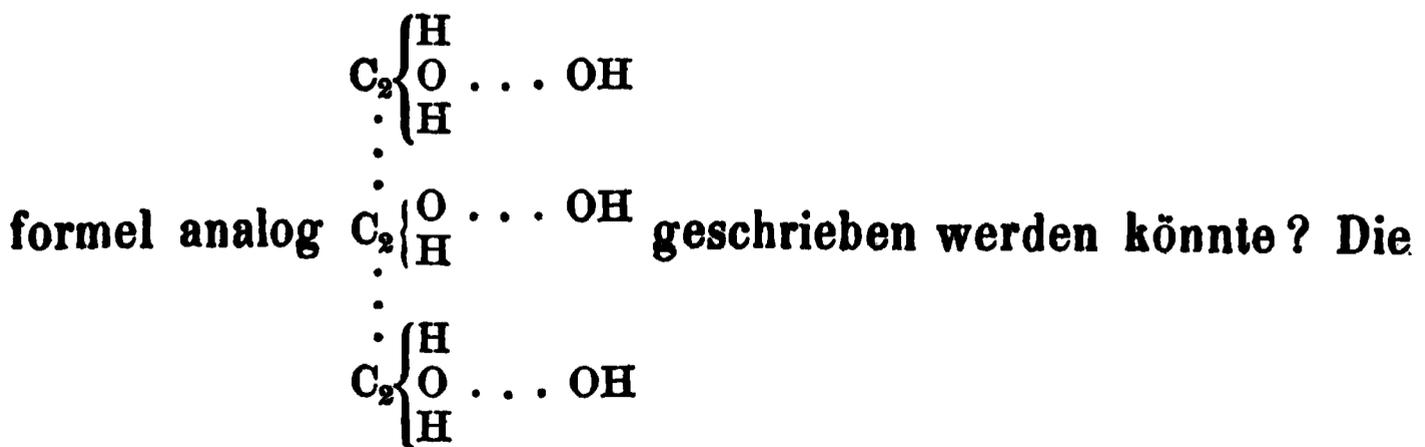
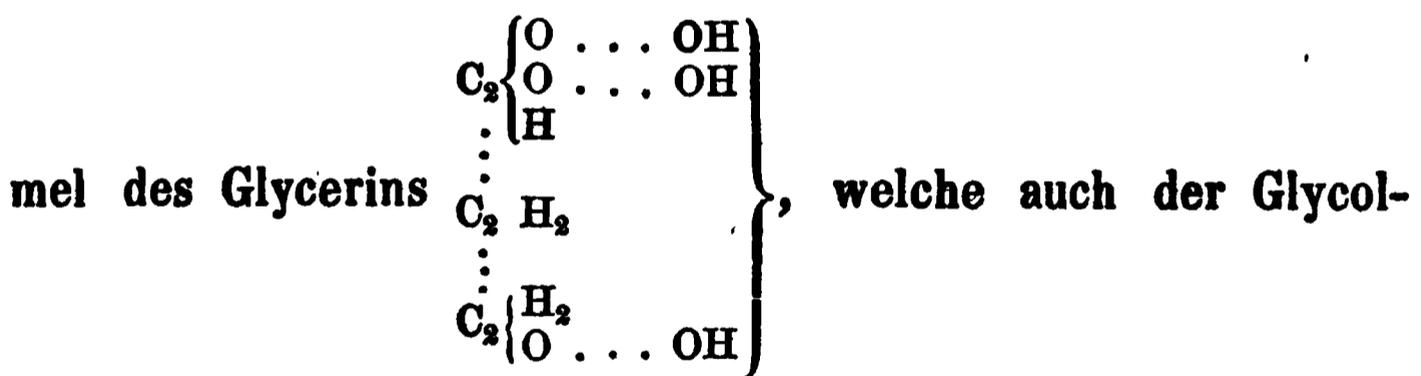
die zwei Atome des primären Sauerstoffes sich mit OH, statt unter sich selbst verbinden? Auf diese letzte Weise würden sie in ihrem Streben, sich paarweise zu vereinigen, befriedigt, und die Affinität des Kohlenstoffes würde dabei gesättigt werden. Der so gebildete Körper, wasserfreie Oxalsäure, würde zum mechanischen Typus C_4M_6 ($\text{C} = 6$) gehören, wie die Kohlensäure zum Typus C_2M_4 gehört. In der Wirklichkeit finden wir jedoch einen großen Unterschied in der Beständigkeit beider wasserfreien Säuren. Eben so fragt es sich, warum kein beständiges Kohlensäure-

hydrat $\text{C}_2 \left\{ \begin{array}{l} \text{O} \dots \text{OH} \\ \text{O}_2 \\ \text{O} \dots \text{OH} \end{array} \right.$ existirt?

Man könnte die Unbequemlichkeit der neuen Formeln in practischer Hinsicht übersehen, wenn sie sich durchaus nicht anders construiren lassen würden. Sie drücken gewifs manche Beziehungen der Affinität der Elemente bei der Bildung der durch ihre Verbindung entstandenen Körper aus; aber doch drängt sich die Frage auf, warum sind die Symbole des Sauerstoffes und des Wasserstoffes in der Formel



eine andere Weise unter die Kohlenstoffatome vertheilt? Warum ist diese Vertheilung eine andere, als in der For-



Quantität der bei 'der Bildung des zusammengesetzten Körpers wirkenden Affinitäten scheint die Nothwendigkeit solcher bestimmten Vertheilung nicht zu bedingen!

Den Thatsachen gemäß kann man für Stickstoff, nach Couper, M_5 als die Grenze des Verbindungsvermögens annehmen, aber anstatt M_3 (im Ammoniak) für die erste Stufe desselben zu halten, könnte man glauben, daß auch niedrigere Stufen existiren: die Stickstoffoxyde nämlich können auch vielleicht ihren mechanischen Typus ganzen Reihen von Verbindungen mittheilen? Bei dem mit Stickstoff analogen Phosphor, finden wir z. B. in der That, daß die Wasserstoffverbindungen die Proportionen dieser Oxydationsstufen wiederholen.

Ist die Grenze der Stickstoffaffinität = 5, so muß das Cyan die freie Affinität, wie Couper annimmt, = 1 haben; diese letztere wird bei der Bildung des gasförmigen Chlorcyans zum Binden des Chloratoms in Anspruch genommen. Warum aber besitzt dann das Chlorcyan ein so großes Streben zur Bildung von Polymeren? Hier sind keine Körper zugegen, die nach der neuen Theorie die Ursache der Verdoppelung, wie z. B. Sauerstoff im Aether, sein könnten!

Wie schon oben bemerkt wurde ist die Zeit gekommen, weiter als Gerhardt zu gehen und die Ureigenschaften der Elemente in Betracht zu ziehen; neue Theorieen dieser Art werden aber doch keine andere Bedeutung haben, als die, welche wir überhaupt für jede gegenwärtig mögliche chemische Theorie annehmen. Sie können tiefer als die früheren sein, aber doch werden sie noch nicht alle charakteristischen Thatsachen der Wissenschaft erklären können, und die Ursache dieser Ungenügendheit wird nicht in den Theorieen, sondern im Mangel an Erfahrungen liegen!

Ich habe meinen Versuch, die Körper, die einen und denselben Kohlenstoffkern enthalten, aber verschiedene Radicale (Reste) geben, als zu einem Typus gehörend zu betrachten und in Reihen zu bringen, früher oben angeführt. — Von dem Principe der doppelten Zersetzung ausgehend habe ich in den erwähnten Formeln die Substitution des Wasserstoffes durch kohlenstoffhaltige Gruppen angenommen. — In der That, wenn die Rolle, welche einer Atomgruppe in der Verbindung zukommt, nur von der Menge ihrer freien Affinität abhängig ist, so muß es gleich sein, ob es ein einfaches Atom, oder eine zusammengesetzte Gruppe ist. Man würde dann sagen können, daß zwei oder mehrere Gruppen sich überall ersetzen können, wenn nur die Menge der freien Affinität des austretenden und des eintretenden Theiles dieselbe ist, so daß zwei einatomige Molecule (freie Affinität = 1) für ein zweiatomiges (freie Affinität = 2), und drei einatomige für ein dreiatomiges (freie Affinität = 3) eintreten müssen. Diese Ansicht ist auch gegenwärtig allgemein verbreitet.

In irgend einer zusammengesetzten Gruppe, indem sie ein, zwei oder drei monatomige Molecule verliert, werden ein, zwei oder drei Affinitätseinheiten frei; der Rest wird nun ein ein-, zwei- oder dreiatomiges Radical vorstellen, und wenn man, um den mechanischen Typus der Gruppe zu erhalten, nur diese freigewordene Affinität binden muß, so wird der Typus unverändert bleiben, sobald dieses Binden im ersten Falle durch eine einatomige Gruppe, im zweiten Falle durch eine zweiatomige oder zwei einatomige Gruppen u. s. w. ausgeführt ist.

Von der anderen Seite könnte man aber auch fragen: ob es nur die Menge der freien Affinität ist, welche die Rolle einer Atomgruppe bedingt? ihr Volumen, der Raum,

den sie in einer Verbindung einnimmt, sollte er keinen Einfluss auf die Erhaltung des mechanischen Typus haben?

Vorausgesetzt, dass in einer Reihe der zu demselben mechanischen Typus gehörenden Körper die in den Reactionen unangegriffen bleibenden Reste (ein-, zwei- und dreiatomige Radicale) dieselbe Structur haben, so wird man zum Schlusse geführt, dass z. B. das Volum des Kohlenstoffmoleculs C_2 (vieratomigen Radicals) kleiner als jenes des dreiatomigen Radicals C_2H , und das Volum des letzteren abermals kleiner als jenes des zweiatomigen Radicals C_2H_2 sein muss u. s. w., da die beiden ersten nur Theile des letzten, welche, ohne Veränderung der relativen Lage der Elementaratome, einfach durch Verlust entstanden sind.

Zugleich kann man annehmen, dass die einatomigen Radicale einem Atome eines einatomigen Elementes (Wasserstoff, Chlor u. s. w., welche sie ohne das Volum des Körpers zu verändern Atom für Atom ersetzen können) äquivalent sind, und dieses nicht nur in Hinsicht der Menge der freien Affinität, sondern auch bezüglich des Raumes, den sie in den Verbindungen einnehmen. — Aethylglycol $\left. \begin{matrix} C_4H_4 \\ H_2 \end{matrix} \right\} O_4$

und essigsaurer Aether desselben $2 \left(\begin{matrix} C_4H_4 \\ C_4H_3O_2 \end{matrix} \right) \left. \right\} O_4$ können alsdann gleiche Molecularstructur haben; hingegen Oxalsäureäther

$2 \left(\begin{matrix} C_4O_4 \\ C_4H_5 \end{matrix} \right) \left. \right\} O_4$ und Oxalsäureglycoläther $\left. \begin{matrix} C_4O_4 \\ C_4H_4 \end{matrix} \right\} O_4$ (wenn solcher existirte), in welchen der Theil C_4O_8 beiden Verbindungen gehört und C_4H_5 gröfser als C_4H_4 ist, müssten entweder verschiedene Volume oder verschiedene Molecularstructur (mechanischen Typus) haben. Dasselbe würde man

von $\left. \begin{matrix} C_4H_5 \\ H \\ H \end{matrix} \right\} N$ und $\left. \begin{matrix} C_4H_4 \\ H \end{matrix} \right\} N$, im Falle dieser letztere Körper zu

erhalten wäre, behaupten müssen. Im Allgemeinen, wenn man ein einatomiges und ein zweiatomiges Radical hat, welche beide Reste der zu demselben Typus gehörenden Verbindungen vorstellen, so kann der zweite, bei der oben gemachten Voraussetzung, nicht zwei Molecule des ersten (oder 2 H) ohne Veränderung des mechanischen Typus ersetzen, da er dem Raume nach kleiner als der erste ist *).

Im Falle diese Voraussetzungen ihre Bestätigung in Versuchen gefunden hätten, so würden sie zur Annahme der Existenz anderer Substitutionen, als der, die mit der Veränderung des mechanischen Typus vor sich gehen, führen. — In der That, wenn ein zweiatomiges Radical, statt Wasserstoff dessen Verlust seine Basicität bedingt, mit einem Molecule eines einatomigen Radicals verbunden würde, so müßte es zu einem monatomigen Radicale werden; ein dreiatomiges Radical, mit einem oder zwei Moleculen des einatomigen verbunden, würde zwei- oder einatomig werden u. s. w. — Die Existenz einer Menge solcher Verbindungen, welche zugleich mehrere Radicale von verschiedener Basicität enthalten, müßte dann möglich sein.

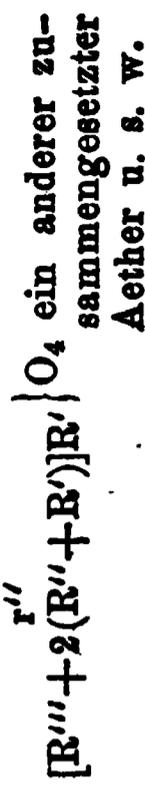
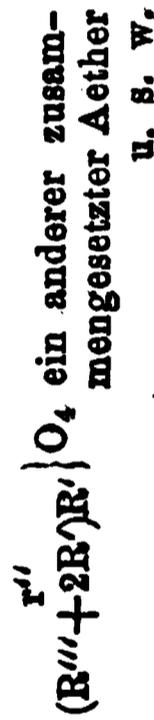
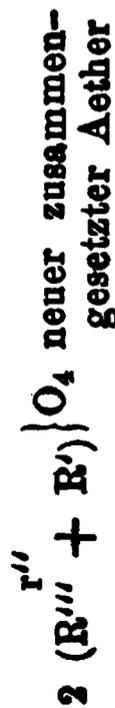
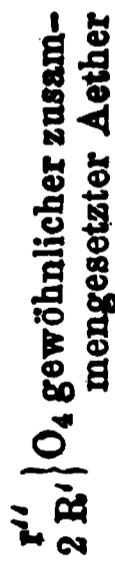
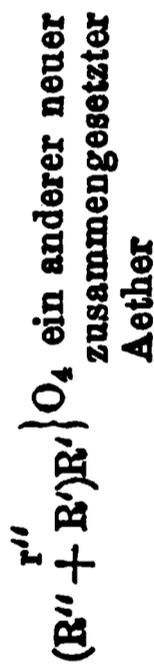
Bezeichnet man mit C ein Alkoholradicalhydrür, wo alle freie Affinität durch Wasserstoff gesättigt ist, und mit 1 jeden Wasserstoffatom, so bekommt man : $C - 1 =$ einatomiges Radical (Rest) $= R'$; $C - 2 =$ zweiatomiges Radical $= R''$; $C - 3 =$ dreiatomiges Radical $= R'''$. — $R'' + R'$ würde dann ein neues zusammengesetztes ein-

*) Ich habe in diesen Tagen, bei der Einwirkung des Jodmethylens auf oxalsaures Silberoxyd, einen Körper erhalten, den ich noch nicht weiter untersucht habe. Er ist möglicherweise eine Verbindung dieser Art, und stellt vielleicht den ersten Oxalsäureäther eines zweibasischen Alkoholradicals vor.

atomiges Radical, $R'' + 2R'$ auch ein neues einatomiges Radical; $R''' + R'$ ein neues zweiatomiges Radical u. s. w. sein.

Für eine zweibasische Säure $R'' \left\{ O_4 \right. H_2$ müßte dann die Existenz folgender Derivate möglich

werden :



Ich lege keinen grossen Werth auf diese theoretische Ansicht, und übergebe sie der Oeffentlichkeit nur aus dem Grunde, weil sie vielleicht die Veranlassung zu manchen Versuchen in einer neuen Richtung sein wird.

Kasan, d. 1./13. December 1858.

Tabellen über specifische Gewichte von Salzlösungen ;

von Dr. *Hugo Schiff* in Bern.

Eine Reihe von Untersuchungen über Berechnung des spec. Gewichts verflüssigter Gase und geschmolzener starrer Körper (diese Annalen CVII, 293 und CVIII, 326) führten zur Aufstellung von Formeln, welche uns ermöglichen, das spec. Gewicht von Salzlösungen verschiedener Stärke zu berechnen.

Die mittelst dieser Formeln berechneten Tabellen, welche ich im Folgenden mittheile, haben nicht nur in so fern ein practisches Interesse, weil wir daraus den dem spec. Gewicht der Lösung entsprechenden Procentgehalt an gelöster Substanz entnehmen können, sondern auch deshalb, weil wir mittelst derselben auch Gemenge zweier Salze annähernd quantitativ zu analysiren im Stande sind.

Haben wir nämlich eine Lösung vor uns, welche p Procente eines Gemenges zweier Salze enthält, oder was dasselbe ist, ein Gemisch zweier Salzlösungen, so können wir die Lösung — den Procentgehalt der einzelnen Lösungen vor der Mischung ganz außer Acht lassend — so betrachten, als bestände sie aus einer Anzahl Volume einer p procentigen Lösung des einen, und dem Reste einer ebenfalls p procentigen Lösung des anderen Salzes. Wir brauchen also nur zu wissen, welches das gegenseitige Volumverhältniß der beiden Lösungen ist, um damit zu gleicher Zeit zu erfahren, wieviel von jedem Salze sich in der Lösung befindet.

Versuchen wir nun, den ersten Theil dieses Satzes an einem bestimmten Falle darzulegen.

100 CC. einer 20procentigen Glaubersalzlösung wiegen 108,07 Grm. und enthalten 21,614 Grm. Glaubersalz.

100 CC. einer 10procentigen Kochsalzlösung wiegen 107,05 Grm. und enthalten 10,705 Grm. Kochsalz. Wir haben also
215,12 Grm. Lösung enthaltend 32,319 Grm. oder 15,024 pC. Salz.

Wenn nun der erste Theil des obigen Satzes richtig ist, so müßten wir, wenn wir die angeführten Mengen Glaubersalz und Kochsalz als 15,024procentige Lösungen in Rechnung bringen, wiederum 215,12 Grm. oder 200 CC. erhalten. Das spec. Gewicht einer 15,024procentigen Glaubersalzlösung ist bei mittlerer Temperatur 1,0602, dasjenige einer Kochsalzlösung gleichen Gehalts 1,1092, und es geben demnach :

21,614 Grm. Glaubersalz	143,86 Grm. =	135,70 CC. Lösung
10,705 Grm. Kochsalz	71,26 Grm. =	64,25 CC. „
		215,12 Grm. = 199,95 CC.

Beide Berechnungen stimmen also genügend überein, und es fragt sich nun, wie wir zur Kenntnifs der Volummengen der einzelnen Lösungen gelangen.

Wenn wir aus einer abgewogenen Menge eines Gemisches zweier Salze und einer gewogēnen Menge Wassers eine bestimmte Menge Lösung bereiten, so ist uns deren Procentgehalt an gelöster Substanz durch die Abwägung bekannt, und wir brauchen nur das spec. Gewicht der Lösung zu bestimmen, um zu erfahren, welchem Volum die bekannte Menge Lösung entspricht.

Gesetzt nun, wir hätten aus unserem Salzgemenge D Grm. einer pprocentigen Lösung bereitet und dieselben entsprechend V Cubikcentimeter gefunden, so könnten wir diese V CC. nach dem Früheren als aus x CC. einer pprocentigen Lösung des einen, und (V — x) CC. einer pprocentigen Lösung des anderen Salzes bestehend betrachten. Ist nun das specifische Gewicht einer pprocentigen Lösung des

einen Salzes = d , dasjenige einer p procentigen Lösung des anderen = δ , so erhalten wir die Gleichung :

$$xd + (V - x)\delta = D,$$

also die Volummenge der einen Salzlösung :

$$x = \frac{D - V\delta}{d - \delta}$$

und aus dem spec. Gewicht d der Lösung deren Gewicht :

$$P = \frac{d(D - V\delta)}{d - \delta} = \frac{D - V\delta}{1 - \frac{\delta}{d}}$$

Wir haben in unserer Lösung p Procente Salz, und es beträgt also die Menge desselben :

$$G = \frac{p(D - V\delta)}{100 - \frac{100\delta}{d}}$$

Da wir aber zur Bereitung unserer Lösung eine abgewogene Menge des Salzgemisches genommen haben, so finden wir die Menge des anderen Salzes aus der Differenz.

Es ist wohl zu beachten, daß diese Methode der Analyse nur dann anwendbar ist, wenn die beiden Salze, aus welchen das Gemisch besteht, sich in wässriger Lösung nicht gegenseitig zersetzen. Sie wäre z. B. nicht anwendbar bei einem Gemische von Potasche und Natronsalpeter, welche Salze sich in Lösung zu Soda und Kalisalpeter umsetzen. In einem solchen Falle hätte man, wenn das Gemenge die beiden Salze nicht gerade zu gleichen Aequivalenten enthielte, nicht zwei, sondern mindestens drei Salze in Lösung.

In den Tabellen, welche ich nun folgen lasse, ist unter P der Procentgehalt der Lösung, unter D das spec. Gewicht derselben bei der Versuchstemperatur verzeichnet. Für die gewässerten Salze ist unter p noch der Gehalt an wasserfreiem Salz anzugeben. Um willkürliche Aenderungen zu vermeiden, habe ich die spec. Gewichte, so wie sie sich aus der Rechnung ergaben, mit vier Decimalen aufgeführt.

Natriumphosphat $\text{PNa}_2\text{HO}_4 + 12 \text{H}_2\text{O}$. $t = 19^\circ$.

P	D	p	P	D	p
1	1,0041	0,397	7	1,0292	2,779
2	1,0083	0,794	8	1,0332	3,176
3	1,0125	1,191	9	1,0376	3,573
4	1,0166	1,588	10	1,0418	3,970
5	1,0208	1,985	11	1,0460	4,367
6	1,0250	2,382	12	1,0503	4,764

Natriumsulfat $\text{SNa}_2\text{O}_4 + 10 \text{H}_2\text{O}$. $t = 19^\circ$.

1	1,0040	0,441	16	1,0642	7,056
2	1,0079	0,882	17	1,0683	7,497
3	1,0118	1,323	18	1,0725	7,938
4	1,0158	1,764	19	1,0766	8,379
5	1,0198	2,205	20	1,0807	8,820
6	1,0238	2,646	21	1,0849	9,261
7	1,0278	3,087	22	1,0890	9,702
8	1,0318	3,528	23	1,0931	10,143
9	1,0358	3,969	24	1,0973	10,584
10	1,0398	4,410	25	1,1015	11,025
11	1,0439	4,851	26	1,1057	11,466
12	1,0479	5,292	27	1,1100	11,907
13	1,0520	5,733	28	1,1142	12,348
14	1,0560	6,174	29	1,1184	12,789
15	1,0601	6,615	30	1,1226	13,230

Eine Anzahl von Bestimmungen, die ich bei Untersuchungen über übersättigte Glaubersalzlösungen anstelle, so wie auch einige im Jahresberichte für 1857 mitgetheilte Bestimmungen von W. Schmidt stimmen mit der früher aufgestellten Formel vollkommen überein.

Magnesiumnitrat $\text{NMgO}_3 + 3 \text{H}_2\text{O}$. $t = 21^\circ$.

P	D	p	P	D	p
2	1,0078	1,156	28	1,1216	16,184
4	1,0158	2,312	30	1,1312	17,348
6	1,0239	3,468	32	1,1410	18,504
8	1,0321	4,624	34	1,1508	19,660
10	1,0405	5,780	36	1,1608	20,816
12	1,0490	6,936	38	1,1709	21,972
14	1,0577	8,092	40	1,1811	22,128
16	1,0663	9,248	42	1,1914	23,284
18	1,0752	10,404	44	1,2019	24,440
20	1,0843	11,560	46	1,2124	25,596
22	1,0934	12,716	48	1,2231	26,750
24	1,1026	13,872	50	1,2340	27,900
26	1,1120	15,028			

Chlorcalcium $\text{CaCl} + 3 \text{H}_2\text{O}$. $t = 18^\circ,3$.

P	D	p	P	D	p
1	1,0039	0,507	36	1,1575	18,245
2	1,0079	1,014	37	1,1622	18,752
3	1,0119	1,521	38	1,1671	19,259
4	1,0159	2,028	39	1,1719	19,766
5	1,0200	2,534	40	1,1768	20,272
6	1,0241	3,041	41	1,1816	20,779
7	1,0282	3,548	42	1,1865	21,286
8	1,0323	4,055	43	1,1914	21,793
9	1,0365	4,562	44	1,1963	22,300
10	1,0407	5,068	45	1,2012	22,806
11	1,0449	5,575	46	1,2062	23,313
12	1,0491	6,082	47	1,2112	23,820
13	1,0534	6,587	48	1,2162	24,327
14	1,0577	7,096	49	1,2212	24,834
15	1,0619	7,601	50	1,2262	25,340
16	1,0663	8,107	51	1,2312	25,847
17	1,0706	8,611	52	1,2363	26,354
18	1,0750	9,121	53	1,2414	26,861
19	1,0794	9,625	54	1,2465	27,368
20	1,0838	10,136	55	1,2516	27,874
21	1,0882	10,643	56	1,2567	28,381
22	1,0927	11,150	57	1,2618	28,888
23	1,0972	11,657	58	1,2669	29,395
24	1,1017	12,164	59	1,2721	29,902
25	1,1062	12,670	60	1,2773	30,408
26	1,1107	13,177	61	1,2825	30,915
27	1,1153	13,684	62	1,2877	31,422
28	1,1199	14,191	63	1,2929	31,929
29	1,1246	14,698	64	1,2981	32,436
30	1,1292	15,204	65	1,3034	32,942
31	1,1339	15,711	66	1,3087	33,449
32	1,1386	16,218	67	1,3140	33,956
33	1,1433	16,725	68	1,3193	34,463
34	1,1480	17,232	69	1,3246	34,970
35	1,1527	17,738	70	1,3300	35,476

Kupfersulfat $\text{SCu}_2\text{O}_4 + 5 \text{H}_2\text{O}$. $t = 18^\circ$.

1	1,0063	0,637	13	1,0854	8,287
2	1,0126	1,275	14	1,0923	8,925
3	1,0190	1,912	15	1,0993	9,562
4	1,0254	2,550	16	1,1063	10,200
5	1,0319	3,187	17	1,1135	10,837
6	1,0384	3,825	18	1,1208	11,474
7	1,0450	4,462	19	1,1281	12,111
8	1,0516	5,100	20	1,1354	12,750
9	1,0582	5,737	21	1,1427	13,387
10	1,0649	6,375	22	1,1501	14,025
11	1,0716	7,012	23	1,1585	14,662
12	1,0785	7,650	24	1,1659	15,300

P	D	p	P	D	p
25	1,1738	15,938	28	1,1980	17,848
26	1,1817	16,574	29	1,2063	18,486
27	1,1898	17,211	30	1,2146	19,125

Chlormagnesium $\text{MgCl} + 3 \text{H}_2\text{O}$. $t = 24^\circ$.

2	1,0069	0,936	42	1,1519	19,656
4	1,0138	1,872	44	1,1598	20,592
6	1,0207	2,808	46	1,1677	21,528
8	1,0276	3,744	48	1,1756	22,464
10	1,0345	4,680	50	1,1836	23,400
12	1,0415	5,616	52	1,1918	24,336
14	1,0485	6,552	54	1,2000	25,272
16	1,0556	7,488	56	1,2083	26,208
18	1,0627	8,424	58	1,2167	27,144
20	1,0698	9,360	60	1,2252	28,080
22	1,0770	10,296	62	1,2338	29,016
24	1,0842	11,232	64	1,2425	29,952
26	1,0915	12,168	66	1,2513	30,888
28	1,0988	13,104	68	1,2602	31,824
30	1,1062	14,040	70	1,2692	32,760
32	1,1137	14,976	72	1,2783	33,696
34	1,1212	15,912	74	1,2875	34,632
36	1,1288	16,848	76	1,2968	35,568
38	1,1364	17,784	78	1,3063	36,504
40	1,1441	18,720	80	1,3159	37,440

Zinksulfat $\text{SZn}_2\text{O}_4 + 7 \text{H}_2\text{O}$. $t = 20^\circ,5$.

1	1,0057	0,56	24	1,1491	18,44
2	1,0115	1,12	25	1,1560	14,00
3	1,0173	1,68	26	1,1629	14,56
4	1,0231	2,24	27	1,1699	15,12
5	1,0289	2,80	28	1,1770	15,68
6	1,0348	3,36	29	1,1842	16,24
7	1,0407	3,92	30	1,1914	16,80
8	1,0467	4,48	31	1,1987	17,36
9	1,0527	5,04	32	1,2060	17,92
10	1,0588	5,60	33	1,2134	18,48
11	1,0649	6,16	34	1,2209	19,04
12	1,0710	6,72	35	1,2285	19,60
13	1,0772	7,28	36	1,2362	20,16
14	1,0835	7,84	37	1,2439	20,72
15	1,0899	8,40	38	1,2517	21,28
16	1,0962	8,96	39	1,2595	21,84
17	1,1026	9,52	40	1,2674	22,40
18	1,1091	10,08	41	1,2754	22,96
19	1,1156	10,64	42	1,2834	23,52
20	1,1222	11,20	43	1,2917	24,08
21	1,1288	11,76	44	1,3000	24,64
22	1,1355	12,32	45	1,3088	25,20
23	1,1423	12,88	46	1,3167	25,76

P	D	p	P	D	p
47	1,3252	26,32	54	1,3871	30,24
48	1,3338	26,88	55	1,3964	30,80
49	1,3424	27,44	56	1,4057	31,36
50	1,3511	28,00	57	1,4151	31,92
51	1,3599	28,56	58	1,4246	32,48
52	1,3688	29,12	59	1,4342	33,04
53	1,3779	29,68	60	1,4439	33,60

Chlorbaryum $BaCl + H_2O$. $t = 21^{\circ},5$.

1	1,0073	0,853	16	1,1302	13,641
2	1,0147	1,705	17	1,1394	14,494
3	1,0222	2,558	18	1,1488	15,346
4	1,0298	3,410	19	1,1584	16,199
5	1,0374	4,263	20	1,1683	17,051
6	1,0452	5,115	21	1,1783	17,904
7	1,0530	5,968	22	1,1884	18,756
8	1,0610	6,821	23	1,1986	19,609
9	1,0692	7,673	24	1,2090	20,461
10	1,0776	8,526	25	1,2197	21,314
11	1,0861	9,379	26	1,2304	22,166
12	1,0947	10,231	27	1,2413	23,019
13	1,1034	11,084	28	1,2523	23,871
14	1,1122	11,936	29	1,2636	24,724
15	1,1211	12,789	30	1,2750	25,577

Eisensulfat $SFe_2O_4 + 7 H_2O$. $t = 17^{\circ},2$.

1	1,0052	0,547	21	1,1214	11,487
2	1,0105	1,094	22	1,1278	12,034
3	1,0158	1,641	23	1,1343	12,581
4	1,0212	2,188	24	1,1408	13,128
5	1,0266	2,735	25	1,1473	13,675
6	1,0321	3,282	26	1,1539	14,222
7	1,0377	3,829	27	1,1606	14,769
8	1,0433	4,376	28	1,1673	15,316
9	1,0490	4,923	29	1,1740	15,863
10	1,0547	5,470	30	1,1808	16,410
11	1,0605	6,017	31	1,1876	16,957
12	1,0664	6,564	32	1,1945	17,504
13	1,0723	7,111	33	1,2014	18,051
14	1,0782	7,658	34	1,2084	18,598
15	1,0842	8,205	35	1,2154	19,145
16	1,0903	8,752	36	1,2225	19,692
17	1,0964	9,299	37	1,2296	20,239
18	1,1026	9,846	38	1,2368	20,786
19	1,1088	10,393	39	1,2440	21,333
20	1,1151	10,940	40	1,2513	21,880

P	D	P	D	P	D
19	1,1605	33	1,3138	47	1,5142
20	1,1705	34	1,3262	48	1,5305
21	1,1807	35	1,3389	49	1,5471
22	1,1911	36	1,3519	50	1,5640
23	1,2016	37	1,3653	51	1,5810
24	1,2122	38	1,3791	52	1,5984
25	1,2229	39	1,3933	53	1,6162
26	1,2336	40	1,4079	54	1,6343
27	1,2445	41	1,4224	55	1,6528
28	1,2556	42	1,4371	56	1,6717
29	1,2669	43	1,4520	57	1,6911
30	1,2784	44	1,4671	58	1,7109
31	1,2899	45	1,4825	59	1,7311
32	1,3017	46	1,4982	60	1,7517

Chlotkalium KCl. $t = 17^{\circ},5$.

1	1,0062	9	1,0586	17	1,1152
2	1,0125	10	1,0655	18	1,1225
3	1,0189	11	1,0725	19	1,1298
4	1,0254	12	1,0795	20	1,1372
5	1,0319	13	1,0866	21	1,1446
6	1,0385	14	1,0937	22	1,1521
7	1,0451	15	1,1008	23	1,1597
8	1,0518	16	1,1080	24	1,1673

Chlornatrium NaCl. $t = 20^{\circ} *$.

1	1,0066	10	1,0705	19	1,1408
2	1,0133	11	1,0781	20	1,1490
3	1,0201	12	1,0857	21	1,1572
4	1,0270	13	1,0934	22	1,1655
5	1,0340	14	1,1012	23	1,1738
6	1,0411	15	1,1090	24	1,1822
7	1,0483	16	1,1168	25	1,1906
8	1,0556	17	1,1247	26	1,1990
9	1,0630	18	1,1327	27	1,2075

Die in den vorstehenden Tabellen enthaltenen Resultate habe ich in Fig. 2 der Tafel I mit möglichster Genauigkeit graphisch aufzuzeichnen gesucht. Es sind die Procentgehalte

*) Einige von G. Dahlmann (Jahresbericht für 1854, S. 323) mitgetheilte Bestimmungen von Steinsalzlösungen stimmen mit diesen Angaben sehr nahe überein.

als Abscissen, die specifischen Gewichte als Ordinaten aufgetragen. Eine weitere Reihe von Untersuchungen nebst den daraus sich ergebenden Tabellen werde ich später nachfolgen lassen.

Bern, im December 1858.

Ueber die Einwirkung des Ammoniaks auf Chlorbenzol;
nach *A. Engelhardt* *).

Engelhardt hatte früher **) , wie H. L. Buff ***) und wie Limpricht und C. Wicke †), das Chlorbenzol $C_{14}H_6Cl_2$ als die Chlorverbindung eines zweiatomigen Radicals $C_{14}H_6$ betrachtet und dieses Radical in andere Verbindungen übergeführt, und er, wie Limpricht und Wicke, hatte die Ansicht ausgesprochen, das Hydrobenzamid sei als $N_2(C_{14}H_6)_3$, von dem Typus N_2H_6 abgeleitet, zu betrachten. Was diese Chemiker bisher über das Verhalten des Chlorbenzols zu Ammoniak angegeben hatten, bot dieser Betrachtungsweise keine directe Unterstützung. Engelhardt hat aber jetzt mitgetheilt, dafs bei lange andauernder Einwirkung von wässerigem Ammoniak auf Chlorbenzol Hydrobenzamid entsteht.

Als Chlorbenzol mit etwa dem 20 fachen Volumen Ammoniakflüssigkeit übergossen in einer gut verschlossenen Flasche bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen wurde,

*) Petersb. Acad. Bull. XVII, 168.

**) Daselbst XVI, 49.

***) Diese Annalen C, 238.

†) Daselbst CI, 291; CII, 356.

gruppen zu suchen, welche in beiden Klassen von Verbindungen an der Stelle von Wasserstoff im Ammoniak stehen: In den Hydramiden nimmt Borodine zweiatomige Gruppen an; für die isomeren Basen betrachtete er es als wahrscheinlich, daß sie einatomige Gruppen enthalten. Er suchte, um zur Entscheidung hierüber Anhaltspunkte zu gewinnen, zu bestimmen, wieviel Wasserstoffatome in den Hydramiden und wieviel in den isomeren Basen noch substituirt werden können, und stellte in dieser Richtung Versuche an über die Einwirkung des Jodäthyls auf Hydrobenzamid und Amarin.

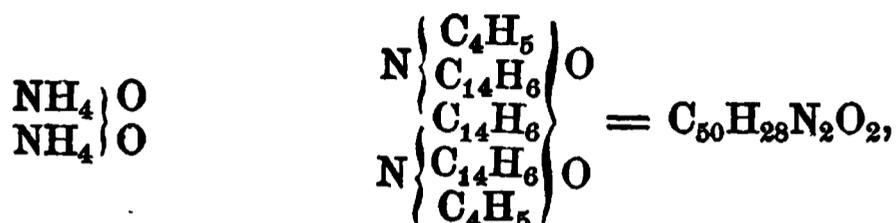
Erhitzt man 1 Aeq. Hydrobenzamid mit etwas mehr als 2 Aeq. Jodäthyl während einiger Stunden auf 80 bis 100°, so färbt sich die Mischung dunkelbraun und verdickt sich zu einer terpenartigen Masse. In letzterer sind fast immer feine Krystallnadeln wahrnehmbar, welche aus jodwasserstoffsaurem Amarin, das sich in Folge einer secundären Reaction bildete, zu bestehen scheinen. Das überschüssige Jodäthyl wird bei gelinder Wärme verflüchtigt; der bei 100° bleibende Rückstand wiegt nahezu zweimal so viel, als das angewendete Hydrobenzamid. Dieser Rückstand löst sich leicht in Alkohol; die Lösung scheidet auf Zusatz einer kleinen Menge Wasser etwas von dem Product nebst einigen Verunreinigungen aus; die von dem Ausgeschiedenen getrennte klare Flüssigkeit wird nun vollständig durch Wasser ausgefällt. Man erhält auf diese Weise ein rothbraunes dickes Oel; zuweilen scheidet sich auch eine krystallinische Substanz aus, deren größere Menge indessen gelöst bleibt. Man trennt das Oel von diesem krystallinischen Körper, indem man es durch Leinen seihet; das durchgeflossene Oel wird wieder in Alkohol gelöst, die Lösung heiß mit Thierkohle behandelt, und die filtrirte Flüssigkeit im Wasserbad abgedampft, wo ein zähes durchsichtiges Harz als Rückstand bleibt.

Die auf diese Art erhaltene Substanz löst sich leicht in Alkohol, nur wenig in siedendem Wasser, nicht in Aether. In Schwefelsäure löst sie sich beim Erwärmen unter brauner Färbung; bei stärkerem Erhitzen schwärzt sich die Lösung unter Entwicklung von Joddämpfen und schwefliger Säure. Die harzartige Substanz schmilzt sehr leicht; sie verändert sich bei 150° nicht merklich, bei stärkerem Erhitzen wird sie zersetzt. Die alkoholische Lösung der Substanz giebt mit salpetersaurem Silber einen Niederschlag von Jodsilber; mit Silberoxyd, Bleioxydhydrat oder Kali bildet sie die diesen Oxyden entsprechenden Jodverbindungen.

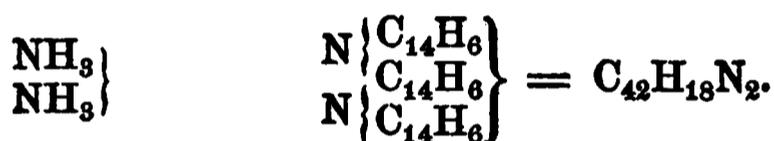
Wird die alkoholische Lösung dieser Substanz mit überschüssigem Silberoxyd oder Bleioxydhydrat erhitzt und die Flüssigkeit vom Jodmetall abfiltrirt, so erhält man ein scharf und bitter schmeckendes, alkalisch reagirendes Filtrat, welches nach dem Behandeln mit Thierkohle im Wasserbad zur Trockne gebracht einen weichen zähen harzartigen Rückstand läßt. Dieser Körper *) ist fast unlöslich in Wasser, leichtlöslich in Alkohol, weniger löslich in Aether. Die alkoholische Lösung giebt mit salpetersaurem Silber einen an der Luft sich rasch bräunenden flockigen Niederschlag. Schwefelsäure löst jenen Körper; die Lösung bräunt sich beim Erhitzen und entwickelt schweflige Säure. Beim Erhitzen in einer Glasröhre schmilzt der Körper und kommt unter Zersetzung in Sieden; es geht dabei eine stark alkalische ölige Flüssigkeit über. Durch Behandeln mit Thierkohle und fractionirte Fällung möglichst gereinigt ergab dieser Körper Zahlen für den

*) Zur Darstellung dieses Körpers kann auch Kali an der Stelle von Silberoxyd oder Bleioxydhydrat angewendet werden; doch ist das Product dann stärker gefärbt und schwieriger zu reinigen. Das überschüssige Kali und das sich bildende Jodkalium können durch Waschen mit Wasser entfernt werden.

Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt, welche theilweise der Formel $C_{50}H_{28}N_2O_2$ nahe kommen (gefunden 81,40-86,99 pC. C, 7,49-7,98 pC. H; berechnet 80,67 pC. C und 7,52 pC. H). Borodine betrachtet diesen Körper als sich von 2 At. Ammoniumoxyd in der Art ableitend, daß 6 At. Wasserstoff in diesen durch 3 At. der zweiatomigen Gruppe $C_{14}H_6$, die anderen 2 At. Wasserstoff aber durch 2 At. Aethyl ersetzt sind :



und das Hydrobenzamid als von 2 At. Ammoniak in der Art sich ableitend, daß die 6 At. Wasserstoff in diesen durch 3 At. der Gruppe $C_{14}H_6$ ersetzt sind :



Jener Körper wäre dann eine Art Ammoniumbase. In der That wirkt Jodäthyl auf ihn beim Erhitzen nicht weiter ein. Die dabei sich bildenden Producte variiren etwas je nach der Dauer der Operation und der Temperatur. Stets indessen bildet sich ein Körper, der bei dem Erhitzen einen sehr reizenden, Thränen und Kopfschmerzen veranlassenden Geruch ausstößt. Außerdem entstehen harzartige, Jod in wechselnder Menge enthaltende Producte.

Die durch Einwirkung des Jodäthyls auf Hydrobenzamid entstandene Jodverbindung, welche oben beschrieben wurde, muß dem eben besprochenen Oxyd $C_{50}H_{28}N_2O_2$ analog, also $C_{50}H_{28}N_2J_2 = N_2(C_{14}H_6)_3(C_4H_5)_2J_2$ sein; nach dieser Formel berechnen sich 41,44 pC. J, während die Analyse 41,00 bis 41,25 ergab.

Wird eine alkoholische Lösung dieser Jodverbindung mit einem kleinen Ueberschuß an schwefelsaurem Silber schwach erwärmt, und das Filtrat (wenn nöthig, nach vor-

gängiger Behandlung mit Thierkohle) im Wasserbad zur Trockne gebracht, so erhält man das entsprechende schwefelsaure Salz $C_{50}H_{28}N_2O_2, S_2O_6$ als eine zähe harzartige, gegen 100° schmelzende, bei stärkerer Hitze sich zersetzende Masse. Sie ergab 21,11 pC. $S_2H_2O_8$, es berechnen sich 21,68. Dieses Salz ist wenig löslich in Wasser, unlöslich in Aether, leicht löslich in Alkohol; die alkoholische Lösung giebt mit Kali schwefelsaures Kali, während der Körper $C_{50}H_{28}N_2O_2$ gelöst bleibt.

In ähnlicher Weise, durch Zersetzung der Jodverbindung mit salpetersaurem Silber, wurde auch das salpetersaure Salz erhalten, und durch Mischen einer alkoholischen Lösung von diesem mit einer ebensolchen von essigsäurem Kali (wo sich salpetersaures Kali ausscheidet und das neue Salz in Lösung bleibt) das essigsäure Salz. Beide Salze sind harzartige Massen, in Wasser sehr wenig, in Alkohol leicht löslich.

Eine Mischung von 1 Aeq. Amarin mit etwas mehr als 1 Aeq. Jodäthyl wird bei mehrstündigem Erhitzen auf 80 bis 100° zu einer festen gelben Masse, welche sich bei dem Behandeln mit heißem 60procentigem Alkohol leicht in demselben löst. Die rothbraune *) Lösung giebt bei freiwilligem Verdunsten zuerst weisse seideartige lange, concentrisch oder fächerförmig gruppirte Nadeln von jodwasserstoffsäurem Ama-

*) Die rothbraune Färbung rührt von einer kleinen Menge eines Körpers her, welcher in glänzenden granatrothen rhombischen Prismen krystallisirt; derselbe ist weniger löslich als die dicken Prismen, leichter löslich als die seideartigen Nadeln, die sich aus derselben Lösung abscheiden. Nach der Ausscheidung dieses Körpers, der in Alkalien unlöslich ist, durch Alkalien zerstört wird und nach Borodine's Angabe Dreifach-Jodäthyl (*trijodure d'éthyle*) ist, zeigt die Flüssigkeit nur noch gelbliche Färbung.

rin, später dicke schief-rhombische, manchmal an den Enden zugespitzte, gewöhnlich gelblich gefärbte Prismen, welche durch Auslesen von den vorhergehenden Krystallen getrennt und durch Umkrystallisiren gereinigt werden. Diese Prismen bestehen aus jodwasserstoffsauerm Diäthylamarin $C_{42}H_{16}(C_4H_5)_2N_2$, JH. Die Einwirkung des Jodäthyls auf Amarin kann somit ausgedrückt werden durch die Gleichung :



Das jodwasserstoffsauere Diäthylamarin bildet schöne grofse, das Licht stark brechende Krystalle. Es ist viel leichter löslich in Wasser und in Alkohol als das entsprechende Amarinsalz, fast unlöslich in Aether. Die Lösung in heifsem Alkohol bleibt bei dem Erkalten leicht übersättigt. Es schmilzt zwischen 200 und 210° zu einer öligen, zwischen 160 und 150° zu einer amorphen durchsichtigen Masse erstarrenden Flüssigkeit. Bei stärkerer Hitze wird es zersetzt. Es ergab 26,66 pC. J; nach der Formel $C_{42}H_{16}(C_4H_5)_2N_2, JH$ berechnen sich 26,19.

Durch Erhitzen einer alkoholischen Lösung dieses Salzes mit Kali erhält man Jodkalium und Diäthylamarin. Letztere Base läfst sich leicht in schief-rhombischen Prismen krystallisiert erhalten; sie ist fast unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol (in siedendem Alkohol scheint sie sich nach allen Verhältnissen zu lösen), leicht löslich auch in Aether, aus welcher Lösung sie sich bei dem Verdunsten in schönen Krystallen abscheidet. Sie schmilzt zwischen 110 und 115° und erstarrt bei dem Abkühlen erst bei 70°. Stärker erhitzt kommt sie unter Zersetzung in Kochen. Durch concentrirte Salpeter- und Schwefelsäure wird sie angegriffen. Sie ergab 84,69 - 84,84 pC. C und 7,31 - 7,63 pC. H; für $C_{50}H_{26}N_2 = C_{42}H_{16}(C_4H_5)_2N_2$ berechnen sich 84,74 pC. C und 7,34 H.

Das salzsaure Diäthylamarin bildet dicke schief-rhombische Prismen, ist sehr leicht löslich in Alkohol, reichlich löslich

auch in siedendem Wasser (diese Lösung bleibt leicht übersättigt), nicht in Aether. Es ergab 9,13 pC. Cl; für $C_{42}H_{16}(C_4H_5)_2N_2$, ClH berechnen sich 9,06. Wird seine wässrige Lösung mit Quecksilberchlorid vermischt, so scheidet sich ein Quecksilberdoppelsalz als weißes Pulver aus, welches in siedendem Wasser sich löst und bei dem Erkalten in mikroskopischen Krystallkörnern abgesetzt wird. Das Platindoppelsalz wird als ein gelbliches, in Wasser und in Aether unlösliches Pulver gefällt; es löst sich in Alkohol und kann in kleinen Prismen krystallisirt erhalten werden.

Das schwefelsaure und das essigsäure Diäthylamarin wurden bei dem Verdunsten ihrer Lösungen nur in Form gummiartiger, in Wasser und Alkohol leichtlöslicher, in Aether unlöslicher Massen erhalten.

Wird das Diäthylamarin mit Jodäthyl während einiger Stunden auf 80 bis 100° erhitzt, so entsteht eine zähe harzartige Masse, welche mit der aus Hydrobenzamid entstehenden viel Aehnlichkeit hat, in Alkohol leicht löslich, in Wasser und namentlich in Aether nur wenig löslich ist. Die heiß bereitete wässrige Lösung wird bei dem Erkalten milchig und klärt sich dann unter Ausscheidung öligter Tropfen; Ammoniak bringt in ihr einen weißen Niederschlag hervor. Silberoxyd oder Bleioxydhydrat bildet bei Einwirkung auf eine alkoholische Lösung dieses Körpers Jodmetall und eine Base wird frei, welche bei dem Abdampfen ihrer alkoholischen Lösung in abgeplatteten rhombischen Prismen auskrystallisirt, in Wasser nur sehr wenig löslich ist (die Lösung hat desungeachtet einen stark bitteren Geschmack), in Alkohol sich leicht löst (aus der rasch eingedampften Lösung scheidet sie sich ölförmig ab und erstarrt erst beim Schütteln), in Aether nur sehr wenig löslich ist. Diese Base schmilzt bei etwa 90°; bei stärkerem Erhitzen zersetzt sie sich (auf Platinblech, ohne einen kohligen Rückstand zu hinterlassen).

Das schwefelsaure Salz dieser Base gleicht dem schwefelsauren Diäthylamarin. Das Platindoppelsalz krystallisirt in kleinen orangegelben quadratischen Tafeln.

Jodäthyl wirkt auf diese neue Base bei 100° wiederum ein; es bildet sich ein jodwasserstoffsäures Salz, welches dem zuletzt besprochenen ganz ähnlich ist. Wird eine kalte alkoholische Lösung des Einwirkungsproducts mit Stücken von Kalihydrat versetzt, so wird sie zu einem Brei kleiner prismatischer Krystalle, welche sich bei schwachem Erwärmen des Gemenges lösen und bei dem Erkalten sich wieder bilden. Diese Substanzen wurden wegen Mangels an Material nicht analysirt.

Borodine betrachtet indessen die hier angeführten Thatsachen als hinlänglichen Beweis dafür, daß das Amarin mindestens 3 At. noch vertretbaren Wasserstoffs enthält. Die den übrigen Wasserstoff des Ammoniaks vertretenden Atomgruppen müssen somit weniger Wasserstoff enthalten, als die Gruppe $C_{14}H_6$, welche in dem mit dem Amarin isomeren Hydrobenzamid anzunehmen ist (vgl. S. 81). Das Amarin läßt sich nach Borodine mit einiger Wahrscheinlichkeit als Ammoniak betrachten, in welchem 1 At. Wasserstoff durch ein selbst wieder substituirtes Ammoniumatom substituirt

ist, nämlich als $N \begin{cases} N(C_{14}H_5)_3H \\ H \\ H \end{cases}$, und diese Auffassung erkläre

auch, weshalb 2 At. Wasserstoff im Amarin leichter substituierbar seien als das dritte. Doch betrachtet Borodine die Untersuchung bezüglich der Constitution des Amarins noch nicht als abgeschlossen.



Ueber die Einwirkung des Ozons auf organische Verbindungen;

von *E. v. Gorup-Besanez* *).

Welche Ansicht man auch immer über die eigentliche Natur des Ozons haben mag, so ist doch durch die umfassenden und mit seltener Beharrlichkeit durchgeführten Untersuchungen seines Entdeckers Schönbein mit aller Bestimmtheit nachgewiesen, daß seine Wirkungen die eines energischen Oxydationsmittels sind, welches, hierin unähnlich vielen anderen, dieselben schon ohne alle Anwendung von Wärme entfaltet. Durch Ozon werden eine Menge unorganischer Substanzen schon bei gewöhnlicher Temperatur oxydirt, und gewöhnlich auf die höchste Oxydationsstufe gebracht, die sie überhaupt bilden können, wie dies Schönbein auf das Schlagendste dargethan hat.

Auch auf organische Substanzen äußert das Ozon, wie Schönbein gefunden hat, sehr bemerkbare Einwirkung; obgleich er aber eine beträchtliche Anzahl organischer Verbindungen in ihrem Verhalten zu Ozon prüfte, so geschah dies doch weniger mit Rücksicht auf die durch das Ozon erzeugten Producte, und es dürfte in dieser Beziehung nur die Umwandlung des Kaliumeisencyanürs in Cyanid, und die Oxydation des Alkohols zu Essigsäure anzuführen sein.

Wenn man sich erinnert, welche wichtige Bereicherung die Chemie aus dem Studium der durch Superoxyde und andere oxydirende Agentien bewirkten Oxydationen orga-

*) Aus den wissenschaftl. Mittheil. d. phys.-med. Soc. zu Erlangen, I, vom Verf. mitgetheilt.

nischer Substanzen gezogen hat, so möchte man fragen, woher es kommt, daß man noch nicht versuchte, diesen Oxydationsmitteln Ozon zu substituiren und auf diesem Wege zu ermitteln, wie sich die so bewirkten Umsetzungen zu den bereits bekannten verhalten. Die Lösung dieser Frage könnte aufer ihrem theoretischen auch ein physiologisches Interesse beanspruchen. Es ist gegenwärtig nicht mehr zweifelhaft, daß die im Thierorganismus vor sich gehenden stofflichen Umsetzungen sich grosentheils auf Oxydations- oder auf Spaltungsprocesse zurückführen lassen, und daß der durch den Respirationsproceß in den Körper gelangende Sauerstoff hier Wirkungen ausübt, die, wenn man den Maßstab seines Verhaltens auferhalb des Organismus anlegt, geradezu staunenswerth sind. Je mehr man die Wirkungen des Ozons kennen lernt, desto mehr muß man sich mit dem Gedanken befreunden, daß der Sauerstoff, indem er in den Organismus gelangt, hier durch ein noch unbekanntes Agens Eigenschaften erhalten müsse, die er früher nicht besaß, daß er aus seiner Indifferenz heraustreten, daß er activ werden müsse, so wie er es durch Phosphor, durch den electricischen Funken und viele andere Agentien wird. Ist dem so, so müßte das Studium der durch Ozon bewirkten Umsetzungen im Organismus vorkommender Substanzen, verglichen mit den im Organismus selbst vor sich gehenden Processen, die Frage, welches das eigentliche Wesen der während des Lebens stattfindenden organischen Oxydationsvorgänge sei, ihrer Lösung um einen Schritt näher bringen, wenn es gelänge, nachzuweisen, daß die dabei gebildeten Producte solche sind, denen wir im Organismus selbst, sei es neben ihren Muttersubstanzen, oder sei es an den Hauptheerden des Stoffwechsels begegnen. Hat ja doch schon das Studium der durch Superoxyde bewirkten Oxydationen hier sehr wichtige Aufschlüsse gebracht.

Schönbein hat vor Kurzem eine merkwürdige Eigenschaft der Blutzellen entdeckt : die , den ozonisirten Sauerstoff von gewissen Substanzen, sogenannten Ozonträgern, auf andere zu übertragen. So vereinzelt diese Beobachtungen auch sind, und so wenig es bisher auch gelungen oder selbst nur versucht ist, diese eigenthümliche Wirkung zu formuliren, so beanspruchen sie doch , so wie sie sind , eine hohe Bedeutung durch den Umstand, dafs wir uns nach allen physiologischen Thatsachen das Blut als einen Hauptheerd stofflicher Umsetzung denken müssen , und das Blut nicht allein den Sauerstoff aus den Lungen zunächst aufnimmt , sondern im Blute selbst gerade die Blutzellen ein viel beträchtlicheres Absorptionsvermögen für den Sauerstoff besitzen , wie alle übrigen Bestandtheile.

His in Basel *) hat die Beziehungen des Ozons zum Blute und seinen einzelnen Bestandtheilen festzustellen gesucht. Es gelang ihm zwar nicht , im Blute einen Stoff aufzufinden, dessen Wirkung die eines Sauerstofferregers wäre, allein er ermittelte eine andere interessante Thatsache, die nämlich , dafs man durch blosses Schütteln mit ozonisirter Luft Blut allmähig so vollständig zu oxydiren vermag , dafs die erhaltene vollkommen farblose Flüssigkeit nur mehr einen sehr geringen Gehalt an organischen Stoffen zeigt , und gar keine Albuminate mehr enthält ; ein Resultat, das hoffen liefs, mit dem Ozon auch bei anderen organischen Substanzen bedeutende Wirkungen zu erzielen. Auch His aber hat den Producten der Einwirkung nur insoferne Berücksichtigung geschenkt, als er nachwies, dafs dabei Kohlensäure und Wasser gebildet werden , woraus er schlofs , es sei der Vorgang als eine wirkliche Verbrennung oder besser Verwesung aufzufassen.

*) Virchow's Archiv f. path. Anat. u. Phys. X, 483.

Seither sind weitere nach der angedeuteten Richtung angestellte Versuche, mit Ausnahme einer Beobachtung Erdmann's *), der gefunden hatte, daß Indigoblau durch Ozon leicht in Isatin verwandelt wird, nicht bekannt geworden.

Wiederholte Gelegenheit, mich mit dem Ozon zu beschäftigen, und die vielfache Anregung und Belehrung, die ich aus persönlichem Verkehr mit meinem verehrten Freunde Schönbein zu schöpfen so glücklich war, brachten in mir den Plan einer Untersuchung zur Reife, mit der ich gegenwärtig beschäftigt bin, und deren Ziel es ist, die organischen Substanzen in ihrem Verhalten zu Ozon unter verschiedenen Bedingungen, und mit besonderer Berücksichtigung der dadurch gesetzten Producte zu studiren. Diese Aufgabe ist eine sehr umfassende, und ihre Lösung mit besonderen Schwierigkeiten verknüpft, die vollständig zu überwinden mir noch nicht überall geglückt ist; doch glaube ich, daß die nachstehende *vorläufige Mittheilung* über die von mir bisher auf diesem Wege erlangten Resultate den Beweis liefern wird, daß auf ihm noch interessante und wichtige Thatsachen ermittelt werden müssen, wenn es gelingen sollte, einige sich entgegenstellende Hindernisse aus dem Wege zu räumen. Ein Haupthinderniß ist die Unbehüllichkeit der Methode. Da es bisher noch nicht gelungen ist, reines Ozon in erheblicher Menge darzustellen, und die am stärksten durch Phosphor ozonisirte Luft nur $\frac{1}{1300}$ dieses Agens enthält, so ist man genöthigt, bedeutende Mengen derartiger Luft auf die organischen Substanzen einwirken zu lassen, um Wirkungen zu erzielen. Ich kann nicht läugnen, daß es gerade das Bewußtsein dieser Thatsache war, welches mich

*) Journ. f. pract. Chem. LXX, 209.

hoffen liefs, Wirkungen zu erzielen, welche den im Lebensprocesse selbst stattfindenden analog wären, und vielleicht Producte zu erhalten, die wegen der zu rasch vor sich gehenden Oxydation der organischen Körper durch Superoxyde und andere oxydirende Agentien sich der Beobachtung bisher entzogen. Allein diese Hoffnung ist nur zum Theil in Erfüllung gegangen, während andererseits dadurch ein so enormer Zeitaufwand für jede einzelne Beobachtung erfordert wird, dafs das Fortschreiten der Untersuchung der Natur der Sache nach nur ein höchst langsames sein kann. Diese Unbehüllichkeit der Methode macht es ferner geradezu unmöglich, mit bedeutenden Mengen von Material zu arbeiten, und da, wie ich übereinstimmend mit His gefunden habe, trotz der auferordentlichen Verdünnung des oxydirenden Agens die Wirkungen desselben in der That häufig so energische sind, dafs ein Theil der Substanz im wahren Sinne verbrannt wird, so erhält man nicht selten so geringe Rückstände, dafs eine genauere Analyse derselben unmöglich wird. Günstiger gestaltet sich die Sache, wenn im Laufe der Einwirkung Producte gebildet werden, welche, wie diefs bei vielen Körpern der Fall ist, sich unter den gegebenen Bedingungen gegen Ozon indifferent verhalten, dann bleibt die Einwirkung hier stehen; wo diefs aber nicht der Fall ist, schreitet sie offenbar bis zu den Endproducten der Verbrennung fort.

Eine andere Schwierigkeit liegt in der Construction der Apparate. Da, wie auch Baumert und His gefunden haben, Caoutchouc röhren durch Ozon in der kürzesten Zeit zerfressen werden, so können sie keine Anwendung finden, und es werden dadurch alle Apparate sehr misslich zusammenzustellen und im hohen Grade unbequem und zerbrechlich.

Die bei meinen Beobachtungen in Anwendung gezogenen Methoden waren folgende :

1) Es wurde das Ozon nach der Marignac'schen Methode erzeugt. Feuchte atmosphärische Luft wurde mittelst eines Aspirators durch eine etwa 2' lange Glasröhre geleitet, in der sich einige Stücke reinen Phosphors befanden. Die dergestalt ozonisirte Luft gelangte aus der Glasröhre in zwei aufeinander folgende Woulfe'sche Flaschen, in denen sich Wasser befand, um die mit übergerissene phosphorige Säure zu entfernen. Von hier wurde sie in die Flasche geleitet, in der sich die zu untersuchende Substanz in Wasser gelöst oder darin suspendirt befand, wenn sie nicht von vornherein schon eine Flüssigkeit darstellte. Die Flasche schlofs sich an den Aspirator an. Diese Methode verlief ich bald, da ich die Ueberzeugung gewann, dafs man durch sie ziemlich schwach ozonisirte Luft erhält, da ferner, wenn die Luft nur einigermaßen rasch über den Phosphor streicht, letzterer sich sehr häufig entzündet, und überdies dieser Apparat, wegen der Unthunlichkeit Caoutchouc-röhren anzuwenden, sehr zerbrechlich und unbequem zu handhaben ist.

2) Die Luft von 20 bis 30 Liter haltenden Schwefelsäureballons wurde durch Phosphor in der bekannten Weise möglichst stark ozonisirt, nach Entfernung des Phosphors die Ballons gut und so lange mit destillirtem Wasser ausgespült, bis letzteres keine Spur von saurer Reaction mehr zeigte. Mit dieser Luft wurde nun die wie oben angewendete Substanz so lange geschüttelt, als sich noch Einwirkung zeigte. Diese Methode ist im hohen Grade unbequem und mühselig, allein sie führt immer noch insoferne am Sichersten zum Ziele, als man sicher ist, dafs dabei alles vorhandene Ozon zur Realisation gelangt.

3) Die auf obige Weise in Ballons ozonisirte und von der gebildeten phosphorigen Säure durch Ausspülen befreite Luft wird durch Wasser, welches aus einer Röhre zufließt, aus den Ballons verdrängt und mittelst einer zwisehen-

keligen Leitungsröhre in die in Wasser gelöste oder suspendirte oder schon ursprünglich flüssige, in einem Kolben oder Cylinderglas befindliche Substanz in sehr langsamem Strome geleitet. Diese Methode habe ich eben so häufig in Anwendung gezogen wie die zweite; sie ist bequemer wie diese, aber es geht dabei leicht etwas Ozon verloren, wenn man den Strom auch noch so langsam regulirt, da die Berührungspunkte mit der Flüssigkeit zu unvollkommen sind.

Um spätere Wiederholungen und Erörterungen zu vermeiden, bemerke ich, dafs die Substanzen so lange der Einwirkung des Ozons ausgesetzt wurden, bis die Ozonreaction der angewandten Luft bei weiterer Behandlung nicht mehr verschwand oder merklich schwächer wurde. Wurde nach 24- bis 36 stündiger Behandlung eines Körpers mit der ozonisirten Luft die Reaction der letzteren nicht aufgehoben, so wurde er als gegen Ozon unter den gegebenen Bedingungen indifferent angenommen. Bei manchen Körpern mußte das Schütteln der Substanz mit ozonisirter, natürlich beständig erneuerter Luft mehrere Wochen lang fortgesetzt werden, bis eine weitere Einwirkung nicht mehr stattfand, so dafs oft das Ozon von 40 bis 50 Ballons von 30 Liter Capacität nöthig war, um den Körper vollständig zu oxydiren; bei anderen Körpern dagegen zeigte auch nach 36- bis 48 stündiger Einwirkung die Luft Eines Ballons noch eben so starke Ozonreaction wie im Anfange, solche Körper besaßen demnach unter den angegebenen Bedingungen nicht die Fähigkeit, das Ozon aufzunehmen. Wurden aber solche gegen Ozon indifferente Körper in *alkalischer* Lösung, oder bei Gegenwart von freiem Alkali mit Ozon behandelt, so war das Resultat häufig ein ganz verschiedenes, wie dies nach den bekannten Beobachtungen Chevreul's auch gar nicht anders erwartet werden konnte.

Das Verhalten organischer Verbindungen gegen Ozon bei Gegenwart von freiem Alkali wird der Gegenstand einer zweiten Versuchsreihe, und jener einer dritten Versuchsreihe das Verhalten des Ozons gegen gährende Substanzen und Gährungsprocesse sein.

Indem ich nun zu den von mir bisher erlangten Resultaten übergehe, wiederhole ich, das Nachstehendes darüber nur als eine vorläufige Mittheilung zu betrachten ist, und ich mir ausführlichere Mittheilung und die analytischen Belege vorbehalten muß. Die bisher in ihrem Verhalten zu Ozon von mir untersuchten organischen Verbindungen sind folgende :

1) *Cyankalium*. — Eine wässerige Auflösung von Cyankalium nimmt das Ozon sehr begierig auf. Wird sie mit der in einem Ballon enthaltenen ozonisirten Luft nur wenige Minuten geschüttelt, so zeigt letztere keine Spur von Ozonreaction mehr. Bei fortgesetzter Behandlung nimmt der Blausäuregeruch der Lösung mehr und mehr ab, bis er endlich ganz verschwindet. Wenn eine weitere Einwirkung des Ozons nicht mehr stattfindet, ist alles Cyankalium in *cyansaures Kali* verwandelt. Die Lösung mit stärkeren Säuren versetzt, braust auf, unter Entwicklung des charakteristischen stechenden Geruchs nach Cyansäure; sie giebt ferner mit Kupferoxydsalzen einen braungrünen, mit Quecksilber- und Silbersalzen einen weissen Niederschlag. Zu weiterer Bestätigung wurde durch Eindampfen der Lösung mit schwefelsaurem Ammoniak und Ausziehen mit Alkohol Harnstoff daraus dargestellt, und letzterer in die salpetersaure und oxalsaure Verbindung verwandelt.

2) *Harnstoff*. — Auf Harnstoff wirkt das Ozon gar nicht ein. Auch nach 36 stündigem Schütteln der wässerigen Lösung mit stark ozonisirter Luft war der Ozongehalt der-

selben nicht merklich vermindert. Es ist dieß negative Verhalten insoferne bemerkenswerth, als der Harnstoff auch durch andere Oxydationsmittel, z. B. übermangansaures Kali, nicht verändert wird.

3) *Harnsäure*. — Von allen Substanzen, die ich mit Ozon behandelte, nimmt selbes keine so begierig auf, wie die Harnsäure. Wird in wenig Wasser aufgeschwemmte Harnsäure mit ozonisirter Luft geschüttelt, so ist die Ozonreaction der letzteren in wenig Secunden verschwunden. Bei weiterer Behandlung nimmt die Harnsäure fort und fort Ozon auf, wobei sie sich allmähig im Wasser löst, so daß nach Beendigung der Einwirkung Alles gelöst ist. Bei vorsichtigem Abdampfen der filtrirten Flüssigkeit scheiden sich Krystalle aus: glänzende, etwas gelblich gefärbte Prismen, deren Habitus der des *Allantoïns* ist, womit auch ihr übriges Verhalten übereinstimmt. Sie sind löslich in Wasser, leichter in heißem wie in kaltem, löslich ferner in kochendem Alkohol, woraus sie beim Erkalten herausfallen. In ihrer wässrigen Lösung erzeugt salpetersaures Quecksilberoxyd einen Niederschlag.

Zu weiterer Sicherheit wurde die Silberverbindung in der bekannten Weise dargestellt, und in den charakteristischen weißen mikroskopischen Kugeln erhalten. Bei der Darstellung dieser Doppelverbindung trat eine beträchtliche Reduction von Silber ein; woher selbe rührte, war wegen der geringen Menge des Materials nicht zu entscheiden. Durch Zersetzung der Silberverbindung mit verdünnter Schwefelsäure und Umkrystallisiren des ausgeschiedenen *Allantoïns* aus kochendem Alkohol gelang es, selbes in sehr schönen glänzenden und vollkommen weißen Krystallen zu erhalten. Die ursprüngliche Färbung der Krystalle rührte von einer geringen Spur eines bei dem Umkrystallisiren in den Mutterlaugen bleibenden, stark gelben amorphen Körpers

her, der nach dem Eintrocknen derselben zurückblieb. Seine Natur konnte nicht näher ermittelt werden.

Die von dem Allantoin getrennte Flüssigkeit, weiter eingedampft, giebt eine reichliche Krystallisation von *Harnstoff*. Derselbe wurde durch die Form seiner Krystalle, ihren Geschmack und ihre Zerfließlichkeit, ihre Löslichkeitsverhältnisse, durch die Fällbarkeit ihrer Lösung durch salpetersaures Quecksilberoxyd, endlich durch die Darstellung der salpeter- und oxalsauren Verbindung constatirt.

Allantoin und Harnstoff werden bekanntlich auch durch Einwirkung von Bleihyperoxyd auf Harnsäure erzeugt, neben diesen Körpern aber Oxalsäure. Letztere Säure konnte ich nicht auffinden; sehr möglich, daß sie selbst durch Ozon rasch weiter oxydirt wird.

4) *Allantoin*. — Da die Oxydation der Harnsäure durch activen Sauerstoff bei der Allantoin- und Harnstoffbildung stehen bleibt, so war zu erwarten, daß Ozon auf Allantoin nicht oder nur schwierig einwirken werde. Der Erfolg bestätigte die Voraussetzung. Nach 24 stündiger Versuchsdauer war die Ozonreaction noch so stark, wie im Anfange, es vermochte sonach das Allantoin in einem Zeitraume von 24 Stunden nicht den activen Sauerstoff eines einzigen Ballons aufzunehmen.

5) *Alloxan*. — Meine sich auf das Verhalten des Alloxans zu Bleisuperoxyd gründende Hoffnung, selbes durch Ozon in Harnstoff zu verwandeln, ging nicht in Erfüllung. Das Alloxan wurde von Ozon eben so wenig angegriffen, wie Allantoin.

6) *Kreatin*. — Dasselbe gilt vom Kreatin. Zwar schien im Anfange eine geringe Einwirkung stattzufinden, allein nach Beendigung des Versuchs hinterließ die abgedampfte Lösung unverändertes Kreatin. Jedenfalls gehört das Kreatin zu denjenigen Substanzen, welche sich gegen activen Sauer-

stoff ebenso, wie gegen andere Oxydationsmittel, ziemlich indifferent verhalten.

7) *Kreatinin*. — Auf Kreatinin wirkt das Ozon, wenngleich nicht mit der Lebhaftigkeit wie auf andere Substanzen, ein. Nach Beendigung des Versuchs ist die alkalische Reaction der Lösung verschwunden und darin kein Kreatinin mehr enthalten. Leider war die Menge des mir zu Gebote stehenden Materials zu gering, um über die gebildeten Producte ganz ins Reine zu kommen. *Eines derselben ist ganz bestimmt eine Säure, das andere wahrscheinlich Kreatin*. Näheres muß ich mir bis später vorbehalten, wo ich den Versuch mit einer größeren Menge von Kreatinin wiederholen zu können hoffe.

8) *Leucin*. — Auf Leucin wirkt der active Sauerstoff entweder gar nicht oder nur höchst schwach ein. Möglich jedoch, ja wahrscheinlich, daß es sich gegen ihn bei Gegenwart von freiem Alkali anders verhält. Diefs wird in der zweiten Versuchsreihe festzustellen sein.

9) *Albumin*. — Die Einwirkung des Ozons auf Albumin ist eine so merkwürdige, daß die dabei auftretenden Erscheinungen näher beschrieben werden müssen.

Wird in eine filtrirte klare wässerige Lösung von Albumin aus Hühnereiweiß ein langsamer Strom von stark ozonisirter Luft geleitet, so stellen sich bald sehr bemerkliche Veränderungen ein. Die Lösung wird trübe und verändert gleichzeitig ihre Farbe, indem sie namentlich bei auffallendem Lichte ein röthliches Ansehen zeigt, während sie bei durchfallendem grünlich-gelb erscheint. Sie bietet sonach, wenngleich in geringem Grade, das Phänomen des *Dichroismus* dar. Der sich aus der Lösung erhebende Schaum ist bald von zahlreichen weißen Coagulis durchsetzt, die, wenn man sie zwischen den Fingern drückt, um die darin eingeschlossene Luft zu entfernen, zu zähen grauweißen faserigen

Massen zusammenschrumpfen, die in ihrem ganzen Verhalten eine nicht zu verkennende Aehnlichkeit mit Faserstoff zeigen, obgleich sie, wie wenigstens ein Versuch lehrte, in Salpeterwasser nicht löslich sind. Die Bildung dieser Coagula nimmt bis zu einem gewissen Zeitpunkte zu, dann aber rasch ab, indem sich die einmal gebildeten wieder allmählig auflösen; wobei gleichzeitig die Farbe der Flüssigkeit wieder heller wird. Von nun an, und bei weiterer Einwirkung des Ozons, sind keine anderen Erscheinungen mehr zu beobachten, als das das Schäumen derselben immer mehr und mehr abnimmt, und sie in gleichem Verhältnisse klarer wird. Anfänglich ist die Absorption des Ozons eine sehr rasche, später wird sie träger und hört endlich ganz auf, was ich nur dadurch constatiren konnte, das ich die Flüssigkeit gegen das Ende des Versuchs in Ballons mit ozonisirter Luft brachte, und nun ermittelte, ob nach 24- bis 36 stündigem Schütteln die Ozonreaction der Luft im Ballon verschwunden war, oder nicht. War ersteres der Fall, so wurde der Versuch unterbrochen. Nach Beendigung des Versuchs hat man eine nicht mehr schäumende, und nur durch wenig leicht sedimentirende Flöckchen getrübe, schwach sauer reagirende Flüssigkeit, welche filtrirt, *beim Kochen vollständig klar bleibt, und weder durch Mineral- noch durch organische Säuren, noch endlich durch Metallsalze, mit Ausnahme des basisch-essigsäuren Bleioxyds, mehr gefällt wird*; auch Ferrocyankalium präcipitirt die Lösung nicht, wohl aber erzeugt Alkohol eine starke Trübung. Es ist sonach in dieser Lösung kein Albumin mehr enthalten. Die concentrirte Lösung setzt auch nach längerem Stehen keinerlei Krystalle ab; im Wasserbade vollends abgedampft hinterläßt sie einen bräunlichen extractartigen Rückstand, der nur zum Theil in Alkohol löslich ist. Die alkoholische, sauer reagirende Lösung abgedampft, hinterläßt einen Rückstand von syrupartiger Beschaffenheit. Harnstoff

ist darin nicht enthalten. Die Angaben von Béchamp *), wonach es diesem Chemiker gelungen wäre, Albumin und Albuminate durch übermangansaures Kali direct in Harnstoff zu verwandeln, mußten für mich natürlich eine dringende Aufforderung sein, der etwaigen Bildung desselben durch Ozon, welche nun nichts weniger wie unwahrscheinlich schien, aufs Genaueste nachzuforschen, und ich glaube, daß ich bei meiner Uebung in derartigen Untersuchungen ihn gefunden hätte, wenn auch nur Spuren davon vorhanden gewesen wären. Allein obgleich ich den Versuch mehrmals wiederholte und mit aller erdenklichen Vorsicht verfuhr, konnte ich auch nie nur die geringste Spur desselben entdecken. Wenn der alkoholische Auszug abgedampft und der syrupartige Rückstand mehrere Tage sich selbst überlassen wurde, so bildeten sich am Rande desselben allmählig lange glänzende, zuweilen sternförmig gruppirte Prismen, die zwar ein organischer Körper, aber nicht Harnstoff sind. Ich habe sie nicht in solcher Menge erhalten, um sie von dem sie umgebenden Syrup isoliren und Versuche zur Ermittlung ihrer Natur anstellen zu können; da sie saure Reaction zeigen, so könnten sie möglicher Weise Benzoësäure sein, was nach den jüngsten, die Angaben Béchamp's berichtigen Beobachtungen Städeler's **) nicht Wunder nehmen könnte; doch bin ich, wie gesagt, außer Stande, Näheres über diese Krystalle anzugeben. Auch Leucin und andere wohlcharacterisirte Körper konnten in dem alkoholischen Auszug nicht aufgefunden werden. Der in Alkohol unlösliche Theil des Rückstandes ist in seinen äußeren Characteren dem in Alkohol unlöslichen Theile des Harnrückstandes sehr ähnlich; unter dem Mikroskop zeigt

*) Compt. rend. XLIII, 548 und diese Annalen C, 247.

**) Journ. für pract. Chemie LXXII, 251.

er keine Spur von Krystallisation und ist in Wasser wieder vollkommen löslich. Die wässrige Lösung desselben reagirt deutlich sauer, und hinterläßt, auf Platinblech erhitzt, einen bräunlichen Rückstand, der unter Verbreitung des Geruches nach verbranntem Horn sich bei weiterem Erhitzen aufbläht, Feuer fängt, und eine geschmolzen aussehende voluminöse, schwer verbrennliche Kohle und endlich einen ganz geringen Aschenrückstand hinterläßt. Sie wird durch Mineralsäuren und Essigsäure nicht gefällt, auch nicht durch Ferrocyankalium und Alaunlösung; Gerbsäure dagegen erzeugt einen starken weissen pflasterartigen Niederschlag. Essigsaures Bleioxyd, Sublimat und Kupferoxydsalze, so wie auch Kalkwasser geben in der concentrirten Lösung schwache Trübungen, salpetersaures Silberoxyd erzeugt eine gelbliche Trübung, beim Kochen wird die mit Silber versetzte Flüssigkeit braunroth. Auch in dem in Alkohol unlöslichen Theile des Rückstandes konnten wohlcharacterisirte Körper nicht aufgefunden werden. Namentlich habe ich sowohl im wässrigen als auch im alkoholischen Auszuge Zucker vergeblich gesucht.

Aus diesen Versuchen ergibt sich nun als wichtigstes Resultat, daß Albumin durch die Einwirkung von activem Sauerstoff eine tiefgreifende Veränderung erleidet, *in Folge deren es namentlich die Fällbarkeit durch alle jene Agentien einbüßt, die Albumin und Albuminate überhaupt fällen.* Dieses Resultat scheint mir nicht ohne physiologisches Interesse zu sein, namentlich auch deshalb, weil das durch die Einwirkung von Ozon auf Albumin gebildete Product in seinen Eigenschaften mit den *Peptonen* Lehmann's, den Umwandlungsproducten der Albuminate durch das Magenferment, so nahe übereinstimmt. Es ist in dieser Beziehung hervorzuheben, daß auch die Auflösungen der Peptone sauer reagiren und durch die Fällungsmittel der Albuminate nicht mehr ge-

fällt werden. Auch die Thatsache, dass im Beginne der Einwirkung des Ozons auf Albumin ein Körper entsteht, der mit coagulirtem Faserstoff so grosse äussere Aehnlichkeit besitzt, erscheint in hohem Grade bemerkenswerth.

Ich zweifle nicht, dass wiederholte Versuche, insbesondere auch zu verschiedenen Perioden der Einwirkung angestellt, womit ich gegenwärtig beschäftigt bin, noch weitere Aufschlüsse über die Natur der Oxydationsproducte des Albumins bringen werden. Jedenfalls scheinen dabei auch Säuren gebildet zu werden, wie die stark saure Reaction der alkoholischen und wässerigen Extracte zeigt.

Es war mir interessant, während ich mit diesen Versuchen beschäftigt war, einer Mittheilung von Rochleder an die Wiener Academie *) die Thatsache zu entnehmen, dass es einem seiner Schüler gelungen sei, Albumin durch die Einwirkung von Salzsäure in einen Körper von den Eigenschaften des Chondrins überzuführen.

Endlich bemerke ich noch, dass das erschöpfende Studium der gebildeten Producte beim Albumin, so wie bei vielen anderen Substanzen, durch den Umstand sehr erschwert wird, dass die erhaltenen Rückstände sehr gering sind, und in gar keinem Verhältniss zur Menge der angewendeten Substanz stehen. Dass der Rest sich in gasförmige Producte verwandelt habe, dass er, wenn man will, verbrannt sein müsse, unterliegt keinem Zweifel, wie denn diese Thatsache auch von His beobachtet und in dieser Weise interpretirt wurde.

10) *Casein*. — Die Einwirkung des Ozons auf lösliches Casein ist nicht weniger energisch, wie die auf Albumin. Doch lassen sich dabei so charakteristische Erscheinungen wie bei letzterem nicht beobachten. Es findet weder

*) Chem. Centralbl. 1858, S. 63.

Farbenveränderung, noch die Bildung von Coagulis statt, wohl aber wird die anfänglich milchig getrübe Flüssigkeit allmählig klarer, bis sie nach Beendigung des Versuchs ein ähnliches Ansehen zeigt, wie die aus dem Albumin erhaltene.

Wenn die Einwirkung des Ozons eine Zeit lang gedauert hat, so wird die Flüssigkeit durch Essigsäure nicht mehr gefällt, es ist also darin kein gewöhnliches Casein mehr enthalten; wird sie aber zum Kochen erhitzt, so coagulirt sie wie Eiweißlösung, und wird auch durch Salpetersäure gefällt. *Das Casein ist also zu dieser Periode in einen Körper von den Eigenschaften des Albumins verwandelt.* Später wird auch dieser zerstört, und nach Beendigung des Versuchs ist in der klaren filtrirten Flüssigkeit kein Albuminat mehr enthalten. Abgedampft hinterläßt sie einen Rückstand, der mit dem des oxydirten Albumins in allen Beziehungen vollkommen übereinstimmt.

Ich habe gefunden, dafs, wenn die Milch selbst mit ozonisirter Luft behandelt wird, das Casein schon nach wenig Tagen vollkommen verschwunden ist, während die Fette der Milch nur sehr langsam, und auch nach mehreren Wochen nicht vollständig zerstört werden. Findet eine weitere Einwirkung nicht statt, und man dampft die filtrirte Flüssigkeit ein, so erhält man eine reichliche Krystallisation von Milchzucker. Es ergiebt sich daraus, dafs von allen Bestandtheilen der Milch das Casein von Ozon am Leichtesten, der Milchzucker aber gar nicht angegriffen wird.

11) *Fibrin.* — Frischer, reiner, wohl ausgewaschener Blutfaserstoff aus Schweineblut dargestellt, zeigte sich gegen Ozon völlig indifferent. In etwas Wasser vertheilt und mit stark ozonisirter Luft geschüttelt, nahm er auch nach 48 Stunden keine bemerkbare Menge Ozon auf. Ich habe diesen Versuch mehrmals und stets mit gleichem Resultate

wiederholt. Auch nachdem das Wasser durch einige Tropfen caustischen Kali's alkalisch gemacht war, fand eine bemerkbare Einwirkung nicht statt. Diesem Ergebnisse zufolge entsteht die Frage, ob die übrigen Albuminate in der unlöslichen Modification sich dem Faserstoff, den man ja nur in dieser Modification kennt, nicht analog verhalten, was durch Versuche zunächst zu ermitteln sein wird. Auch dürfte es von Interesse sein, festzustellen, wie sich ganz frisches, nicht defibrinirtes Blut, dessen Gerinnung noch nicht stattgefunden hat, gegen Ozon verhält. Die von His gemachten Beobachtungen, die ich mit gleichem Resultate wiederholte, beziehen sich nämlich auf defibrinirtes Blut.

12) *Knochenleim*. — Schönbein giebt an *), daß ozonisirte Luft mit gelöstem Leim geschüttelt augenblicklich ihren Geruch, so wie die Fähigkeit, Jodkaliumstärkepapier zu bläuen, verliere. Ich habe reinen, vollkommen durchsichtigen farblosen Knochenleim in Wasser gelöst, 36 Stunden unter häufigem Schütteln mit stark ozonisirter Luft in Berührung gelassen, ohne daß die Ozonreaction der letzteren, so wie ihr Geruch nur im Geringsten abgenommen hätte. Es ist mir nicht möglich, anzugeben, worin die Lösung dieses scheinbaren Widerspruchs liegt. Der Leim ist bekanntlich eine eminent fäulnißfähige Substanz; denkbar, daß der von Schönbein angewandte Leim bereits in beginnender Zersetzung begriffen war, und dann das Ozon darauf einwirkte, allein nur weitere Versuche können hier Aufschlüsse geben. Ich habe dem gelösten Leim mit Rücksicht auf die damals gerade erst entdeckte Eigenthümlichkeit der Blutzellen, etwas von einer Lösung derselben zugefügt, ohne daß das Resultat des Versuchs dadurch ein anderes geworden wäre.

*) Diese Annalen LXXXIX, 294.

13) *Amylum*. — Kartoffelstärke in wenig Wasser vertheilt verhielt sich gegen Ozon ebenfalls ziemlich indifferent; zwar fand eine schwache Einwirkung statt, dieselbe war aber so gering, daß auch nach mehreren Tagen eine bemerkbare Veränderung des *Amylums* nicht eingetreten war. Es wurde daher der Versuch unterbrochen. Einen Apfelgeruch, wie ihn Schönbein bei der Einwirkung des Ozons auf Stärke beobachtete, konnte ich nicht bemerken.

14) *Zucker*. — Eine wässerige Auflösung von Rohrzucker wird unter den von mir eingehaltenen Bedingungen von Ozon nicht angegriffen. Wie bei allen Beobachtungen mit negativem Resultat wurde auch hier der Versuch mehrmals wiederholt, aber stets mit gleichem Erfolg. Daß auch Milchzucker sich gegen das Ozon indifferent verhält, lehrt der oben beschriebene Versuch mit Milch.

15) *Inosit*. — Inosit verhält sich gegen Ozon eben so indifferent, wie Zucker, und es scheint sich dieses Verhalten mehr oder weniger auf alle Kohlehydrate zu erstrecken.

16) *Amylalkohol*. — Da die Verwandlung des Aethylalkohols in Aldehyd und Essigsäure durch Ozon bereits von Schönbein angegeben wird, und Methylalkohol schwieriger chemisch rein darzustellen ist, so wählte ich zu meinen Versuchen aus der Classe der Alkohole den *Amylalkohol*. Dieser nimmt mit stark ozonisirter Luft geschüttelt das Ozon anfänglich sehr rasch, später aber etwas träger auf, wobei er alsbald eine deutlich saure Reaction annimmt und sein Geruch allmählig der Aepfelgeruch des Valeraldehyds wird. Es dauert sehr lange, bis eine weitere Aufnahme von Ozon nicht mehr stattfindet. Ist dieser Zeitpunkt eingetreten, so tritt der Geruch nach Valeriansäure in den Vordergrund und die Flüssigkeit reagirt nun stark sauer. Wird sie mit kohlensaurem Natron genau neutralisirt und hierauf destillirt, so beginnt schon bei 90° eine Flüssigkeit, die durch Oeltröpf-

chen getrübt ist, überzugehen. Das Destillat hat ganz den Geruch des *Valeraldehyds*, wird an der Luft, anfänglich vollkommen neutral, allmählig sauer, und erhält gleichzeitig den Geruch der Baldriansäure. Die geringe Menge erlaubte nicht, die Verbindung mit saurem schwefligsaurem Natron darzustellen, doch läßt der Siedepunkt, der Geruch, die Unlöslichkeit in Wasser und die Säuerung an der Luft keinem erheblichen Zweifel Raum, daß dieses Destillat *Valeraldehyd* enthalten habe.

Der Rückstand von der Destillation, mit Phosphorsäure destillirt, liefert *Valeriansäure*, genügend characterisirt durch ihren Geruch und ihre übrigen Eigenschaften. Das valeriansäurehaltige Destillat wurde mit Natron neutralisirt, abgedampft, und aus dem Natronsalz das Silbersalz in der bekannten Weise dargestellt. Es wurde in den charakteristischen perlmutterglänzenden, stark nach Baldriansäure riechenden und am Lichte sich schwärzenden Blättchen erhalten.

17) *Zimmtöl*. — Zimmtöl zeigt ein sehr bemerkenswerthes Verhalten zu Ozon. Wird stark ozonisirte Luft in Zimmtöl geleitet, so wird das Ozon augenblicklich und vollständig aufgenommen, und dieß geht so lange fort, daß ich den Versuch nicht bis zu jenem Zeitpunkte fortsetzte, wo eine weitere Aufnahme nicht mehr erfolgt wäre. Die Versuchsdauer betrug 3 Wochen. Die Begierde, mit der das Zimmtöl Ozon aufnimmt, ist so groß, daß, wenn ein Ballon, in welchem selbes mit ozonisirter Luft geschüttelt wurde, nach dem sorgfältigsten Auswaschen nur noch den geringsten Geruch nach Zimmtöl zeigt, Ozonbildung mittelst Phosphors darin nicht stattfindet. Trotz dieser eminenten Fähigkeit aber, das Ozon aufzunehmen, verändert sich das Zimmtöl scheinbar nicht, und es ist mir namentlich nicht gelungen, auch nur die geringste Spur von Zimmtsäure

darin nachzuweisen. Das Räthsel löste sich übrigens bald. Das Zimmtöl ist nämlich ein ganz eminenter *Ozonträger*, d. h. ein Körper, der Ozon aufnimmt, ohne sich sogleich mit ihm zu verbinden, und der es an andere Körper wieder abgibt. In der That konnte ich mit dem ozonisirten Oele alle jene Oxydationswirkungen hervorbringen, die das ozonisirte Terpentinöl characterisiren; namentlich besafs es ein sehr beträchtliches Entfärbungsvermögen für Indigolösung.

18) *Galle*. — Gereinigte, d. h. von Schleim, Farbstoff und Fetten befreite Ochsen-galle in Wasser gelöst, verhält sich gegen Ozon negativ. Ich konnte eine Aufnahme desselben durchaus nicht nachweisen, und die Lösung, nach Beendigung der Versuche abgedampft, hinterliess unveränderte Galle.

Anders war das Resultat, wenn ich ursprüngliche Galle, so wie sie aus der Blase kam, mit Ozon behandelte. Dann wurde das Ozon aufgenommen und gleichzeitig die Galle allmählig so vollständig entfärbt, wie wenn sie mit Knochenkohle behandelt wäre. Dann aber fand eine weitere Aufnahme von Ozon nicht mehr statt. Wurde hierauf die entfärbte Flüssigkeit im Wasserbade abgedampft, so blieb ein Rückstand, der alle Eigenschaften gereinigter Galle besafs und sich in Alkohol vollständig löste. Es wurde demnach durch die Einwirkung des Ozons der Farbstoff und wahrscheinlich auch der Schleim zerstört. Diese Methode, Galle zu entfärben, nimmt kaum längere Zeit in Anspruch, wie die Entfärbung derselben mit Knochenkohle.

19) *Hippursäure*. — Hippursäure, in wenig Wasser aufgeschwemmt, verhielt sich gegen Ozon vollkommen indifferent. Zur Sicherheit wurde der Versuch mehrmals angestellt, aber stets mit gleich negativem Erfolge.

20) *Amygdalin*. — Das Amygdalin wird durch Ozon nicht im Geringsten verändert, man mag es damit behandeln, so lange man will.

21) *Salicin*. — Mit Salicin ist das Resultat eben so negativ.

22) *Gerbsäure*. — Die Gerbsäure gehört mit zu denjenigen Substanzen, welche das Ozon am begierigsten aufnehmen. Wird in eine Gerbsäurelösung ozonisirte Luft eingeleitet, so färbt sie sich bis zu einem bestimmten Zeitpunkte immer dunkler, bis ihre Farbe eine dunkelbraunrothe geworden ist; von da ab aber wird sie wieder heller und zeigt nach Beendigung des Versuchs eine nur schwach weingelbe Färbung. Das Ozon wird bis zu Ende gleich rasch und vollständig aufgenommen; wird aber dann die Flüssigkeit abgedampft, so bleibt ein höchst geringer bräunlicher Rückstand, der selbst, wenn 15 Grm. Gerbsäure zum Versuche verwendet wurden, nicht so viel betrug, um weitere Versuche anstellen zu können. Die Gerbsäure scheint daher durch Ozon allmählig vollständig verbrannt zu werden. Um einen Einblick in die dabei gebildeten Zwischenproducte zu gewinnen, wird es nöthig sein, den Versuch wiederholt anzustellen und zu verschiedenen Perioden die Einwirkung zu unterbrechen. Vorläufig vermag ich nur so viel zu sagen, dass dabei *Oxalsäure* und ein Körper gebildet wird, der Kupferoxyd aus alkalischer Lösung, ganz so wie Zucker, zu Kupferoxydul schon bei ganz gelindem Erwärmen reducirt, was, wie ich mich überzeugte, unveränderte Gerbsäure nicht thut. Wenn ich diesen Körper nicht Zucker nenne, so geschieht es, weil ein Gährungsversuch ein negatives Resultat gab.

Indem ich mir die aus diesen Versuchen zu ziehenden allgemeineren Folgerungen bis auf später vorbehalte, wo

ihre Zahl eine grössere sein wird, möchte ich nur auf die bemerkenswerthe Thatsache hinweisen, dafs, wenn wir von der Gerbsäure absehen, sich alle übrigen eigentlich gährungsfähigen Substanzen gegen Ozon negativ verhielten: Harnstoff, Kreatin, Leucin, Galle, Hippursäure, Zucker, Amygdalin, Salicin. Es dürfte hieraus geschlossen werden können, dafs eine Umsetzung dieser Körper, so ferne sie im Organismus vorkommen, ebenfalls nur durch Spaltungsvorgänge, nicht aber durch directe Oxydationsvorgänge erfolgen wird, es müfste denn ihre Oxydationsfähigkeit bei Gegenwart von freien Alkalien oder von freien Säuren gesteigert werden, was für einzelne Körper bereits nachgewiesen und für andere wahrscheinlich ist, und worüber die zweite Versuchsreihe hoffentlich Aufschlüsse geben wird.

Dafs Fermente: Hefe und Emulsin, von Ozon sehr energisch angegriffen werden, davon habe ich mich durch directe Versuche überzeugt. Schliesslich dürfte noch hervorzuheben sein, dafs diejenigen Substanzen, die anderen Oxydationsmitteln gegenüber sich indifferent verhalten, sich auch gegen Ozon meist so zu verhalten scheinen.

Ueber Natriumäthyl und Kaliumäthyl; von *E. Frankland* *).

Wanklyn's Entdeckung des Natriumäthyls und Kaliumäthyls **) veranlafste mich zu untersuchen, weshalb sich diese Verbindungen nicht nach ähnlichen Verfahren erhalten

*) Chem. Gaz. 1858, 459.

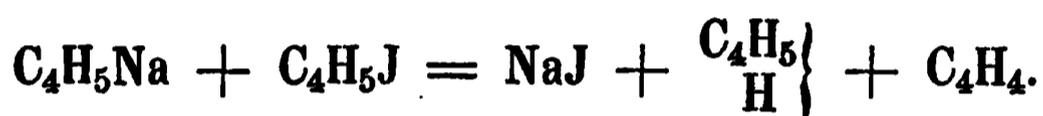
**) Diese Annalen CVIII, 67.

lassen, wie diejenigen sind, welche für die Darstellung von Zinkäthyl und ähnlichen metallhaltigen organischen Substanzen mit so vielem Erfolg angewendet wurden. Bei meinen früheren Versuchen über die Isolirung der organischen Radicale untersuchte ich auch die Einwirkung von Kalium und von Natrium auf Jodäthyl, und ich fand, dass letzteres durch jedes der genannten Alkalimetalle bei einer zwischen 100 und 130° C. liegenden Temperatur leicht zersetzt wurde; das sich ausscheidende Aethyl wurde indessen fast vollständig zu Aethylwasserstoff und Aethylen umgewandelt, während sich keine Spur von Kaliumäthyl oder Natriumäthyl bildete. Wanklyn hat seitdem den Versuch unter gleichzeitiger Zugabe von Aether wiederholt, und ist zu demselben Resultat, bezüglich dessen, dass sich hierbei Kalium- oder Natriumäthyl nicht bildet, gekommen.

Die Temperatur, bei welcher das Natrium das Jodäthyl zersetzt, ist viel niedriger, als die, bei welcher das Natriumäthyl zersetzt wird; hierauf lässt sich also keine Erklärung jener Erscheinungen gründen. In seinen Bemerkungen über die Bildung des Aethyls *) erwähnt Brodie, dass Jodäthyl bei 170° C. durch Zinkäthyl zersetzt wird, und dies brachte mich auf die Ansicht, dass das Natriumäthyl, in Folge seiner mächtigen Verwandtschaftskräfte, die Zersetzung des Jodäthyls bei einer niedrigeren Temperatur bewirken möge, als bei welcher das Jodäthyl durch Natrium zersetzt wird; in welchem Falle bei der Einwirkung von Natrium auf Jodäthyl unmöglich Natriumäthyl auftreten könnte. Der Versuch bestätigte diese Ansicht vollkommen. Eine gewisse Menge einer starken Lösung von Natriumäthyl in Zinkäthyl wurde in einer trockenen, mit Quecksilber gefüllten Glocke aufsteigen gelassen und ein gleiches Volum reines Jodäthyl zu-

*) Diese Annalen LXXVIII, 168.

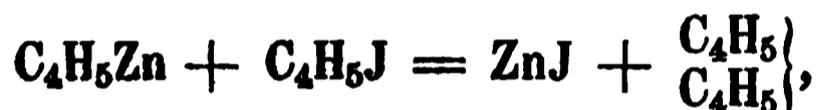
gesetzt. Bei der Mischung beider Flüssigkeiten trat sofort lebhaftes Aufbrausen ein, eine beträchtliche Menge Gas sammelte sich in der Glocke, und ein weißer, aus Jodnatrium bestehender Niederschlag machte die Flüssigkeit dick und trübe. Die Einwirkung vollendete sich in Zeit von 2 oder 3 Minuten, ohne daß sie durch Erwärmen unterstützt wurde. Das Gas erwies sich, nach vorgängiger Befreiung von Jodäthyl- und Zinkäthyldämpfen, als aus gleichen Volumen Aethylwasserstoff und Aethylen bestehend und enthielt nur eine Spur Aethyl beigemischt. Die Einwirkung läßt sich also ausdrücken durch die Formel



Es ist somit klar, daß Natriumäthyl (und dasselbe läßt sich ohne Zweifel vom Kaliumäthyl sagen) nicht durch die Einwirkung von Natrium auf Jodäthyl erhalten werden kann, selbst wenn die Zersetzung des letzteren bei gewöhnlicher Temperatur bewirkt werden könnte, da jedes Theilchen Natriumäthyl schon im Moment seiner Entstehung durch das es berührende Jodäthyl sofort in der angegebenen Weise zersetzt werden müßte. Daß die gasförmigen Producte der Zersetzung des Jodäthyls durch Natrium aus Aethylwasserstoff und Aethylen, mit nur geringen Spuren von Aethyl, bestehen, spricht sehr entschieden dafür, daß diese Bildung und sofortige Wiederzersetzung von Natriumäthyl in der That stattfindet. Natriumäthyl steht mithin in derselben Beziehung zu Jodäthyl, wie Zinkwasserstoff zu Jodwasserstoff; alle Versuche, Zinkwasserstoff durch die Einwirkung des Metalls auf die Wasserstoffsäuren darzustellen, haben hiermit in Uebereinstimmung negative Resultate gegeben. Diese Betrachtungen, zusammen mit Wanklyn's Verfahren Natriumäthyl und Kaliumäthyl darzustellen, leiten uns darauf, durch welche Reactionen es wahrscheinlich möglich werden dürfte, die

Wasserstoffverbindungen der Metalle von stark positivem Character zu erhalten. Wenn auch die Wasserstoffverbindungen von Arsen, Antimon, Phosphor und Tellur keineswegs dem Zinkäthyl ganz entsprechende Verbindungen sind, möchte doch die Untersuchung, wie Natrium auf diese Verbindungen einwirkt, gerade bezüglich der Bildung von Natriumwasserstoff nicht ohne Interesse sein.

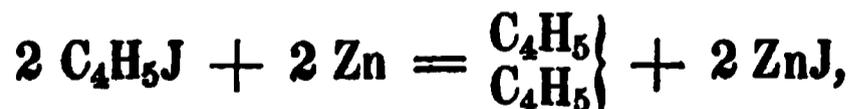
Die Zusammensetzung des Gases, welches bei der Einwirkung von Natriumäthyl auf Jodäthyl entwickelt wird, wirft Licht auf die Bildung von Aethyl bei der Einwirkung von Zink auf Jodäthyl. Brodie hatte in der oben angeführten Abhandlung eine geistreiche und sehr wahrscheinliche Vermuthung ausgesprochen, dafs nämlich das Auftreten des Aethyls auf der Zersetzung des Jodäthyls durch Zinkäthyl beruhe :



und dafs die secundären Einwirkungsproducte (Aethylen und Aethylwasserstoff), welche das Aethyl stets begleiten, bei der anfänglichen Einwirkung von Zink auf Jodäthyl entstehen :



Die Zusammensetzung der Gase, welche sich bei der oben beschriebenen Einwirkung des Natriumäthyls auf Jodäthyl bilden, scheint indessen anzudeuten, dafs gerade das Umgekehrte stattfindet, dafs nämlich das Aethyl bei der primären Einwirkung des Zinks auf Jodäthyl entsteht :



während die Nebenproducte durch die Zersetzung des Jodäthyls durch Zinkäthyl entstehen :

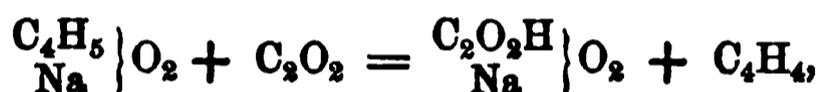


Ueber die Einwirkung des Kohlenoxydgases auf



von *J. A. Wanklyn*.

Nach Dr. Geuther *) wird Natriumalkoholat, wenn es in einem Strome von Kohlenoxydgas gelinde erwärmt wird, nicht zu propionsaurem Natron, sondern zu ameisensaurem Natron, unter Ausscheidung von ölbildendem Gas umgewandelt. Die Reaction würde sich folgendermassen erklären lassen :



und würde bestehen in der Substituierung des C_4H_4 durch C_2O_2 . In Dr. Geuther's Arbeit ist indessen das Statthaben dieser Reaction nicht vollständig dargethan. Das Auftreten von C_4H_4 im gasförmigen Zustand wurde nicht genügend direct bewiesen, sondern es wurde darauf geschlossen aus der Bildung von ameisensaurem Natron.

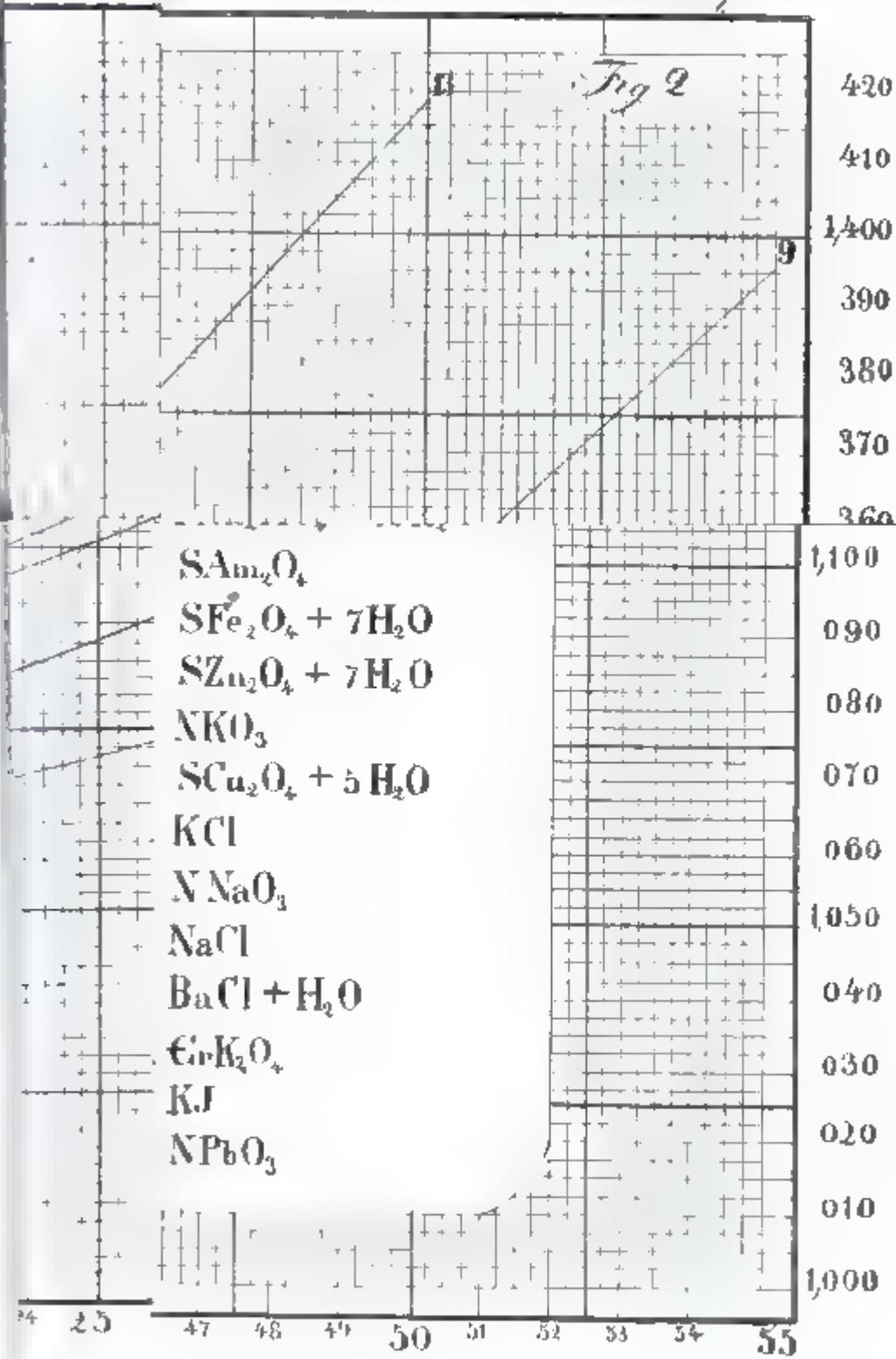
Berthelot hat gezeigt, dass das Kohlenoxydgas sich mit den Hydraten der Alkalien verbinden kann und so ameisensaure Alkalisalze bildet. Es ist sehr schwierig und vielleicht unmöglich, Natriumalkoholat ganz frei von Natronhydrat zu erhalten. Ich hielt es deshalb für nicht unwahrscheinlich, dass Dr. Geuther's ameisensaures Salz von dem zu diesem Versuch angewendeten und das Natriumalkoholat begleitenden Natronhydrat herrühre. — Die folgende Untersuchung zeigt, dass dies wirklich der Fall sei.

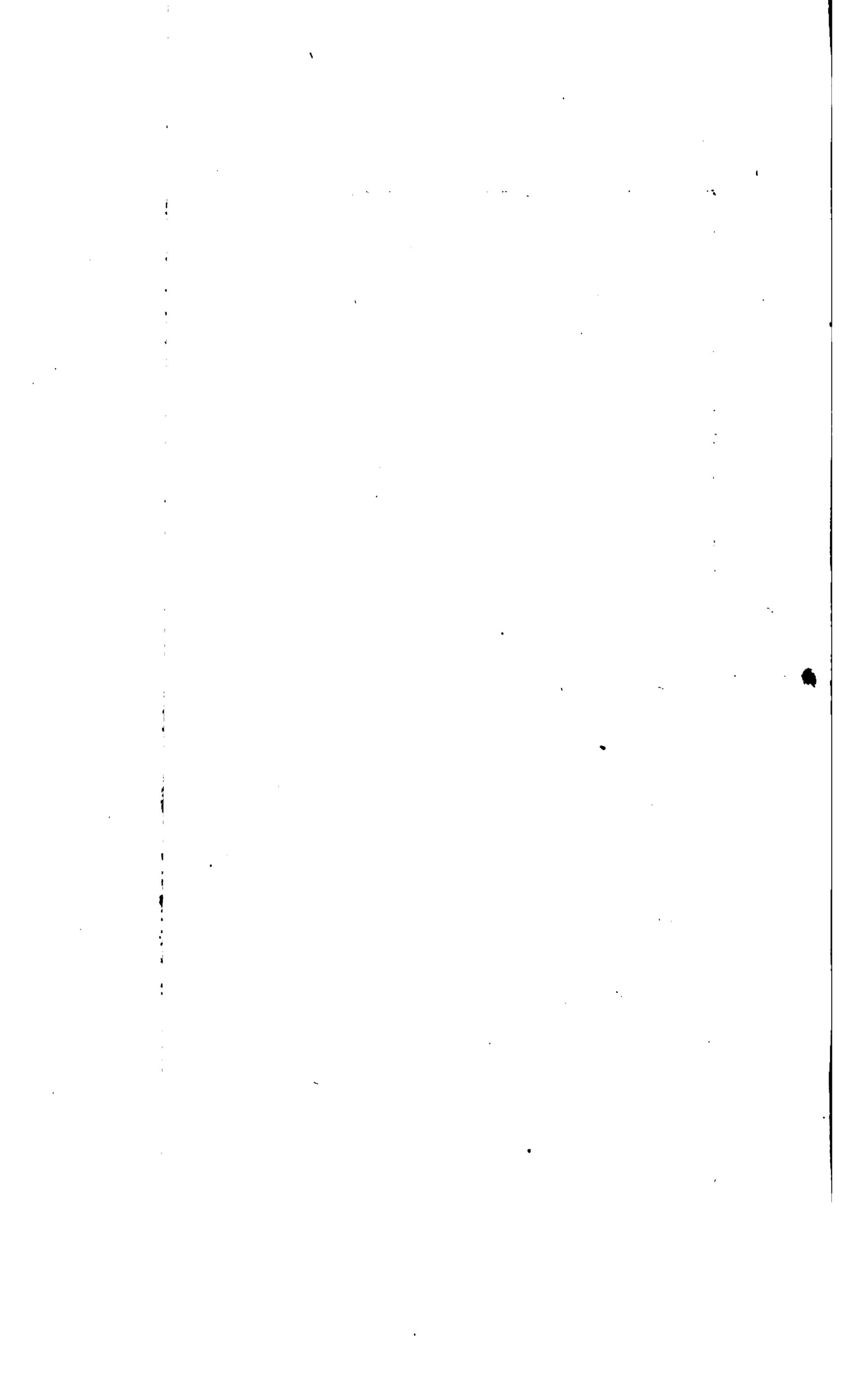
*) Diese Annalen CIX, 73.

Natriumalkoholat, welches aus Natrium und wasserfreiem Alkohol frisch bereitet worden war, wurde in kleine, nachher zugeschmolzene Glaskügelchen eingeschlossen. Eines von diesen Kügelchen, welches 0,406 Grm. krystallisirtes Natriumalkoholat enthielt, wurde in eine Flasche von 155 CC. Rauminhalt gegeben. Der Hals der Flasche wurde vor dem Löthrohr verengert. Die Flasche wurde nun mit Kohlenoxydgas, welches langsam durch Aetzkalilösung und Schwefelsäure geleitet wurde, gefüllt. Schliesslich wurde der verengte Hals der Flasche zugeschmolzen und hiermit war das das Natriumalkoholat enthaltende Glaskügelchen in eine Atmosphäre von Kohlenoxydgas eingeschlossen. Durch Schütteln wurde das eingeschlossene Glaskügelchen zerbrochen und sein Inhalt kam vollständig mit dem in der Flasche eingeschlossenen Kohlenoxydgas in Berührung. Es wurde auf diesen Theil des Versuches besondere Aufmerksamkeit verwendet und es war das Natriumalkoholat über die Wände der Flasche verbreitet. Nach längerem als vierstündigem Erhitzen im Wasserbade wurde die Flasche unter Quecksilber geöffnet, wobei eine geringe Contraction der in ihr enthaltenen Gase bemerkt wurde. Diese Contraction, beiläufig $\frac{1}{5}$ des ganzen Gasinhaltes betragend, war ohne Zweifel auf zwei Ursachen beruhend, theils auf der Absorption von Kohlenoxydgas durch Natronhydrat, theils auf der Differenz der Temperaturen zu dem Zeitpunkt, wo die Flasche vor dem Löthrohre zugeschmolzen wurde, und zu dem Zeitpunkt, wo sie unter dem Quecksilber geöffnet wurde.

Die Analyse des Gases, welches nach einer vierstündigen Digestion bei 100° C. in der Flasche enthalten war, ergab folgende Resultate.

Um den Alkoholdampf zu entfernen wurde das Gas mit $\frac{1}{5}$ seines Volumens an frisch ausgekochtem destillirtem Wasser geschüttelt; es trat hierbei eine sehr kleine Volumvermin-





derung ein, woraus hervorgeht, dafs keine flüchtige Flüssigkeit, welche durch Wasser absorbirt werden kann, während der Reaction gebildet wurde. — Eine Portion des gewaschenen Gases wurde dann mit einer Kugel von Aetzkali und mit Pyrogallussäure behandelt, um die geringen Spuren von Kohlensäure und Sauerstoff zu entfernen; der Gehalt an beiden ist, wie man sieht, sehr gering.

Angewendetes Gasvolumen, reducirt auf 0° und 1000^{mm} Druck, 65,091.
Gasvolumen nach Hineinbringen von Kali und Pyrogallussäure, ebenfalls auf 0° und 1000^{mm} Druck corrigirt, 64,734.

Nach dieser Behandlung wurde ein Theil des Gases in das Eudiometer gebracht und ergab bei der Untersuchung folgende Resultate :

	Vol.	Temp.	Druck	Reducirt auf 0° C. u. 1000 ^{mm} Druck
Gemessenes Gas (feucht)	148,0	4,9°	202,9 ^{mm}	29,500
Nach Zusatz von Luft (feucht)	306,5	5,3	352,8	106,077
Nach der Verpuffung (feucht)	282,1	5,7	380,6	91,357
Nach Zusatz von Kali (trocken)	222,1	5,4	290,0	63,161
Nach Zusatz von Wasserstoff (trocken)	294,0	5,7	357,1	102,884
Nach d. Explosion (trocken)	286,4	5,9	350,1	98,150

Diese Zahlen führen zu folgenden Resultaten :

Angewandtes Gas	29,500	
Stickgas	1,072	In Procenten :
Gas, frei von Stickgas	28,428	100,00
Kohlensäure	28,196	99,18
Contraction	14,720	51,78
Verbrauchter Sauerstoff	14,488	50,96.

Die berechneten theoretischen Zahlen für Kohlenoxyd- und Elaylgas sind folgende :

	Kohlenoxydgas	Elaylgas
Angewandtes Volumen	100	100
Kohlensäure	100	200
Contraction	50	200
Verbrauchter Sauerstoff	50	300.

Der Vergleich dieser Zahlen zeigt, daß das Gas reines Kohlenoxydgas war.

Wollten wir indessen etwa annehmen, die Differenzen zwischen den beobachteten und den für das Kohlenoxydgas sich berechnenden Verhältnissen rührten her von der Anwesenheit einer Spur ölbildenden Gases, und suchen wir, wie viel ölbildendes Gas dazu erforderlich sein würde : so erhalten wir einen negativen Werth für die Menge ölbildenden Gases aus der einen Gleichung, und einen kleinen positiven Werth aus der anderen Gleichung, wie aus Folgendem ersichtlich ist :

Gehen wir von dem Volumen des ursprünglichen Gases und dem Volumen des entstandenen Kohlensäuregases aus, wie dieselben oben angegeben sind, so berechnet sich der Werth des Elaylgases negativ :

$$\text{Volum von } C_4H_4 = \text{Vol. von } CO_2 - \text{dem ursprünglichen Volum} = - 0,82 \text{ pC.}$$

Gehen wir hingegen aus von dem ursprünglichen Gasvolum und der Contraction, so ergibt sich der Werth des Elaylgases positiv :

$$\text{Volum von } C_4H_4 = \frac{2}{3} \text{ Contraction} - \frac{1}{3} \text{ des ursprünglichen Gasvolums} = 1,19 \text{ pC.}$$

Aus diesem Allem wird ersichtlich, daß nicht eine Spur von ölbildendem Gase in dem untersuchten Gasvolum zugegen war.

Wenn man bedenkt, daß nach Dr. Geuther's Annahme dem absorbirten Volumen Kohlenoxydgas ein gleiches Volumen ölbildenden Gases entsprechen müßte, und wenn man die Zeit, während welcher Dr. Geuther das Natriumalkoholat der Einwirkung des Kohlenoxydgases aussetzte, mit derjenigen vergleicht, während welcher ich die beiden Körper aufeinander wirken ließ, so ergibt sich wohl als unzweifelhaftes

Resultat, daß Dr. Geuther's Ameisensäure nicht vom Natriumalkoholat, sondern vom Natronhydrat herrührte.

Bei einem früheren Versuche konnte ich durch Einwirkung von Natriumalkoholat auf Kohlenoxydgas bei einer Temperatur von 100° C. eben so wenig Propionsäure erhalten, wie Dr. Geuther, und hierin stimmen unsere Versuche überein.

Das Resultat dieser Arbeit ist : daß Natriumalkoholat bei 100° C. auf Kohlenoxydgas keine Einwirkung ausübt.

Diese Versuche wurden in Prof. Bunsen's Laboratorium zu Heidelberg angestellt.

Heidelberg im Januar 1859.



Ueber die Einwirkung des Broms auf Essigsäure ; von *W. H. Perkin* und *B. F. Duppa* *).



Läßt man Bromdämpfe auf siedende Bromessigsäure im directen Sonnenlicht einwirken, so entwickelt sich Bromwasserstoff in reichlicher Menge und es bildet sich *Dibromessigsäure*, welche man von etwa noch zurückgehaltenem Bromwasserstoff in der Art befreit, daß man sie auf 120° erhitzt und bei dieser Temperatur einen Strom von trockenem Kohlensäuregas hindurchleitet.

Die auf diese Art dargestellte Dibromessigsäure ist eine farblose und geruchlose Flüssigkeit, welche bei 225 bis 230° siedet. Ihr spec. Gewicht ist 2,25. Sie ist leicht löslich in

*) Compt. rend. XLVII, 1017. Der Aufsatz vervollständigt die früheren Mittheilungen (diese Annalen CV, 51, CVIII, 106) namentlich bezüglich der Dibromessigsäure. D. R.

Wasser, Alkohol und Aether. Auf die Haut gebracht, bringt sie wahre Brandwunden hervor. Sie läßt sich nicht destilliren ohne größtentheils zersetzt zu werden.

Wir haben nur eine kleine Zahl von Salzen dieser Säure analysirt, da wir unsere Aufmerksamkeit vorzugsweise auf die von ihr sich ableitenden Producte richteten.

Das *dibromessigsäure Ammoniak* $C_4H(NH_4)Br_2O_4 + aq.$ wird in prächtigen Krystallblättern erhalten, die, selbst wenn man nur mit wenig Substanz arbeitet, 2 bis 3 Centimeter lang werden können. Dieselben enthalten Krystallisationswasser, welches sie bei 100° verlieren; dabei werden sie weiß und undurchsichtig. Wird das dibromessigsäure Ammoniak mit Ammoniakflüssigkeit auf 100° erhitzt, so bräunt es sich und zersetzt es sich unter Bildung von Producten, mit deren Untersuchung wir eben beschäftigt sind.

Nach der Formel $C_4H(NH_4)Br_2O_4$ berechnen sich 5,95 pC. Stickstoff; wir haben im Mittel mehrerer Analysen 6,20 pC. gefunden.

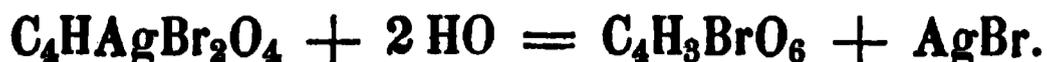
Das *dibromessigsäure Kali* $C_4HKBr_2O_4 + aq.$ bildet lange stark-glänzende Nadeln, die Krystallisationswasser enthalten. Es ist leicht löslich in Alkohol und in Wasser.

Das *dibromessigsäure Blei* ist ein unkrystallisirbares Salz, welches sich in Wasser in reichlicher Menge löst. Auf Zusatz von Alkohol zu dieser Lösung scheidet sich das Salz in weißen Flocken aus.

Das *dibromessigsäure Quecksilber* ist ein krystallinisches Salz, das sich bei dem Zusatz von basisch-salpetersaurem Quecksilber zu Dibromessigsäure bildet. Auf 100° erhitzt zersetzt es sich zu Bromquecksilber und einer Säure.

Das *dibromessigsäure Silber* erhält man durch Zusatz von salpetersaurem Silber zu einer Lösung von Dibromessigsäure. Es krystallisirt in mikroskopischen Nadeln. Bei 100° zersetzt

es sich zu Bromsilber und *Bromglycolsäure*, entsprechend der Gleichung :



Die Analyse des dibromessigsäuren Silbers ergab uns folgende Resultate :

	berechnet		gefunden		
C ₄	24	7,38		7,50	
H	1	0,30		0,48	
Ag	108	33,23	33,00	33,41	33,37
Br ₂	160	49,23	49,26	48,75	49,02
O ₄	32	9,85		—	
	325	100,00.			

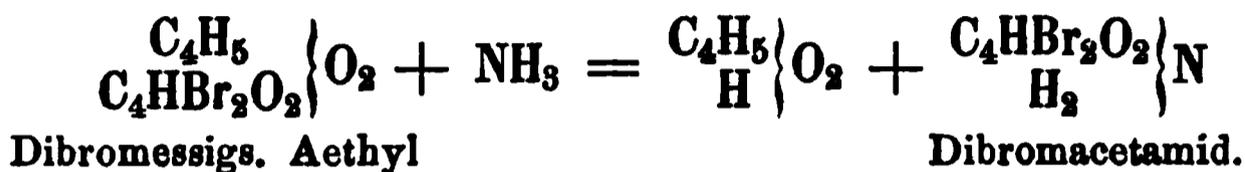
Dibromessigsäures Aethyl erhält man sehr leicht, indem man eine alkoholische Lösung von Dibromessigsäure während einer oder zwei Stunden in einer zugeschmolzenen Röhre erhitzt. Man behandelt dann den Inhalt der Röhre mit Wasser, wo sich ein schweres Oel abscheidet, das man wiederholt wäscht und im leeren Raum über Schwefelsäure trocknet. So dargestellt ist diese Aethylverbindung nicht ganz rein, sondern enthält sie noch etwas Säure; sie greift die Augen stark an und schmeckt brennend. Bei der Destillation wird sie größtentheils zersetzt. Im Mittel zweier Analysen fanden wir :

	gefunden	berechnet
Kohlenstoff	19,43	19,51
Wasserstoff	2,33	2,50.

Chlorcalcium zersetzt das dibromessigsäure Aethyl; mit der Untersuchung der dabei sich bildenden Substanz sind wir beschäftigt.

In ganz entsprechender Weise wird die Amylverbindung erhalten; sie ist eine ölige schwere Flüssigkeit von aromatischem, an den des essigsäuren Amyls erinnerndem Geruch.

Obgleich wir diese Verbindungen nicht im vollkommen reinen Zustande darstellen konnten, können wir doch nicht daran zweifeln, daß sie der Aethyl- und der Amyläther der Dibromessigsäure sind. Diefs geht auch daraus hervor, wie sie sich mit Ammoniak zersetzen. Diese Zersetzung ist :



Die folgende Analyse legt deutlich dar, daß die bei dieser Zersetzung sich bildende krystallisirbare Substanz *Dibromacetamid* ist :

	berechnet		gefunden	
C ₄	24	11,05	11,53	
H ₃	3	1,38	1,49	
Br ₂	160	73,73	73,97	
N	14	6,45	6,84	6,55
O ₂	16	7,37	—	
	<u>217</u>	<u>100,00.</u>		

Wir haben auch die Jodessigsäure und die Cyanessigsäure erhalten, und werden über diese interessanten Substanzen bald ausführliche Mittheilungen machen.

Ueber einen neuen Zahnkitt ;
von *G. Feichtinger* in München.

Seit einiger Zeit beziehen hiesige Zahnärzte aus Paris einen Zahnkitt, der erhärtet eine blendend weisse Farbe besitzt und eine sehr bedeutende Härte erlangt. Man bezieht denselben nicht als eine fertig gebildete Masse, die nur in den Zahn gebracht werden darf, sondern die Zahnkittmasse

wird unmittelbar vor der Anwendung erst gemischt; zu diesem Zweck besteht dieselbe aus einem weissen zarten Pulver und aus einer klaren Flüssigkeit, welche durch Mischen in Form eines Teiges gebracht den Zahnkitt bilden.

Dieser weisse Zahnkitt hat vor den andern bisher angewendeten Gemischen bedeutende Vortheile voraus, indem mit diesem selbst Vorderzähne ausgebessert werden können, ohne dafs es ins Auge fällt, was bis jetzt nicht der Fall war, weil die bisher angewendeten Zahnkitt immer mehr oder weniger eine dunklere Farbe, als die der reinen Zahnmasse besafsen.

Nach näherer Untersuchung stellte sich heraus, dafs diese Zahnkittmasse nichts anderes, als die von Sorel entdeckte und bekannt gemachte Zinkoxychloridmasse ist (Polytechnisches Journal CXLVIII, 122).

Als das beste Mischungsverhältnifs der zu diesem Zahnkitt nöthigen Bestandtheile habe ich folgendes gefunden :

1) 1 Gewichtstheil feines Glaspulver, 3 Gewichtstheile Zinkoxyd. Das Glaspulver mufs sich in höchst fein zertheiltem Zustande befinden, was am besten durch Schlämmen erreicht werden kann. Das Zinkoxyd mufs frei von Kohlensäure sein und wird am besten vor der Mischung nochmals ausgeglüht; dasselbe mufs sich ebenfalls im Zustande eines zarten Pulvers befinden, und beide, das Glaspulver und Zinkoxyd, müssen sehr innig gemischt werden. Der Zusatz von Glaspulver ist unbedingt nothwendig, weil mit Zinkoxyd allein die nothwendige Härte nicht erreicht werden kann.

2) 50 Gewichtstheile Chlorzinklösung, 1 Gewichtstheil Borax. Die Chlorzinklösung mufs sehr concentrirt sein, von 1,5 bis 1,6 spec. Gewicht, sonst geht die Erhärtung nur sehr langsam vor sich und die Masse erlangt auch keine

bedeutende Härte. Am besten macht man sich die Flüssigkeit, indem man 1 Gewichtstheil Borax in so wenig als möglich heissem Wasser löst und diese Lösung zu den 50 Gewichtstheilen concentrirter Chlorzinklösung giebt. Es entsteht anfangs eine Trübung beim Zugiefsen der Boraxlösung von borsauem Zinkoxyd, die aber beim Umschütteln der ganzen Flüssigkeit gleich wieder verschwindet; es scheint, daß das borsaure Zinkoxyd in überschüssiger Chlorzinklösung löslich ist.

Bei der Anwendung als Zahnkitt mischt man das Pulver mit der nöthigen Menge Chlorzinklösung zu einem gleichförmigen Teige an und verbraucht die Masse gleich, denn sie wird nach einigen Minuten schon so hart, daß sie sich nicht mehr gleichmäfsig verarbeiten läßt. Beim Mischen erwärmt sich die Masse ein wenig; es scheint, daß sich basisches Zinkchlorid bildet. Nach einem Tage ist die Masse so hart, daß man Gewalt anwenden muß, um sie zu zerbröckeln. Sie erlangt eine Härte, mindestens wie Marmor. Ich habe die Masse einige Minuten ins Wasser gelegt, sie zerfiel auch nach langer Zeit nicht, im Gegentheil, sie zeigte auch im Wasser dieselbe Härte wie aufser dem Wasser. Werden die betreffenden Bestandtheile im reinen Zustande gemischt, so besitzt die Masse ein blendend weisses Aussehen, das aber bei Zähnen nie gefunden wird, welche immer mehr oder weniger einen gelblichen Ton haben. Es ist daher nöthig, dem Zahnkitt einen färbenden Körper zuzusetzen, und dies geschieht am besten, wenn man dem Gemisch aus Zinkoxyd und Glaspulver etwas Ocker beimischt, wodurch dann nach der Menge des beigemengten Ockers der hellere oder dunklere Ton erzielt werden kann.

Die hier beschriebene Masse aus Zinkoxyd und Chlorzink kann aber nicht nur allein mit Vortheil als Zahnkitt an-

gewendet werden, sondern sie besitzt auch noch andere werthvolle Eigenschaften, auf welche schon der Entdecker Sorel aufmerksam gemacht hat.

(Bayerisches Kunst- u. Gewerbeblatt, 1858, S. 325.)

Ueber die Bestandtheile des Meteorsteines von
Kakova im Temeser Banate;
von *F. Wöhler* *).

Die Analyse des Meteorsteines von Kakova habe ich unter meiner Leitung von E. P. Harris aus New-York

*) Aus den Sitzungsberichten der mathem.-naturw. Classe der Academie der Wissenschaften zu Wien vom Januar 1859. Ueber diesen Meteorstein hat W. Haidinger in denselben Sitzungsberichten (XXXIV, 11) Mittheilungen gemacht, welchen wir Folgendes entnehmen. Der Meteorit fiel am 19. Mai 1858 gegen 8 Uhr Morgens in der Gegend von Kakova bei Oravitza. Nach dem Berichte der Kreisbehörde in Lugos hörten Schafhirten ein dumpfes Donnern und gleich darauf ein Sausen in der Luft, und sahen sie einen schwarzen mit einem Rauchwölkchen umgebenen Gegenstand mit unbeschreiblicher Schnelligkeit herabfallen; der Gegenstand fiel nahe bei ihnen nieder, und unmittelbar nach dem Fall hörte man einen Krach, gleich einem Böllerschusse, von einem plötzlich emporsteigenden Rauchwölkchen begleitet. Der sofort aufgefundene Stein war noch fast unerträglich warm. Der in das Wiener Hof-Mineralien-Cabinet gekommene, bis auf ein abgeschlagenes Eckchen unversehrte Stein wog 1 Pfund und 1 Loth; er ergab das spec. Gewicht 3,384. Er ist von einer etwa $\frac{1}{2}$ Linie dicken schwarzen, wenig glänzenden Rinde überzogen, welche auch in (bis zu $\frac{3}{4}$ Linien dicken) Spalten und Gängen die Grundmasse durchdringt. Letztere ist größtentheils hellgrau, stellenweise etwas dunkler, zeigt viele bis zu 1 Linie im Durchmesser haltende unregelmäßig gestaltete gelblichbraune Stellen, auch einzelne hellere, fast graulichweißse, und einige dunkler bräunliche Kugel-

vornehmen lassen, der dieselbe, wie ich fortwährend mich zu überzeugen Gelegenheit hatte, mit so grosser Geschicklichkeit und Gewissenhaftigkeit ausgeführt hat, dass die von ihm erhaltenen Resultate als vollkommen zuverlässig betrachtet werden können.

Die zu dieser Untersuchung angewandten Fragmente, die ich der Güte des Herrn Dr. Hörnes verdanke, bestanden aus einer sehr hellgrauen, feinkörnigen Grundmasse, in der hie und da hellbraune Rostflecken und überall kleine Theilchen von metallischem Eisen zu bemerken waren. Das eine der Stückchen war auf der einen Seite noch mit einer feinrunzeligen Rinde von matter schwarzer Farbe bedeckt und seine Grundmasse war in verschiedenen Richtungen mit feinen Gängen einer schwarzen Substanz durchzogen, als ob feine Spalten oder Sprünge im Steine mit der geschmolzenen Rindenmasse ausgefüllt worden wären. Herr Harris machte von dem Steine vier Analysen und verwandte dazu über 6 Gramm. Es dürfte wohl unnöthig sein, die von ihm erhaltenen speciellen Resultate, die mir vorliegen, hier anzugeben, da die in solchen Fällen angewandten analytischen Methoden bekannt sind. — Zunächst bemühte er sich, so weit dies möglich war, aus dem feingeriebenen Stein vermittelst des Magnetes das metallische Eisen auszuziehen, von dem dann für sich die unten anzugebende Analyse gemacht wurde. Von dem von fast allem metallischen Eisen befreiten Steinpulver wurde eine Analyse durch Aufschliessung mit schmelzendem kohlensaurem Kali-Natron, eine zweite

chen; ferner zeigt sie höchst zahlreiche feine Eisentheilchen und auch einzelne grössere, höchstens von 1 Linie Durchmesser. Auch die Rinde umschliesst, bis an die äussere Oberfläche, Eisentheilchen.

D. R.

durch Aufschliessung mit Flufssäure, eine dritte durch Behandlung mit concentrirter Salzsäure gemacht, auf welche letztere Weise der Gehalt des Steines an durch Säuren zersetzbaren und dadurch nicht zersetzbaren Silicaten wenigstens annähernd ausgemittelt wurde. Es wurden für 100 Theile Stein folgende Resultate erhalten :

1. *Durch die Analyse mit kohlen.*

<i>Alkali.</i>		<i>2. Mit Flufssäure.</i>
Kieselsäure . . .	41,14	41,69
Magnesia . . .	27,06	27,60
Eisenoxydul . . .	24,47	23,95
Thonerde . . .	verloren	2,46
Kalk	0,68	0,81
Manganoxydul . . .	0,47	0,39
Natron	—	1,92
Kali	—	0,56
Graphit	—	0,15
Nickel	—	0,20
Schwefel	—	Spur.

Die Kieselsäuremenge in der Analyse mit Flufssäure ist etwas höher, weil sie hier durch Ergänzung des an 100 Fehlenden erhalten wurde, also den bei solchen Analysen unvermeidlichen kleinen Verlust mit einschließt.

3. *Die Analyse mit Salzsäure gab :*

Unzersetzte Silicate	43,8
Zersetzte Silicate	56,7.

Die 56,7 zersetztes Mineral enthielten :

Kieselsäure	19,5
Magnesia	11,2
Eisenoxydul	24,4
Nickel	0,2
Kalk	0,7
Schwefel	Spur
	<hr style="width: 100px; margin: 0 auto;"/>
	56,0.

Das Nickel und eine entsprechende Menge von Eisen sind diesem durch Säure zersetzbaren Silicat wohl unwesentlich ;

sie gehören wahrscheinlich zu den Resten von metallischem Eisen, die durch den Magnet unausziehbar waren. Der Sauerstoff der Kieselsäure ist 10,3, der des Eisenoxyduls, der Magnesia und des Kalkes 10,1. Das durch Säure zersetzbare Mineral ist demnach ein an Eisenoxydul sehr reiches olivinartiges Mineral = $(\text{FeMg})^3\text{Si}$, wie es als Gemengtheil schon vieler anderer Meteoriten gefunden worden ist.

In den 43,3 durch Salzsäure nicht zersetzbarer Mineralsubstanz wurden gefunden :

		oder in 100 Theilen
Kieselsäure	21,74	50,49
Magnesia	15,86	36,84
Kalk	0,81	1,88
Thonerde	2,46	5,71
Natron	1,92	4,45
Kali	0,26	0,59
	43,05.	

Es ist klar, dafs auch hier, wie bei anderen Meteoriten, diese Zusammensetzung nicht ein einzelnes Mineral, sondern ein Gemenge von mehreren andeutet. Die Quantitäten dieser Bestandtheile entsprechen, wie Prof. Sartorius v. Waltershausen herausgerechnet hat, genau einem Gemenge von 82,17 pC. Magnesia-Wollastonit $(\text{CaMg})^2\text{Si}$, und 17,4 pC. Anorthit $(\text{NaK})\text{Si}^2 + \text{AlSi}^2$, mit welcher Annahme freilich der Umstand im Widerspruche steht, dafs Wollastonit und Anorthit durch Salzsäure leicht zersetzbar sind.

4. Das mit dem Magnet ausgezogene metallische Eisen enthielt :

Eisen	69,81
Nickel	12,11
Kobalt	0,91
Phosphor	0,08
Kupfer	0,09
Chrom Eisenstein .	0,65
Schwefel	Spur
Anhängendes Silicat	15,67

99,82,

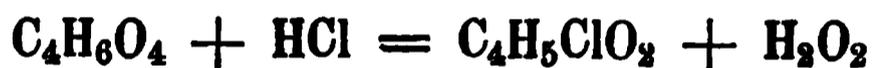
oder in 100 Theilen von dem in diesem Stein enthaltenen Meteoreisen wurde gefunden :

Eisen	82,95
Nickel	14,41
Kobalt	1,08
Phosphor	0,12
Kupfer	0,10
Chromeisenstein	0,76
	99,42.

Dafs sich der Chromeisenstein in dem metallischen Eisen fand, hat ohne Zweifel darin seinen Grund, dafs er zu der magnetischen Art gehört und also durch den Magnet mit ausgezogen wurde.

**Ueber das Aethylenoxyd ;
von A. Wurtz*).**

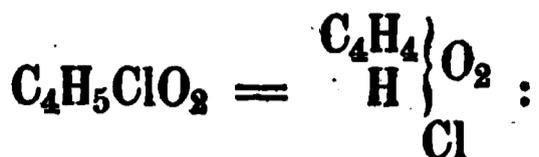
Erhitzt man mit Chlorwasserstoff gesättigtes Glycol in einer geschlossenen Röhre, so tritt Verbindung beider Körper unter gleichzeitiger Elimination von Wasser ein. Das Product dieser Einwirkung ist ein neutraler chlorhaltiger Körper, welcher sich als eine Aetherart betrachten läfst und dessen Entstehung entsprechend der Gleichung



stattfindet. Ich bezeichne diese Verbindung als *einfach-salzsauern Glycoläther*; die Flüssigkeit der holländischen

*) Compt. rend. XLVIII, 101.

Chemiker oder das Aethylenchlorid $C_4H_4Cl_2$ ist der zweifach-salzsäure Glycoläther. Der einfach-salzsäure Glycoläther ist eine farblose, neutral schmeckende, in Wasser lösliche, bei 128° siedende Flüssigkeit von der Zusammensetzung



	gefunden	berechnet
Kohlenstoff	29,66	29,82
Wasserstoff	6,56	6,21
Chlor	—	44,09
Sauerstoff	—	19,88
		<hr/> 100,00.

Der einfach-salzsäure Glycoläther wird durch Kalilösung sofort unter Bildung von Chlorkalium und Entwicklung eines Gases oder vielmehr eines Dampfes zersetzt, welcher entzündlich ist und in ähnlicher Weise wie das öl-bildende Gas verbrennt. Dieser Dampf ist das *Aethylenoxyd*, welches dem Aethylenchlorid entspricht. Seine Bildung aus dem einfach-salzsäuren Glycoläther bei der eben besprochenen Reaction erklärt sich nach der Gleichung :

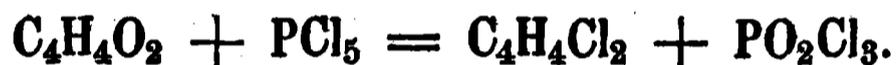


seine Zusammensetzung $C_4H_4O_2$ wird dargethan durch die Analysen :

	gefunden		berechnet
Kohlenstoff	54,39	54,75	54,54
Wasserstoff	9,29	9,00	9,09
Sauerstoff	—	—	36,37
			<hr/> 100,00,

und diese Zusammensetzung wird weiter noch bestätigt durch die Bestimmung der Dampfdichte, welche ich nach Gay-Lussac's Verfahren = 1,422 fand; die theoretische

Dampfdichte berechnet sich zu 1,52. Das Aethylenoxyd ist somit isomer mit dem Aldehyd; es unterscheidet sich von diesem in einzelnen Eigenschaften, während es ihm in anderen nahe steht; unter einem Druck von 746,5^{mm} Quecksilberhöhe siedet es bei + 13°,5, während das Aldehyd bei 21° siedet. Wie das Aldehyd löst sich auch das Aethylenoxyd in Wasser nach allen Verhältnissen und geht es mit dem zweifach-schwefligsauren Natron eine Verbindung ein, welche zerfließliche und zugleich erfrischend und schwefelig schmeckende Krystalle bildet. Mit einer Auflösung von Ammoniakgas in Aether gemischt bildet es nicht solche Krystalle wie sie für das Aldehyd charakteristisch sind. Phosphorsuperchlorid wirkt mit äußerster Heftigkeit darauf ein und bildet damit Aethylenchlorid und Phosphoroxychlorid :



Wie man sieht, zeigt diese Verbindung einige der Eigenschaften der Aldehyde; sie eröffnet eine neue Reihe von Verbindungen, welche zu den eigentlichen Aldehyden in den merkwürdigsten Beziehungen der Isomerie stehen.

Indem ich das Propylglycol nach einander mit Chlorwasserstoff und mit Kali behandelte, habe ich auch das zweite Glied dieser neuen Reihe, das Propylenoxyd $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$ dargestellt, welches mit dem Aldehyd der Propionsäure isomer ist. Wenn die eigentlichen Aldehyde Wasserstoffverbindungen sauerstoffhaltiger Radicale sind, so sind die Verbindungen, welche ich hier kennen lehre, Oxyde zweiatomiger Kohlenwasserstoffe. Die Beziehungen zwischen diesen beiden Classen von Verbindungen sind ausgedrückt durch die Formeln :

$\begin{array}{c} \text{C}_4\text{H}_3\text{O}_2 \\ \text{H} \end{array}$	$\text{C}_4\text{H}_4 \cdot \text{O}_2$
Gewöhnliches Aldehyd	Aethylenoxyd
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2 \\ \text{H} \end{array}$	$\text{C}_6\text{H}_6 \cdot \text{O}_2$
Aldehyd d. Propionsäure	Propylenoxyd.

Das Aethylen- und das Propylenoxyd repräsentiren, wie ich glaube, die wahren Aether der Glycole, denn sie sind fähig, die Chlorverbindungen und somit die entsprechenden Glycole selbst wieder hervorzubringen. Allerdings bilden sich, wenn man den Glycolen mittelst Chlorzink die Elemente des Wassers entzieht, die gewöhnlichen Aldehyde, aber hier findet eine bei weitem energischere und weniger glatte Einwirkung statt, als bei dem oben beschriebenen Verfahren, und es kann dann eine Molecularumwandlung des zunächst entstehenden Products, welches sich außerdem bei erhöhter Temperatur bildet, statthaben. Die gewöhnlichen Aldehyde sind, wie ich dies schon früher dargelegt habe, nicht fähig, die Glycolverbindungen zu regeneriren.

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

CX. Bandes zweites Heft.

Neue flüchtige Säure der Vogelbeeren ;

von *A. W. Hofmann.*

Jedem, der sich mit der Darstellung der Aepfelsäure aus den Vogelbeeren beschäftigt hat, muß der eigenthümliche durchdringende Geruch aufgefallen sein, welcher sich beim Abdampfen des theilweise mit Kalk gesättigten Saftes entwickelt. Niemand scheint indessen dem Stoffe, welchem dieser Geruch angehört, irgend welche Aufmerksamkeit geschenkt zu haben, bis mein Freund Herr Dr. Georg Merck in Darmstadt den glücklichen Gedanken hatte, bei einer Darstellung im Großen, das Verdampfen der Aepfelsäurelösung in einem Destillirapparate vorzunehmen. Er erhielt auf diese Weise ein saures Destillat, aus welchem sich ein ölartiger Körper von entschieden sauren Eigenschaften darstellen liefs. Eine Probe dieser merkwürdigen Substanz theilte mir Herr Dr. Merck vor einiger Zeit unter dem Namen „*Vogelbeeröl*“ mit, und da ihre Eigenschaften zu einer näheren Untersuchung einluden, so unternahm mein Freund mit bekanntem wissenschaftlichem Sinn die Darstellung einer gröfseren Menge des neuen Oeles. Seiner Güte verdanke ich das ganze Material zu den nachstehenden Versuchen.

Hören wir zuerst, auf welchem Wege Herr Merck das neue Oel gewonnen hat.

Der Saft der unreifen Vogelbeeren war nach dem bekannten Verfahren mit zur Sättigung unzureichender Menge von Kalkmilch gekocht worden. Die Lösung hatte beim Erkalten den äpfelsauren Kalk abgesetzt; sie wurde von den Krystallen getrennt und in einem kupfernen Destillirapparat über freiem Feuer destillirt. Mit den Wasserdämpfen condensirte sich eine saure Materie, und nachdem die überdestillirende Flüssigkeit aufgehört hatte sauer zu reagiren, stellte sich die saure Reaction durch Eingießen einer Quantität verdünnter Schwefelsäure in den Destillirapparat von Neuem wieder ein. Das saure wasserhelle Destillat wurde nunmehr mit kohlensaurem Natron gesättigt und auf dem Wasserbad eingedampft. Durch Behandlung des Rückstandes mit mäsig verdünnter Schwefelsäure in einem hohen Cylinder schied sich alsbald die Säure aus und sammelte sich als braune Oelschichte auf wasserklar gewordener Salzlösung. Das Oel wurde in Aether gelöst, von der wässerigen Lösung getrennt und nach dem freiwilligen Verdunsten des Aethers rectificirt.

Verschiedene Proben von Vogelbeeröl, welche ich nacheinander von Herrn Merck erhielt, zeigten nicht immer ganz gleiche Eigenschaften. Einige waren dünnflüssig und kaum gefärbt, andere dunkelbraun, beinahe schwarz und mehrfach stark verharzt. Bei der Rectification ging indessen das Oel farblos über, das freie Sieden begann bei einer 100° nur wenig übersteigenden Temperatur, das Destillat bei dieser Temperatur schied sich in zwei Schichten — Säure, noch wasserhaltig, auf wässriger Lösung der Säure schwimmend. Bei fortgesetzter Destillation stieg die Quecksilbersäule des Thermometers rasch auf 200° , von wo sie sich nur langsam bis gegen 225° erhob. In der Retorte blieb eine nicht ganz unbeträchtliche Menge einer gelben durchsichtigen harzigen

Materie zurück. Ein Paar Destillationsversuche führten mich rasch zu der Ueberzeugung, daß ich es hier mit einer homogenen Substanz zu thun hatte, die sich aber unter verschiedenen Einflüssen zu verändern vermag.

Frisch destillirt stellt das reine Vogelbeeröl eine wasserklare Flüssigkeit dar, von eigenthümlich aromatischem Geruch, der in verdünntem Zustande nicht unangenehm ist. Concentrirt riechen die Dämpfe höchst widerwärtig, fast betäubend. Das Vogelbeeröl hat bei 15° das spec. Gew. 1,068 und siedet constant bei 221° C., unter 0^m,755 Druck.

Bei der Destillation des Oeles selbst im Wasserstoffstrome und so oft man sie wiederholen mag, bleibt jedesmal eine kleine Menge der bereits erwähnten harzartigen durchsichtigen gelben Substanz zurück. Diefs Verhalten erinnert an die Umwandlung des Styrols in Metastyrol unter ähnlichen Bedingungen. Das Vogelbeeröl löst sich nicht unbeträchtlich in Wasser, in jedem Verhältniß in Alkohol und Aether; die Lösungen reagiren sauer.

Das Vogelbeeröl zeigt in der That, wie bereits aus der Darstellungsweise erhellt, den Character einer Säure. Dieser Character ist jedoch nicht sehr scharf ausgeprägt. Das Oel löst sich in den fixen Alkalien und in Ammoniak, eben so in Kalk- und Barytwasser; es löst sich ferner in den kohlen-sauren Alkalien, ohne indessen die Kohlensäure aus denselben auszutreiben. Alle diese Lösungen liefern beim Verdampfen harzige Rückstände, an denen jeder Krystallisationsversuch scheitert. Die Lösung in Ammoniak liefert auf Zusatz von Silbernitrat einen weissen gallertartigen Niederschlag, der sich am Licht bald schwärzt. Mineralsäuren zersetzen alle diese Verbindungen, mit Ausscheidung des ursprünglichen Vogelbeeröles.

Bei der Verbrennung hat das Oel folgende Zahlen geliefert :

I. 0,2280 Oel gaben 0,5352 Kohlensäure und 0,1449 Wasser.

II. 0,1926 „ „ 0,4546 „ „ 0,1280 „

Bei der Analyse der eben erwähnten Silberverbindung hinterließen

0,2465 Silbersalz 0,1209 Silber.

Der einfachste Ausdruck für diese Zahlen ist die Formel $C_{12}H_8O_4$, deren theoretische Werthe ich mit den Versuchsprocenten zusammenstelle :

	Theorie		Versuch		Mittel
			I.	II.	
12 Aeq. Kohlenstoff	72	64,28	64,01	64,27	64,14
8 „ Wasserstoff	8	7,14	7,06	7,38	7,22
4 „ Sauerstoff	32	28,58	—	—	—
1 „ Säure	<u>112</u>				
		100,00.			

Die Silberverbindung, in der 1 Aeq. Wasserstoff durch 1 Aeq. Silber vertreten ist, enthält $C_{12}[H_7Ag]O_4$, wie aus der Vergleichung der theoretischen mit den Versuchsprocenten erhellt :

	Theorie	Versuch
Silberprocente	49,31	49,05.

Ich würde versucht haben, noch andere Salze der Vogelbeersäure darzustellen, um der oben aufgestellten Formel eine sicherere experimentelle Grundlage zu geben, wäre nicht jede Bemühung in dieser Richtung durch die Beobachtung einer seltsamen Umwandlung unnöthig geworden, welche das Vogelbeeröl unter dem Einflusse kräftiger chemischer Agentien erleidet.

Wie bereits bemerkt, scheidet sich das Oel aus der Lösung in Kali auf Zusatz einer Säure unverändert wieder ab; man kann sogar die alkalische Lösung einige Zeit im Sieden erhalten, ohne dafs das Oel eine Veränderung erleide. Das Verhalten gestaltet sich aber anders, wenn man das Oel gelinde mit *festem Kalihydrat* erwärmt. Auf Zusatz von

Chlorwasserstoffsäure zu der Lösung des so erhaltenen Kaliumsalzes scheidet sich gleichfalls ein Oel ab, das aber schon nach einigen Augenblicken zur festen Krystallmasse erstarrt. Die Krystalle haben sämtliche Eigenschaften einer wohl characterisirten Säure. Der Gedanke lag nahe, zwischen dem flüssigen Oele und dem festen krystallinischen Körper das Verhältniß von Aldehyd und Säure zu vermuthen. Allein es ergab sich sogleich, daß sich bei dem Uebergang des Oels in die feste Substanz keine Spur von Wasserstoff entwickelt. Mehrere Gramme des Oels wurden mit festem Kalihydrat in einer zugeschmolzenen Röhre ein paar Stunden lang der Temperatur des siedenden Wassers ausgesetzt; als die Röhre nach dem Erkalten unter Wasser geöffnet wurde, liefs sich keine Druckveränderung irgend einer Art beobachten. Gleichwohl war der grösste Theil des Oeles in die feste Säure übergegangen.

Wie zu erwarten stand, läfst sich die Umwandlung des Oeles gleichfalls durch Säuren bewerkstelligen. Nach längerem Kochen mit starker Chlorwasserstoffsäure erstarrt das Vogelbeeröl beim Erkalten. In concentrirter Schwefelsäure gelöst einige Zeit gelinde erwärmt und dann mit Wasser gefällt, zeigt sich das Oel ebenfalls in die krystallinische Säure verwandelt.

Nach diesen Versuchen war die Isomerie der neuen Säure mit dem ursprünglichen Oele in hohem Grade wahrscheinlich. Die weiter unten angeführten Analysen lassen in dieser Beziehung keinen Zweifel. Ich schlage für die krystallinische Säure den Namen *Sorbinsäure* vor, wodurch ein alter Name der in den Vogelbeeren gefundenen Aepfelsäure neue Bedeutung gewinnt. Das Oel könnte man alsdann *Parasorbinsäure* nennen, da es, obwohl den Vogelbeeren näher stehend als die krystallisirte Säure, doch einen viel weniger bestimmt ausgesprochenen Character zeigt.

Die Sorbinsäure läßt sich mit Leichtigkeit reinigen. Beinahe unlöslich in kaltem und mäßig löslich in heißem Wasser, braucht dieser Körper zu diesem Ende nur ein Paar Mal aus siedendem Wasser umkrystallisirt zu werden. — Die Sorbinsäure löst sich leicht in Alkohol und auch in Aether. Das geeignetste Lösungsmittel ist eine siedende Mischung von 1 Vol. Alkohol und 2 Vol. Wasser. Aus dieser Flüssigkeit habe ich die Sorbinsäure beim Erkalten in zolllangen, weissen Krystallnadeln erhalten. Die Säure ist geruchlos; in zur Lösung unzureichender Menge von Wasser schmilzt sie beim Sieden mit dieser Flüssigkeit zu einem gelben Oele. Der Schmelzpunkt der trockenen Sorbinsäure liegt bei $134^{\circ},5$; sie erstarrt nur langsam und viele Grade unter dem Schmelzpunkt. Bei höherer Temperatur verflüchtigt sie sich ohne Zersetzung; ich hatte nicht genug von der Säure, um ihren Siedepunkt zu bestimmen. Die Sorbinsäure ist eine starke Säure, welche mit Leichtigkeit die kohlensauren Salze zersetzt.

Die Zusammensetzung der Sorbinsäure wurde durch folgende Versuche festgestellt :

I.	0,3331	Säure	gaben	0,7877	Kohlensäure	und	0,2160	Wasser.
II.	0,4065	„	„	0,9561	„	„	0,2705	„
III.	0,3593	„	„	0,8500	„	„	0,2264	„

Diese Versuche stimmen vollkommen für die bereits aus der Bildungsweise gefolgerte Formel $C_{12}H_8O_4$:

Aeq.		Theorie	Versuch			Mittel	
			I.	II.	III.		
12	Kohlenstoff	72	64,28	64,49	64,14	64,51	64,38
8	Wasserstoff	8	7,14	7,20	7,39	7,00	7,19
4	Sauerstoff	32	28,58	—	—	—	—
1	Sorbinsäure	112	100,00.				

Die Formel der Sorbinsäure findet weitere Stützen in der Analyse verschiedener Salze und Abkömmlinge.

Sorbinsaures Silber. Weifser unlöslicher, kaum krystallinischer Niederschlag, den man auf Zusatz von salpetersaurem Silber zu sorbinsaurem Ammonium erhält :

- I. 0,6288 sorbinsaures Silber gaben 0,7488 Kohlensäure und 0,1807 Wasser.
- II. 0,4635 sorbinsaures Silber gaben 0,3012 Chlorsilber.
- III. 0,6546 Silbersalz gaben 0,4275 Chlorsilber.

Der Formel $C_{12}[H_7Ag]O_4$ entsprechen folgende Werthe :

Aeq.	Theorie		Versuch			Mittel
			I.	II.	III.	
12 Kohlenstoff	72	32,88	32,48	—	—	32,48
7 Wasserstoff	7	3,19	3,19	—	—	3,19
1 Silber	108	49,31	—	48,90	49,15	49,03
4 Sauerstoff	32	14,62	—	—	—	—
<hr/>						
1 sorbinsaures Silber	219	100,00.				

Sorbinsaures Baryum. Beim Sieden einer concentrirten wässerigen Sorbinsäurelösung mit überschüssigem Baryumcarbonat erhält man eine neutrale Lösung von sorbinsaurem Baryum, welche beim Verdampfen einen krystallinischen Rückstand läßt. Das Salz ist in siedendem Wasser kaum mehr löslich als in kaltem; es löst sich aber weniger leicht in Alkohol. Man erhält es daher am leichtesten rein, wenn man der siedenden wässerigen Lösung etwas Alkohol zusetzt; beim Erkalten krystallisirt das sorbinsaure Baryum in silberglänzenden Schuppen. Das Salz ist wasserfrei.

Es enthält $C_{12}[H_7Ba]O_4$:

- I. 0,4144 Baryumsalz, bei 125° getrocknet und mit chromsaurem Blei verbrannt, gaben 0,6135 Kohlensäure und 0,1502 Wasser.
- II. 0,2863 Salz, mit Schwefelsäure geglüht, hinterließen 0,1845 Baryumsulphat.

Aeq.		Theorie		Versuch	
				I.	II.
12	Kohlenstoff	72	40,11	40,37	—
7	Wasserstoff	7	3,95	4,02	—
1	Baryum	68,5	38,16	—	37,89
4	Sauerstoff	32	17,78	—	—
1	sorbinsaures Baryum	179,5	100,00.		

Sorbinsaures Calcium. Die Darstellung und die Eigenschaften dieser Verbindung gleichen denen des Baryumsalzes.

Die Formel $C_{12}[H_7Ca]O_4$ wurde durch eine Calciumbestimmung controlirt.

0,2363 des Salzes hinterliessen nach dem Glühen mit Schwefelsäure 0,1260 schwefelsaures Calcium.

	Theorie	Versuch
Calciumprocente	17,17	17,27.

Keines der übrigen Sorbinsäuresalze wurde genauer untersucht, allein die folgenden qualitativen Beobachtungen über diese Verbindungen mögen hier als Beitrag zur Geschichte der Säure eine Stelle finden.

Die Kalium- und Natriumverbindung der Sorbinsäure sind äußerst löslich und krystallisiren nur mit Schwierigkeit. Das sorbinsaure Ammonium ist gleichfalls leicht löslich, krystallisirt aber in schönen langen Nadeln, welche an der Luft einen Theil des Ammoniaks verlieren.

Die concentrirte Lösung dieses Salzes zeigt das folgende Verhalten gegen die Reagentien.

Chlorcalcium : Weisser krystallinischer, nach einigen Augenblicken erscheinender Niederschlag.

Chlorbaryum, Chlorstrontium, Chlormagnesium : Kein Niederschlag.

Aluminium-Alaun : Weisser Niederschlag, der sich in Aether löst, mithin nur abgeschiedene Säure ist. Beim Kochen entsteht ein in Aether unlöslicher Niederschlag, wahrscheinlich sorbinsaures Aluminium.

Chrom-Alaun : Weißer Niederschlag von Sorbinsäure. Beim Kochen entsteht ein amorpher grünlicher Niederschlag von sorbinsaurem Chrom.

Schwefelsaures Eisen : Schmutziggelber amorpher Niederschlag.

Eisen-Alaun : Gelber amorpher Niederschlag.

Schwefelsaures Nickel : Grünlicher amorpher Niederschlag.

Salpetersaures Kobalt : Kein Niederschlag.

Schwefelsaures Mangan : Weißer körnig-krystallinischer, nach einigen Augenblicken erscheinender Niederschlag.

Schwefelsaures Zink : Weißer, aus feinen Nadeln bestehender Niederschlag, je nach der Concentration der Lösung früher oder später erscheinend. In Aether unlöslich.

Essigsäures Blei, salpetersaures Quecksilber (Mercuriosum), Quecksilberchlorid : Reichlicher weißer amorpher Niederschlag.

Schwefelsaures Kupfer : Licht-bläulichgrüner amorpher Niederschlag.

Es bleibt nunmehr nur noch übrig, einige fragmentare Beobachtungen über mehrere Abkömmlinge der Sorbinsäure zur Vervollständigung des Bildes dieser Säure hinzuzufügen.

Sorbinsäure-Aethyl-Aether. Farblose Flüssigkeit von angenehm aromatischem, an Benzoësäureäther erinnerndem Geruch; leichter als Wasser, bei $195^{\circ},5$ siedend. Man erhält den Aether leicht auf die gewöhnliche Weise durch Einleiten eines Chlorwasserstoffsäurestromes in die alkoholische Lösung der Säure. Er bildet sich auch durch die Einwirkung des Sorbylchlorids auf Alkohol. Der Aether enthält $C_{16}H_{12}O_4 = C_{12}[H_7(C_4H_5)]O_4$, wie folgende Zahlen zeigen :

0,2136 Aether gaben 0,5342 Kohlensäure und 0,1644 Wasser.

		Theorie	Versuch
16 Aeq. Kohlenstoff	96	68,57	68,21
12 „ Wasserstoff	12	8,57	8,55
4 „ Sauerstoff	32	22,86	—
1 „ sorbinsaures Aethyl	130	100,00.	

Sorbylchlorid erhält man nach den gewöhnlichen Verfahrungsweisen, entweder durch die Einwirkung des Phosphorpentachlorids auf die Säure, oder des Trichlorids auf die Kaliumverbindung. Die beschränkte Menge von Sorbinsäure, welche ich zu meiner Verfügung hatte, gestattete mir nicht, diese Verbindung, welche sich bei der Destillation großen Theils zersetzt, im Zustande der Reinheit darzustellen, um die Formel $C_{12}H_7O_2Cl$ durch den Versuch feststellen zu können. Allein das Verhalten des rohen, noch Chlorphosphor enthaltenden Products konnte über die Natur der Verbindung keinen Zweifel lassen, insofern Zusatz von Wasser die Rückbildung von Sorbinsäure bewirkte, während durch Behandlung mit Alkohol Sorbinsäureäther, durch Einwirkung von wasserfreiem Ammoniak und Phenylamin beziehungsweise Sorbamid und Phenylsorbamid (Sorbanilid) entstanden.

Sorbamid. Es bildet sich durch Einwirkung des trockenen Ammoniumcarbonats auf das rohe Sorbylchlorid. Auch aus Sorbinsäureäther kann es gewonnen werden, wenn man denselben mit wässerigem Ammoniak in eine Glasröhre einschmilzt und im Paraffinbad auf 120° erhitzt. Man darf indessen das Erhitzen nicht zu lange fortsetzen, insofern das Amid leicht durch Wasseraufnahme wieder in die Ammoniumverbindung übergeht. Das Sorbamid bildet weiße, leicht schmelzbare Nadeln, welche in Wasser und Alkohol löslich sind.

Ich hatte kaum hinreichend von dieser Substanz für eine Verbrennung. In der That zeigen die folgenden Zahlen

einen kleinen Wasserstoffverlust, allein sie sind nichts destoweniger bezeichnend für die Zusammensetzung des Körpers.

0,0942 Sorbamid gaben 0,2230 Kohlensäure u. 0,0665 Wasser.

Die Formel $C_{12}H_9NO_2 = \begin{matrix} C_{12}H_7O_2 \\ H \\ H \end{matrix} \left. \vphantom{\begin{matrix} C_{12}H_7O_2 \\ H \\ H \end{matrix}} \right\} N \text{ verlangt :}$

		Theorie	Versuch
12 Aeq. Kohlenstoff	72	64,86	64,55
9 „ Wasserstoff	9	8,10	7,84
1 „ Stickstoff	14	12,61	—
2 „ Sauerstoff	16	14,43	—
1 „ Sorbamid	111	100,00.	

Phenylsorbamid (Sorbylanilid) entsteht durch Behandlung von Sorbylchlorid mit Phenylamin. In Wasser gelöst hinterläßt das Product der Reaction ein Oel, welches nach einiger Zeit krystallinisch erstarrt.

Mit Barythydrat erhitzt zeigt die Sorbinsäure das Verhalten der Säuren mit 4 Aeq. Sauerstoff, indem kohlensaures Baryum in der Retorte zurückbleibt, während ein flüssiger aromatischer Kohlenwasserstoff destillirt. Seine nähere Untersuchung mußte vorläufig wegen Mangel an Material unterbleiben.

Die Sorbinsäure gehört offenbar einer neuen Reihe wohlcharacterisirter Säuren an, welche zu den gewöhnlichen fetten und aromatischen Säuren in naher Beziehung stehen. Diese neue Reihe hält, wenn man will, zwischen beiden die Mitte ein. Vergleicht man in der That die Sorbinsäure mit den fetten und aromatischen Säuren von gleichem Kohlenstoffgehalt, so ist der Wasserstoff der ersteren das arithmetische Mittel des Wasserstoffgehalts der beiden letzteren :



Das Gleiche gilt für den Kohlenstoff der Sorbinsäure, wenn man die Säuren von gleichem Wasserstoffgehalt vergleicht :



London, Februar 1859.

Ueber das Stickstoffniob ;

von *H. Rose* *).

Wird Ammoniakgas über Niobsäure beim starken Rothglühen geleitet, so wird dieselbe unter Bildung von Wasser in Stickstoffniob verwandelt. Es ist aber schwer, die ganze Menge der Säure auf diese Weise zu zersetzen ; das erhaltene Product, welches ein Pulver von schwarzer Farbe ist, enthält noch mehr oder weniger Niobsäure. Dessen ungeachtet leitet es sehr gut die Electricität, zeigt indessen keinen metallischen Glanz. Mit Kalihydrat geschmolzen entwickelt es viel Ammoniakgas, und beim Zutritt der Luft verbrennt es mit lebhaftem Glanze zu Niobsäure.

Wird die Niobsäure in einem Strome von Cyangas erhitzt, so wird sie schnell zersetzt. Die erhaltene Verbindung ist ein dunkelschwarzes Pulver, das die Electricität sehr gut leitet, aber aufser Stickstoff auch noch Kohlenstoff enthält, aber weit weniger, als um mit dem Stickstoff Cyan zu bilden.

*) Berl. Acad. Ber. 1859, 12.

Am reinsten erhält man das Stickstoffniob, wenn man Niobchlorid in Ammoniakgas erhitzt. Es entstehen dann unter Bildung von Chlorammonium schwarze Rinden von Stickstoffniob, die man durch Behandlung mit Wasser von allem Salmiak reinigen kann. Es ist ein sehr dunkelschwarzes Pulver, das von Salpetersäure und selbst von Königswasser fast gar nicht angegriffen wird, aber leicht unter Entwicklung von rothen Dämpfen von einer Mischung von Salpetersäure und von Fluorwasserstoffsäure.



Zur Geschichte der Homologie und über die physikalischen Eigenschaften homologer Substanzen;

von *J. Schiel.*

Die Ermittlung des Zusammenhangs zwischen den physikalischen Eigenschaften und der chemischen Zusammensetzung der Körper ist immer als eine der interessantesten und wichtigsten Aufgaben der Naturforschung betrachtet worden. In Beziehung auf organische Substanzen haben in neuerer Zeit Kopp, Schröder u. A. sehr schätzbare Untersuchungen angestellt, und durch die Einführung der homologen Reihen haben einige der von diesen Chemikern aufgefundenen Regelmäßigkeiten eine überraschende Allgemeinheit erhalten. Auch die folgenden Betrachtungen sind vorzüglich auf die Vergleichung homologer Substanzen gestützt; ich werde mir jedoch erlauben, eine geschichtliche Bemerkung vorauszuschicken.

Im Juliheft dieser Annalen vom Jahr 1842 theilte ich eine Notiz mit, worin ich zeigte, dass eine Anzahl Substanzen,

die ich sämmtlich als Alkohole bezeichnete, eine *regelmäßig progressive Reihe* bilden, so daß wenn man C_2H_2 mit R bezeichnet,

RH = Methyl

R_2H = Aethyl

R_3H = Glyceryl *)

R_4H = ?

R_5H = Amyl

$R_{16}H$ = Cetyl

$R_{24}H$ = Cerosyl (von Dumas in einem Zuckerrohr gefunden)

ist. Hierzu bemerke ich : das Glycerin findet sich in obiger Reihe nach der Formel $C_6H_7O_5 + HO$ eingereiht, diese Zusammensetzung entspricht jedoch nicht der allgemeinen Formel für die Alkohole, welche $R_nHO + HO$ ist. Es würde demnach dieser Körper, der noch in anderer Beziehung von den Alkoholen abweicht, nicht in diese Gruppe gehören. *Gewiß lassen sich in der organischen Chemie noch andere ähnliche Reihen wie die obige aufstellen.*

Von den Siedepunkten zeigte ich, was Kopp schon vorher für die *Methyl-* und *Aethylverbindungen* nachgewiesen hatte, daß für jede Zunahme eines Gliedes der Reihe um R der Siedepunkt um 18° steigt, so daß z. B. Amylalkohol bei $78^\circ + 3 \times 18^\circ = 132^\circ$ siedet.

Aus dieser Mittheilung gingen drei Dinge klar und unzweideutig hervor :

1) Die Existenz progressiver, von Gerhardt homolog genannter Reihen in der organischen Chemie und der Gebrauch einer allgemeinen Formel für die Bezeichnung der Glieder einer Reihe.

*) Da das Glycerin sich ähnlich dem Alkohol mit Schwefel- und Phosphorsäure zu Glycerinschwefelsäure und Glycerinphosphorsäure verband, so wurde es damals als ein dem Alkohol direct verwandter Körper betrachtet.

2) Die Anwendbarkeit der Reihen behufs der Classification organischer Körper und der Beurtheilung ihrer Beziehungen zu einander.

3) Die Ausdehnung des Kopp'schen Gesetzes über die ganze Reihe der Alkohole.

In jener Mittheilung hatte ich mir vorbehalten, auf den Gegenstand später weitläufiger zurückzukommen, aber abgesehen davon, daß mich andere Arbeiten lange Zeit hindurch von dergleichen Untersuchungen abhielten, war dieß um so weniger nöthig, als *vier Monate später*, in der Sitzung vom 21. November 1842, Herr Dumas der franz. Academie die Reihe der Fettsäuren, wesentlich nichts als eine Transformation der Alkoholreihe in die entsprechende Säurereihe, vorlegte. Die progressiven (homologen) Reihen haben seitdem der Chemie wichtige Dienste geleistet, aber Kekulé ist der erste Chemiker, der in einem Werk über organische Chemie, das demnächst erscheinen wird und wovon er mir den betreffenden Druckbogen vorzulegen die Gefälligkeit hatte, die Entstehung der Reihen auf ihren ersten und wahren Ursprung zurückgeführt hat.

Zwischen der latenten Dampfwärme homologer Substanzen und ihrer räumlichen Ausdehnung bei Uebergang in Dampfform scheinen Beziehungen stattzufinden, welche die Aufmerksamkeit der Chemiker in hohem Grad verdienen. Ich bin, soweit es mir andere experimentelle Arbeiten erlauben, damit beschäftigt, diese und andere thermische Verhältnisse organischer Substanzen zu untersuchen; da indessen vorauszusehen ist, daß diese Arbeiten nicht sobald zu einem genügenden Abschluss zu bringen sind, so werde ich mich vorläufig auf die folgenden Betrachtungen beschränken.

Es ist bei 0° und $0^m,760$ Barometerstand die berechnete Dampfdichte von

Methylalkohol	1,108,	gefunden	1,12
Aethylalkohol	1,592,	"	1,613
Propylalkohol	2,078,		
Butylalkohol	2,563,	"	2,589
Amylalkohol	3,043,	"	3,147;

es wiegt daher ein Liter Dampf von

Methylalkohol	1,938	bei 0°	oder	1,18	Grm.	bei	60°
Aethylalkohol	2,069	"		1,60	"	bei	78°
Amylalkohol	3,958	"		2,64	"	bei	135°

wenn man den Ausdehnungscoefficienten der Luft für diese Dämpfe gelten läßt, was bekanntlich nur annähernd richtig ist.

Es wiegt aber ein Liter Flüssigkeit von

Methylalkohol	758	Grm.	bei	65°
Aethylalkohol	742	"	bei	78°
Amylalkohol	708	"	bei	135°.

Das Gewicht von einem Liter dieser Flüssigkeiten bei der Temperatur, bei welcher sie in Dampf übergehen, wurde aus dem specifischen Gewicht bei 0° und der Ausdehnung derselben berechnet. Es dienten hierzu hauptsächlich die Bestimmungen von Kopp, welche in dieser Beziehung fast die einzig brauchbaren sind, die vorliegen. Die meisten Bestimmungen des specifischen Gewichts organischer Substanzen sind so gemacht, daß weder auf Temperatur noch auf Ausdehnung Rücksicht genommen ist; und haben daher nur einen sehr beschränkten Werth. Sollten die nachfolgenden Betrachtungen etwas dazu beitragen, daß genaue Bestimmungen von specifischem Gewicht, Ausdehnung u. s. w. der organischen Substanzen von den Chemikern in größerer Anzahl und Ausdehnung gemacht werden, so sind sie von nicht geringem Nutzen gewesen. Wenn man die schöne Arbeit von Clausius über die mathematische Theorie der Wärme liest, so kann man sich der Ansicht nicht erwehren, daß ähnliche Deductionen bald eine ausgedehnte Anwendung in der Chemie finden werden. Eine unerläßliche Bedingung dafür ist aber,

dafs die experimentellen Bestimmungen, auf welche sie sich stützen sollen, mit aller Schärfe gemacht werden.

Dividirt man das Gewicht eines Liters Flüssigkeit durch das Gewicht eines Liters Dampfes, beide von der Temperatur des Siedepunktes, so erhält man die Ausdehnung der Flüssigkeit bei ihrem Uebergang in Dampf. Es nimmt daher Methylalkohol bei dem Uebergang in Dampf einen $\frac{758}{1,18} = 637$ mal gröfseren Raum ein.

Ebenso ist für Aethylalkohol von 78° : $\frac{742}{1,60} = 464$, und für Amylalkohol von 135° : $\frac{708}{2,64} = 268$ *).

Vergleicht man die Ausdehnungsquotienten von Aethylalkohol und Amylalkohol mit der latenten Dampfwärme dieser Substanzen, so findet man, *dafs die Ausdehnungsquotienten in geradem Verhältnifs der latenten Dampf Wärmen stehen.* Es ist nämlich die latente Dampfwärme

von Aethylalkohol	}	208,3 Favre und Silbermann
		202,4 Andrews
von Amylalkohol		121,3 Favre und Silbermann;

*) Da ein Volum Amylalkoholdampf den 268 fachen Raum des flüssigen Amylalkohols einnimmt, während die Anzahl der Molecule dieselbe bleibt, so ist, wenn dx der Abstand der Molecule von einander in der Flüssigkeit ist, die Entfernung derselben im Dampfe des Amylalkohols $\sqrt[3]{268} \cdot dx = 6,44 dx$, daher der rela-

tive Abstand der Molecule in der Flüssigkeit $\frac{1}{\sqrt[3]{268}} = \frac{1}{6,4}$

und allgemein, wenn A den Ausdehnungsquotient bezeichnet,

$\frac{1}{\sqrt[3]{A}}$ die relative Entfernung der Molecule in einer Flüssigkeit,

ein Verhältnifs, das bei der Betrachtung von Cohäsionserscheinungen von Wichtigkeit ist.

nun ist aber $464 : 268 = 208,8 : x$, woraus $x = 120,5$ die latente Dampfwärme von Amylalkohol. Für den Methylalkohol berechnet sich die latente Dampfwärme zu 285, also etwas zu hoch, denn Favre und Silbermann fanden sie nur gleich 263,8.

Wenn das Gesetz des constanten Steigens der Siedepunkte für die ganze Reihe der Alkohole gültig ist, so liegt der Siedepunkt des Cetylalkohols *) (Aethals) bei 344° ; bei dieser Temperatur wiegt aber ein Liter Cetylalkoholdampf 4,80 Grm. Das specifische Volum des Aethals bei 344° ist gleich dem specifischen Volum der Palmitinsäure bei 384° weniger 1,5, und da das specifische Volum der Palmitinsäure $14 \times 22,2$ höher als das der Essigsäure, also $63,8 + 310,8 = 374,6$ ist, so ist das specifische Volum des Cetylalkohols $374,6 - 1,5 = 373,1$. Es ist aber bekanntlich, wenn A das Aequivalentgewicht, S das specifische Gewicht und V_s das specifische Volum, $\frac{A}{S} = V_s$, daher $S = \frac{A}{V_s}$ und $\frac{242}{373,1} = 0,6486$ das specifische Gewicht des Cetylalkohols bei 344° ; folglich der Ausdehnungsquotient desselben: $\frac{648}{4,8} = 133$; es ist aber $268 : 133 = 121,3 : x$, woraus $x = 60$ die latente Dampfwärme des Cetylalkohols, eine Zahl, welche der von Favre und Silbermann direct gefundenen 58,44 überraschend nahe kommt. Es ist demnach die latente Dampfwärme von

	berechnet	gefunden
Methylalkohol	285	263,8
Aethylalkohol	210	208,8
Amylalkohol	120,5	121,3
Cetylalkohol	60	58,4,

*) Den Siedepunkt von Oenanthylalkohol fand Städeler 177° , d. i. sehr nahe $78^{\circ} + 5 \cdot 19^{\circ} = 173^{\circ}$.

woraus sich umgekehrt die Ausdehnung berechnen läßt, wenn der Ausdehnungsquotient einer dieser Substanzen gegeben ist.

Die Beziehungen zwischen Ausdehnung und latenter Dampfwärme scheinen auch in der Aetherreihe stattzufinden.

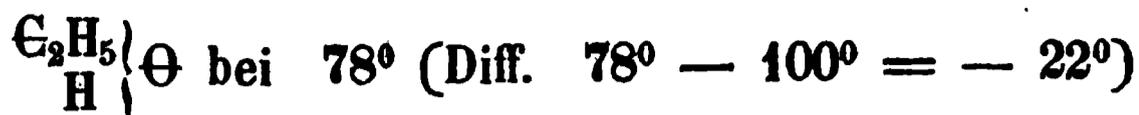
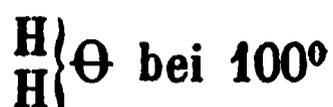
Es ist $\frac{696,7}{1,458} = 480$ der Ausdehnungsquotient des Aethers,

die latente Dampfwärme des Aethers ist 91,1,

„ „ „ des Amyläthers ist 69,4,

und $91,1 : 69,4 = 480 : x$, woraus $x = 366$ der Ausdehnungsquotient und 0,765 das specifische Gewicht des Amyläthers beim Siedepunkt. Wurtz fand das specifische Gewicht desselben bei $0^\circ = 0,7994$, also beim Siedepunkt etwas niedriger, als es sich aus dem Ausdehnungsquotienten berechnet. Auffallend ist, dafs, während der Siedepunkt des Aethyläthers 43° unterhalb dem des Alkohols liegt, der Siedepunkt des Amyläthers zwischen 170° und 175° (Wurtz), also nahezu 40° über dem Siedepunkt des Amylalkohols liegt. Es wäre demnach bei der Aetherbildung durch Vertretung von H durch C_2H_5 in $C_2H_5 \left\{ \begin{array}{l} H \\ H \end{array} \right\} \Theta$ der Siedepunkt um 43° gesunken und bei der Vertretung von H durch C_5H_{11} in $C_5H_{11} \left\{ \begin{array}{l} H \\ H \end{array} \right\} \Theta$ um nahezu 40° gestiegen, und es müßten daher die Siedepunktsdifferenzen zwischen Propyl- und Butyläther und den entsprechenden Alkoholen zwischen -43° und $+40^\circ$ liegen, was vorläufig nicht zu entscheiden ist, indem keine Bestimmungen vorliegen.

Zu einem andern Resultat gelangt man, wenn man direct mit dem Typen $\left. \begin{array}{l} H \\ H \end{array} \right\} \Theta$ vergleicht. Es siedet



Durch Eintreten von C_2H_4 in den Typen $\begin{matrix} \text{H} \\ \text{H} \end{matrix} \left\{ \Theta$ sinkt der Siedepunkt um 22° , durch Eintreten von C_5H_{10} in den Typen steigt der Siedepunkt um 35° , beim Eintreten von $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_5\text{H}_{10}$ ist der Siedepunkt $100^\circ - 22^\circ + 35^\circ = 113^\circ$, ebenso ist der Siedepunkt des Methylamyläthers $100^\circ - 41^\circ + 35^\circ = 94^\circ$, wenn man den Siedepunkt des Holzgeistes bei 59° annimmt. Es gelingt indessen nur bei wenigen zusammengesetzten Aethern, eine so einfache Relation wie bei dem Aethylamyläther und dem Methylamyläther nachzuweisen.

Die Thatsache, dass die thermische Wirkung von CH_3 und C_2H_5 in den Verbindungen des Typen $\text{N} \begin{matrix} \text{H} \\ \text{H} \\ \text{H} \end{matrix}$ die umkehrte von der in den Alkoholen und Aethern ist, ist von nicht geringem Interesse. Während nämlich die CH_3 und C_2H_5 den Typen $\begin{matrix} \text{H} \\ \text{H} \end{matrix} \left\{ \Theta$ zu verflüchtigen streben, wird das gasförmige Ammoniak durch Vertretung von H durch C_2H_5 in Flüssigkeit und im Tetrammoniumoxydhydrat sogar in einen festen Körper verwandelt.

In der Reihe der Fettsäuren finden sich die Beziehungen zwischen Ausdehnung und latenter Dampfwärme wenigstens in derselben Weise nicht wieder. Es zeichnet sich diese Reihe durch einige Unregelmäßigkeiten aus, auf deren Discussion ich vor der Hand nicht eingehen werde. Die Ausdehnungsquotienten der Glieder dieser Reihe sind :

Ameisensäure	$\frac{1094}{1,482} = 738,$	latente Dampfwärme	120,7 F. u. S.
Essigsäure	$\frac{934}{1,84} = 508,$	"	" 102
Propionsäure	$\frac{863}{2,158} = 400,$		
Buttersäure	$\frac{821}{2,455} = 334,$	"	" 114,6
Valeriansäure	$\frac{775}{2,714} = 286,$	"	" 103,5.

Die Leistung der Wärme in Beziehung auf Substanzen von dem Typen $\left. \begin{matrix} C_n H_{n-1} \Theta \\ H \end{matrix} \right\} \Theta$ wäre demnach anscheinend ganz gesetzlos. Jedenfalls macht dieses Verhalten der Säuren gegen die Wärme eine genaue Untersuchung sehr wünschenswerth.

Dividirt man die Zähler dieser Brüche, das Gewicht eines Liters Säure beim Siedepunkt ausdrückend, durch das betreffende Atomgewicht, so erhält man die in einem Volum enthaltene Anzahl von Atomen. Für Essigsäure ist $\frac{934}{60}$

$= 15,6$, für Alkohol $\frac{742}{46} = 16,1$ und für die Alkohole

im Allgemeinen die Atomzahl um nahezu 1,5 gröfser, als bei den entsprechenden Säuren. Diefs ist in der That nichts anderes, als das von Kopp gefundene Gesetz, dafs beim Uebergang eines Alkohols in die entsprechende Säure durch Vertretung von H_2 durch O_2 oder Θ das specifische Volum um ein geringes vergrößert wird. Für Propylalkohol wäre demnach $12,2 \times 60 = 732$ das Gewicht beim Siedepunkt

von einem Liter, $\frac{732}{2,026} = 361$ der Ausdehnungsquotient, und

$464 : 361 = 208,8 : x$, woraus $x = 162,4$ die latente

Dampfwärme von Propylalkohol, und ebenso $\frac{312 \times 208,8}{464}$

$= x = 140,4$ die latente Dampfwärme von Butylalkohol.

Ich habe kaum einen Zweifel, daß sich dieses Resultat experimentell bestätigen wird.

Heidelberg im Januar 1859.

Ueber die Producte der Einwirkung der Salpetersäure auf die Phensäure;

nach *J. Fritzsche*.

Fritzsche hat die Einwirkungsproducte der Salpetersäure auf Phensäure (Phenol) untersucht, und namentlich über das einfach-nitrierte Substitutionsproduct, die Nitrophensäure, und eine damit isomere Substanz, die Isonitrophensäure, ausführliche Mittheilungen gemacht. Wir stellen die Resultate dieser Untersuchungen, von welchen die über Nitrophensäure bereits 1857, die über Isonitrophensäure in neuerer Zeit veröffentlicht wurden, auszugsweise hier zusammen.

Nitrophensäurē (*Nitrophenol* *).

Fritzsche hatte bereits 1839 **) durch Einwirkung von Salpetersäure auf Indigo einen eigenthümlich riechenden flüchtigen gelben krystallisirbaren Körper erhalten, welchen er später als identisch mit der Verbindung $C_{12}H_5(NO_2)O_2$ erkannte, die *Hofmann* 1850 ***) als Product der Einwirkung von salpetriger Säure auf Anilin und von Salpetersäure auf Phenol erhalten und als Nitrophenol bezeichnet hatte.

*) Petersb. Acad. Bull. XVI, 11.

**) Daselbst V, 159.

***) Diese Annalen LXXV, 359.

Hofmann selbst hat über diese Verbindung 1857 *) Ausführlicheres mitgetheilt; Fritzsche seinerseits ist bei den Untersuchungen über dieselbe zu folgenden Resultaten gekommen.

Die Darstellung der Nitrophensäure gelingt sicher, wenn man 2 Th. reine Phensäure in 100 Th. heißen Wassers löst, dieser heißen Auflösung 3 Th. rauchender Salpetersäure von 1,510 spec. Gew. zufügt und nun destillirt. Schon bei dem Zusatz der Salpetersäure findet reichliche Entwicklung rother Dämpfe und Bräunung der Flüssigkeit statt. (Wird die so entstandene Flüssigkeit nach der Uebersättigung mit Ammoniak destillirt, so geht eine goldgelbe Lösung eines flüchtigen Ammoniaksalzes über, aus welchem durch Destillation mit etwas Schwefelsäure eine gelbe öartige, mit Alkalien rothe Salze bildende Säure erhalten wird, die ein Gemenge von Phensäure und Nitrophensäure zu sein scheint.) Bei dem Erhitzen der braunen Flüssigkeit bis zum Sieden tritt viel energischere Einwirkung ein, während kurzer Zeit entwickeln sich stürmisch rothe Dämpfe, eine harzartige Substanz scheidet sich aus, welche in der Flüssigkeit unter-sinkend diese stofsweise sieden läßt; Fritzsche nimmt deshalb die Destillation in einem von ihm genauer beschriebenen Platinapparat vor. Zuerst geht ziemlich viel Nitrophensäure in öartigen Tropfen über, welche bei ganz kalt gehaltenem Kühlrohr theilweise in demselben erstarren; später erhält man als Destillat eine wässerige Lösung, aus deren ersten Portionen wenigstens sich bei dem Erkalten bis zu 0° krystallinische Nadeln der Säure abscheiden.

Die in Tropfen übergegangene Nitrophensäure ist oft durch eine Verunreinigung orangegelb gefärbt. Das wässerige Destillat enthält auch Cyanwasserstoff. Setzt man die

*) Diese Annalen CIII, 347.

Destillation sehr lange fort, so geht, namentlich wenn etwas mehr Salpetersäure angewendet wurde, zuletzt mit den Wasserdämpfen wieder ein krystallinisches Product über, welches aber Dinitrophensäure ist. — Der Rückstand im Destillationsgefäße besteht aus einer rothbraunen Flüssigkeit und der schon erwähnten harzartigen Masse. Erstere entwickelt bei dem Uebersättigen mit Aetzalkalien reichlich Ammoniak, dessen Stickstoff aus der Salpetersäure stammen muß. Die harzartige Masse enthält die der Nitrophensäure isomere Isonitrophensäure (vgl. S. 155) und eine amorphe, der Humussäure ähnliche Substanz.

Die von der zugleich übergegangenen Flüssigkeit abfiltrirte *Nitrophensäure* wird durch nochmaliges Destilliren mit Wasser und durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder Aether gereinigt; bei dem Erkalten einer warm gesättigten alkoholischen Lösung scheidet sie sich in Nadeln, bei dem langsamen Verdunsten einer ätherischen Lösung in zolllangen und größeren Prismen (meistens Verwachsungen vieler einzelner Krystalle) ab. So gereinigt ist die Nitrophensäure ein krystallinischer Körper von hellgelber, etwas ins Grünliche spielender Farbe, aromatischem, an gebrannten Zucker erinnerndem Geruch und süßem aromatischem Geschmack. Bei 45° C. schmilzt sie zu einem durchsichtigen gelben Oel, und bei derselben Temperatur erstarrt sie wieder krystallinisch. Sie siedet bei 214°. Sie ist in kaltem Wasser nur wenig löslich, reichlicher in heißem, leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff. In ihr wurden gefunden 51,87 pC. C und 3,66 H; nach $C_{12}H_5(NO_4)O_2$ berechnen sich 51,80 pC. C und 3,60 H.

Die *Salze der Nitrophensäure* sind scharlachroth oder orangefarben; das Salz desselben Metalls kann, je nach dem Wassergehalt, die eine oder die andere Farbe zeigen. Bei dem Uebergießen von Nitrophensäure mit überschüssigen

Alkalien scheidet sich die Natriumverbindung scharlachroth, die Kalium- und die Ammoniumverbindung orangefarben aus.

Ammoniumsalz. — Eine Lösung von Nitrophensäure in warmem wässerigem Ammoniak erstarrt bei dem Erkalten zu einer orangegelben blätterigen Krystallmasse, welche, wenn noch feucht der Luft dargeboten, alsbald Ammoniak entwickelt. Besser gelingt es, dieses Salz in trockenem Zustand zu erhalten, wenn man trockenes Ammoniakgas zu einer Lösung von Nitrophensäure in Aether leitet, wo es sich in blätterigen Krystallen ausscheidet, die nach raschem Abwaschen mit Aether und Auspressen zwischen Fließpapier sich in wohlverschlossenen Gefäßen aufbewahren lassen.

Das **Kaliumsalz** krystallisirt aus einer Auflösung von überschüssiger Nitrophensäure in einer Lösung von Aetzkali in 90 procentigem Alkohol bei dem Erkalten der concentrirten Flüssigkeit in orangerothern flachen Nadeln $C_{12}H_4(NO_4)KO_2 + HO$, die bei 120 bis 130° unter Verlust des Wassers (4,68 pC. gefunden, 4,83 berechnet) tief roth werden (in dem getrockneten Salz wurden 22,07 pC. Kalium gefunden; berechnet 22,10). Auch in der Weise, wie es Hofmann für das Natriumsalz angab — durch Zusatz von überschüssigem Alkali zu der Säure, Aussetzen des sich ausscheidenden Products an die Luft bis zur Umwandlung des überschüssigen Alkali's in kohlen-saures Salz und Umkrystallisiren des nitrophensauren Salzes aus wasserfreiem Alkohol — läßt sich das Kaliumsalz darstellen, und wurde es auch so in feinen orangefarbenen Nadeln erhalten.

Das **Natriumsalz** wurde in gleicher Weise, wie das Kaliumsalz, aber nur in scharlachrothen, nicht in orangefarbenen Krystallen erhalten. Aus der wässerigen Lösung schied es sich auf Zusatz von überschüssigem Aetznatron in scharlachrothen Nadeln aus; beim Umkrystallisiren aus 90 procentigem Alkohol wurde es in scharlachrothen, sehr dünnen, blatt-

artigen Krystallen erhalten, die bei 120° Nichts an Gewicht verloren.

Durch Kochen einer wässerigen Lösung von Aetzbaryt mit überschüssiger Nitrophensäure bis zum Entweichen des Ueberschusses der letzteren und Erkaltenlassen der heiss filtrirten Flüssigkeit wurden scharlachrothe tafelförmige Krystalle des *Baryumsalzes* erhalten. Diese sind wasserfrei, $C_{12}H_4(NO_4)BaO_2$ (gefunden 33,09, berechnet 33,18 pC. Ba). — In gleicher Weise wurde dargestellt das *Strontiumsalz*, welches orangefarbene blätterige Krystalle $C_{12}H_4(NO_4)SrO_2 + 3 HO$ bildet; die Krystalle verlieren bei 130° den Wassergehalt (gefunden 13,16, berechnet 12,94 pC. HO; im getrockneten Salz wurden gefunden 23,70 pC. Sr, während sich 24,04 berechnen). — Ebenso das *Calciumsalz*, welches orangefarbene Nadeln $C_{12}H_4(NO_4)CaO_2 + HO$ (bei 130° 5,75 pC. HO verlierend; berechnet 5,39) oder etwas dunkelere Tafeln $C_{12}H_4(NO_4)CaO_2 + 4 HO$ (bei 130° 19,00 pC. HO verlierend; berechnet 18,54) bildet; bei 130° werden beide Arten von Krystallen zu rothem wasserfreiem Salz (darin gefunden 12,64 pC. Ca; berechnet 12,73).

Caustische Magnesia giebt bei dem Kochen mit Nitrophensäure eine rothe Lösung, und aus dieser kann durch Eindampfen ein nadelförmig krystallisirtes, in Alkohol etwas lösliches Product erhalten werden. Aus Magnesia alba wird bei dem Kochen mit Nitrophensäure nur ein Theil der in ihr enthaltenen Kohlensäure ausgetrieben. — Die aus löslichen nitrophensauren Salzen durch Zink-, Kupfer- und Bleisalze gefällten Niederschläge zersetzen sich alsbald unter Ausscheidung freier Nitrophensäure.

Silbersalz. — Der aus salpetersaurem Silber und einem löslichen nitrophensauren Salz bei Anwendung etwas concentrirterer Lösungen sich ausscheidende tief-orangerothe Niederschlag besteht zuerst aus mikroskopischen Nadeln, die

sich aber in Berührung mit der Flüssigkeit bald zu einem aus etwas dickeren Krystallen bestehenden Pulver umwandeln. Aus der Mischung einer verdünnten Lösung von salpetersaurem Silber mit einer Lösung von Nitrophensäure in einem kleinen Ueberschuss von Ammoniak schieden sich zuerst tiefrothe lange Nadeln aus, zwischen welchen allmählig orange-farbene Prismen entstanden, und zuletzt wurde alles Ausgeschiedene zu körnigen Krystallen. Die prismatische wie die körnige Verbindung ist wasserfreies Salz $C_{12}H_4(NO_4)AgO_2$ (in prismatischem Salz wurden gefunden 28,91 pC. C, 1,66 H, 43,48 Ag; es berechnen sich 29,27 pC. C, 1,63 H, 43,90 Ag).

Die *Aethylverbindung* der Nitrophensäure wurde dargestellt durch Zersetzen des Silbersalzes mittelst Jodäthyl, Ausziehen des Products mit Aether, Eindampfen des ätherischen Auszugs und Destillation der rückständig bleibenden braunen ölartigen Flüssigkeit, wo das nitrophensaure Aethyl als eine weingelbe Flüssigkeit überging, während nur ein geringer kohligter Rückstand blieb. Es ist fast geruchlos, in Wasser fast unlöslich, in Alkohol und in Aether leicht löslich; bei dem Kochen mit Kalilauge wird es nur sehr schwierig zersetzt.

Isonitrophensäure *).

Der bei der Bereitung der Nitrophensäure im Destillationsgefäße bleibende Rückstand enthält, wie S. 152 schon erwähnt wurde, eine mit der Nitrophensäure isomere, nicht flüchtige Säure, welche als Isonitrophensäure bezeichnet wurde. Diese bildet sich gleichzeitig mit der Nitrophensäure schon bei der ersten Einwirkung der Salpetersäure auf die Phensäurelösung; bald nach dem ersten Aufkochen der Flüssigkeit und nach dem Aufhören der ersten stürmischen Ent-

*) Petersb. Acad. Bull. XVII, 145.

wickelung rother Dämpfe giebt die Flüssigkeit, filtrirt und mit einem grossen Ueberschusse von Aetznatronlauge versetzt, eine Ausscheidung von (in überschüssiger Natronlauge schwerlöslichem) krystallinischem Natriumsalz der Isonitrophensäure. Will man zuerst die Nitrophensäure abdestilliren und die Isonitrophensäure aus dem Rückstand darstellen, so ist ein Ueberschufs von Salpetersäure und dadurch bedingte Bildung von Dinitrophensäure zu vermeiden. Zweckmäfsig löst man 4 Th. Phensäure in 100 Th. heissen Wassers, setzt 5 Th. rauchende Salpetersäure von 1,510 spec. Gew. hinzu, die vorher mit 20 Th. Wasser verdünnt worden sind, und destillirt nun etwa ein Dritttheil oder die Hälfte der Mischung ab. Hierbei erhält man viel Nitrophensäure, und der Rückstand enthält keine Dinitrophensäure sondern besteht aus einem grösstentheils an den Wänden des Destillationsgefässes fest-sitzenden dunkelbraunen harzartigen Körper und aus einer brandgelben Flüssigkeit, die sich beim Erkalten durch Ausscheiden von Oeltröpfchen trübt und vorzugsweise Isonitrophensäure enthält. Diese Flüssigkeit, und ebenso der durch Kochen mit Wasser bereitete Auszug der harzartigen Masse, wird heifs filtrirt und sofort mit Aetznatronlauge versetzt, welche im Ueberschusse zugefügt das Natriumsalz der Isonitrophensäure als gelbes Krystallpulver fällt *). Bringt ein weiterer Zusatz auch beim Erkalten keinen weiteren Niederschlag mehr hervor, so läfst man abkühlen, trennt das ausgeschiedene Salz von der Flüssigkeit mittelst Filtriren durch einen mit grob zerstoßenem Glase halb angefüllten Trichter, wascht

*) Dieses Natriumsalz kann auch mittelst Chlornatriums ausgefällt werden; man setzt dann der die Isonitrophensäure enthaltenden Flüssigkeit nur einen kleinen Ueberschufs von Natronlauge zu und löst nun bis zur Sättigung Chlornatrium darin auf, wo das Natriumsalz der Isonitrophensäure fast vollständig in feinen Krystallen gefällt wird.

das Krystallmehl noch mit etwas verdünnter Natronlauge und reinigt es durch Umkrystallisiren aus der möglichst kleinen Menge kochenden Wassers. Die siedend gesättigte Lösung giebt bei dem Erkalten eine reichliche Menge tafelförmiger oder prismatischer Krystalle, die durch nochmaliges Lösen und Behandeln mit Thierkohle noch weiter gereinigt werden können.

Zur Abscheidung der *Isonitrophensäure* aus dem Natriumsalze wird am besten eine bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte wässerige Lösung des letzteren bei etwa 40° C. mit Salzsäure versetzt, bis die gelbe Farbe der Flüssigkeit gänzlich verschwunden ist; bei dem Erkalten scheidet sich die Säure erst in ölartigen Tröpfchen, dann in farblosen feinen Nadeln aus, welche abfiltrirt, mit etwas möglichst kaltem Wasser abgespült und zwischen Fließpapier getrocknet werden. Wird die wässerige Lösung des Natriumsalzes in der Kälte mit Salzsäure versetzt, so bilden sich nach vorausgehender milchiger Trübung der Flüssigkeit auch bald Krystallnadeln, mit denen sich die ganze Flüssigkeit zuletzt erfüllt; starke Bewegung der Flüssigkeit befördert die Ausscheidung der Säure, aber es entstehen dabei viel kleinere und feinere Krystalle. Soll die Säure durch Umkrystallisiren aus Wasser noch weiter gereinigt werden, so ist bei der Lösung die Temperatur 40° nicht zu übersteigen, denn da die Säure unter Wasser schon bei 45 bis 50° schmilzt, setzt sich alles oberhalb dieser Temperatur Ausscheidende im geschmolzenen Zustande ab und zeigt dann gewöhnlich gelbröthliche Färbung, welche auch noch nach dem Erstarren bleibt.

Bei langsamem Verdunsten einer ätherischen Lösung der *Isonitrophensäure* setzt sie sich nicht in solchen farblosen Nadeln ab, wie aus wässriger Lösung, sondern in Krystallen von 6-8'' Länge und mehr als 1'' im Durchmesser, welche da, wo sie dem Licht ausgesetzt gewesen waren, gelbröthliche

Färbung zeigen. Nach Kokscharow's krystallographischer Untersuchung zeigen die Nadeln und die größeren Krystalle zwar verschiedene Formen, aber diese gehören beide dem monoklinometrischen Krystallsystem an und zeigen Prismen von denselben Winkeln und andere Gestalten, deren Axenlängen in einfachen Verhältnissen zu einander stehen; die Zusammensetzung der beiden Arten von Krystallen ist ganz dieselbe. Bei raschem Verdunsten einer ätherischen Lösung der Säure kann sie auch in den farblosen feinen Nadeln krystallisiren. Aus wässerigen Mutterlaugen wurden andererseits manchmal neben den farblosen Nadeln auch die gelblichen größeren Krystalle von Isonitrophensäure erhalten; freie Schwefelsäure scheint die Bildung der letzteren Krystalle zu begünstigen und kann die allmälige Umwandlung zuerst ausgeschiedener Nadeln in diese dickeren Krystalle veranlassen. Die voluminöseren Krystalle sind gewöhnlich gelbröthlich gefärbt oder nehmen diese Färbung beim Liegen an der Luft und im Licht an; Fritzsche unterscheidet dieselben deshalb als gefärbte Modification der Isonitrophensäure von den feinen Nadeln als der farblosen Modification. Die gefärbte Modification scheint im festen Zustande niemals in die farblose übergehen zu können, wohl aber mit Leichtigkeit und vollständig durch Auflösen in Wasser. Die farblose Modification geht hingegen nach Beobachtungen, welche Fritzsche mittheilt, auch im festen Zustande bei Einwirkung des Lichtes in die gefärbte über.

In Alkohol ist die Isonitrophensäure sehr leicht löslich. Bei freiwilligem Verdunsten der Lösung scheidet sie sich in Krystallen der farblosen Modification aus, von denen mit der Zeit bald mehr, bald weniger in die gefärbte übergehen. Wird die alkoholische Lösung mit Wasser versetzt, so wird die Flüssigkeit durch die Ausscheidung von kleinen Tröpfchen flüssiger Säure milchig; war nur wenig Wasser zuge-

setzt, so bleibt die am Boden des Gefäßes sich sammelnde Säure lange flüssig und erst nach mehreren Tagen beginnen gröfsere Krystalle (von der gefärbten Modification) sich in ihr zu bilden, während auf Zusatz von mehr Wasser die Krystallisation schneller erfolgt und vorzugsweise oder ausschliesslich feine Nadeln (von der farblosen Modification) entstehen.

Die Säure schmilzt im trockenen Zustand bei etwa 110° ; unter Wasser aber schmilzt sie schon bei 40 bis 50° und kann sie, einmal geschmolzen, auch bei bedeutend niedrigeren Temperaturen noch flüssig bleiben. Sie ist geruchlos, schmeckt süßlich und dann brennend, färbt den Speichel intensiv gelb. Ihre Zusammensetzung ist die der Nitrophensäure, $C_{12}H_5NO_6$; gefunden wurden 51,84 pC. C und 3,55 H, es berechnen sich 51,80 pC. C und 3,60 H.

Wird die trockene Isonitrophensäure über ihren Schmelzpunkt hinaus erhitzt, so beginnt sie endlich zu kochen und destillirt größtentheils unzersetzt über. Sie verflüchtigt sich indessen schon bei niedrigeren Temperaturen, in merklicher Weise sogar schon unterhalb ihres Schmelzpunkts. Auch mit den Wasserdämpfen verflüchtigen sich bei dem Kochen kleine Mengen der Säure, welche bedeutender sind, wenn der Kochpunkt der Flüssigkeit durch starken Salzgehalt derselben erhöht ist.

Die Isonitrophensäure ist nur eine schwache Säure, welche zwar aus kohlensauren Alkalien und Magnesia alba Kohlensäure austreibt, kohlensaure Erdsalze aber selbst beim Kochen wenig oder gar nicht angreift. Sie bildet zwei Reihen von Salzen, ist aber doch, da sie nur Eine Aethylverbindung bildet, als einbasische Säure zu betrachten. Die neutralen Salze sind im wasserhaltigen Zustande meist gelb oder braungelb, im wasserfreien meist ziegelroth. Den sauren

Salzen kann durch Behandlung mit Aether das zweite Aeq. Säure vollständig entzogen werden.

Ammoniumsalze. — Das neutrale und das saure Salz krystallisiren in brandgelben Nadeln. Das neutrale Salz erhält man durch Auflösen der Säure in warmem überschüssigem wässerigem Aetzammoniak, das saure durch vorsichtigen Zusatz von Essigsäure zu einer in der Kälte gesättigten Auflösung des neutralen. Beide Salze schmelzen beim Erhitzen und geben ihr Ammoniak allmähig vollständig ab.

Kaliumsalze. — Die Isonitrophensäure löst sich sehr leicht in stark verdünnter Kalilauge, aber ein Ueberschufs von Kali fällt aus dieser Lösung ein goldgelbes Salz in mikroskopischen, aus verworrenen Blättern zusammengesetzten Krystallgruppen; eine Lösung des ausgeschiedenen Salzes in wenig heißem Wasser giebt bei dem Abkühlen goldgelbe, aus verworrenen Krystallen zusammengesetzte Krusten $C_{12}H_4KNO_6 + 4 HO$, welche bei 130° ihren Wassergehalt verlieren (gefunden 16,79, berechnet 16,89 pC. HO) und bei nachherigem Liegen an der Luft wieder anziehen. Aus einer vorsichtig mit Essigsäure versetzten kalten concentrirten Lösung des neutralen Salzes, oder bei dem freiwilligen Verdunsten einer Lösung von gleichen Aequivalenten des neutralen Salzes und freier Säure erhält man das saure Salz in prismatischen Krystallen, deren Wassergehalt auch 4 Aeq. zu betragen scheint (gefunden 10,42, berechnet 10,22 pC. HO), übrigens bei einer Temperatur entweicht, bei welcher auch freie Säure sich zu verflüchtigen beginnt.

Natriumsalze. — Das neutrale, wie S. 156 angegeben dargestellte Salz krystallisirt aus der wässerigen Lösung bei gewöhnlicher Temperatur in gelbbraunen Krystallen $C_{12}H_4NaNO_6 + 8 HO$ (gefunden 30,38, berechnet 30,88 pC. HO), welche bei dem Liegen an der Luft verwittern und unter Annahme rein gelber Färbung zu $C_{12}H_4NaNO_6 + 4 HO$

(gefunden 18,15, berechnet 18,26 pC.) werden. Bei 110° wird das Salz unter ziegelrother Färbung wasserfrei; der ziegelrothe Rückstand nimmt an der Luft wieder 4 Aeq. Wasser auf und färbt sich wieder gelb. Wasser löst bei gewöhnlicher Temperatur 4,5 pC. an wasserfreiem Salze auf. — Auf tropfenweisen Zusatz von Essigsäure zu einer kalt gesättigten Lösung des neutralen Salzes scheiden sich bald prismatische Krystalle des sauren Salzes ab; durch Umkrystallisiren aus Wasser erhält man dieses in orangegelben feinen Prismen $C_{12}H_4NaNO_6 + C_{12}H_5NO_6 + 4 HO$ (gefunden 41,03 u. 41,66 durch Aether. ausziehbare Säure, 47,80 u. 47,62 wasserfreies neutrales Salz; berechnet 41,35 und 47,94).

Baryumsalze. — Eine Mischung der heißen Lösung von Chlorbaryum und dem neutralen Natriumsalz giebt bei dem Erkalten braungelbe rhombische Tafeln. Wendet man kalte und so verdünnte Lösungen an, daß das neutrale Baryumsalz sich erst nach einiger Zeit oder bei freiwilligem Verdunsten der Flüssigkeit abscheidet, so erhält man es in deutlichen monoklinometrischen Prismen mit der basischen Endfläche. Diese sind $C_{12}H_4BaNO_6 + 8 HO$, verlieren an der Luft langsam gegen die Hälfte, bei 120° das Ganze (gefunden 25,93, berechnet 25,85 pC. HO) des Krystallwassergehaltes; das entwässerte Salz scheint an der Luft kein Wasser anzuziehen. — Bei freiwilligem Verdunsten einer wässerigen Lösung gleicher Aequivalente des neutralen Salzes und freier Säure wurde das saure Salz in deutlichen Krystallen von der Zusammensetzung $C_{12}H_4BaNO_6 + C_{12}H_5NO_6 + 4 HO$ erhalten (gefunden wurden darin, durch Zersetzen mit Salzsäure und Ausziehen der Isonitrophensäure aus dem Abdampfrückstand mittelst Aether, 72,21 pC. $2 C_{12}H_5NO_6 - H$, und 17,94 pC. Ba; es berechnen sich 72,60 und 17,96).

Die **Strontiumsalze** wurden in entsprechender Weise, wie bei den Baryumsalzen angegeben, dargestellt. Das neutrale

Salz bildet gelbe nadelförmige Prismen $C_{12}H_4SrNO_6 + 7 HO$ (gefunden 17,90 pC. Sr und 25,64 HO; berechnet 17,85 pC. Sr und 25,75 HO), welche luftbeständig sind und bei 180° wasserfrei werden. Das saure Salz krystallisirt in hellgelben Prismen.

Die *Calciumsalze* wurden in derselben Weise bereitet. Das neutrale Salz bildet gelbe Nadeln $C_{12}H_4CaNO_6 + 4 HO$ (gefunden bei 170° 18,04, berechnet 18,54 pC. HO); das saure Salz krystallisirt bei dem Erkalten einer heifs bereiteten Lösung gleicher Aequivalente des neutralen Salzes und freier Säure in feinen, kurzen und flachen Prismen $C_{12}H_4CaNO_6 + C_{12}H_5NO_6 + 8 HO$ (gefunden 5,54 pC. Ca und 19,58 pC. HO bei 110° ; berechnet 5,45 pC. Ca und 19,50 HO).

Das neutrale *Magnesiumsalz* wurde bei dem Erkalten einer Mischung der heissen Lösungen des Natriumsalzes und schwefelsaurer Magnesia, sowie auch bei dem Erkalten der durch Kochen von wässriger Isonitrophensäure mit überschüssiger Magnesia alba dargestellten Flüssigkeit in flachen Prismen, bei freiwilligem Verdunsten der letzteren Flüssigkeit in Tafeln krystallisirt erhalten; beiderlei Krystalle sind $C_{12}H_4MgNO_6 + 8 HO$ (gefunden 5,32 u. 5,57 pC. Mg, und 32,22 pC. HO bei 120° ; berechnet 5,56 pC. Mg und 32,38 HO). — Ein saures Salz liefs sich nicht darstellen.

Lösungen isonitrophensaurer Salze geben mit Zinksalzen einen hellgelben, in Aetzammoniak mit gelber Färbung löslichen Niederschlag von basischem *Zinksalz*; die davon getrennte Flüssigkeit enthält freie Isonitrophensäure. Ebenso werden durch Mischung isonitrophensaurer Salze mit Kupfersalzen basische *Kupfersalze* erhalten, bei Anwendung von schwefelsaurem Kupfer und Kochen ein blauer Niederschlag, bei Anwendung heifser Lösungen des Natriumsalzes und essigsauren Kupfers ein grüngelber flockiger Niederschlag,

dessen ammoniakalische Lösung bei dem Verdunsten mikroskopische gelbe Krystalle giebt.

Bleisalze. — Ein neutrales Bleisalz liefs sich nicht darstellen. Bei tropfenweisem Zusatz einer Lösung von isonitrophensaurem Natrium zu einer kochenden Lösung von einfach-essigsaurem Blei bildet sich ein im ersten Augenblicke flockiger orangefarbener Niederschlag, welcher aber sehr bald körnig-krystallinisch wird und dann unter dem Mikroscope sechsseitige Tafeln zeigt. Werden die Lösungen kalt gemischt und die Mischung sofort zum Kochen erhitzt, so geht der anfangs flockige orangefarbene Niederschlag ebenfalls in tafelförmige Krystalle über; läfst man die Mischung kalt stehen, so nimmt der Niederschlag zwar auch nach einiger Zeit krystallinische Structur an, aber die Form der Krystalle ist dann von der des sogleich zu beschreibenden sauren Salzes nicht so characteristisch verschieden. Die tafelförmigen Krystalle sind, bei 120° getrocknet, $3 C_{12}H_4PbNO_6 + 2 PbO$ (gefunden wurden darin, durch Zersetzen der Verbindung mit Salzsäure und Ausziehen der Isonitrophensäure aus dem Abdampfückstand mittelst Aether, 41,27 pC. $C_{12}H_4NO_6$, ferner 56,50 pC. Pb; es berechnen sich 41,91 und 56,47). — Ein saures Salz scheidet sich aus einer Auflösung von freier Isonitrophensäure in heißem wässerigem einfach-essigsaurem Blei bei dem Erkalten der Flüssigkeit in hellgelben nadelförmigen Prismen ab. Es entsteht auch, wenn man Isonitrophensäure-Krystalle in eine kalte Lösung von einfach-essigsaurem Blei legt; an der Stelle der Säurekrystalle bildet sich ein Haufwerk von nadelförmigen Krystallen des sauren Bleisalzes. Dieses saure Salz, für welches Fritzsche auch noch andere Bildungsweisen beschreibt, kann umkrystallisirt werden; ein solches umkrystallisirtes Salz ergab die Zusammensetzung $4 C_{12}H_4PbNO_6 + C_{12}H_5NO_6$ (gefunden wurden darin, nach dem bei dem basischen Salze angegebenen Ver-

fahren, 60,77 pC. $5 \text{ C}_{12}\text{H}_5\text{NO}_6 - 4 \text{ H}$, ferner 39,22 pC. Pb; es berechnen sich 60,76 und 39,24).

Silbersalze. — Die Niederschläge, welche Lösungen isonitrophensaurer Salze mit Silberlösungen hervorbringen, sind verschieden je nach der Constitution der Salze, der Concentration der Lösungen, den gegenseitigen Mengenverhältnissen der beiden Lösungen, der Temperatur und der Art des Zusammenbringens. — Wird unter Umrühren salpetersaures Silber tropfenweise zu einer kalten Lösung des neutralen oder auch einen kleinen Ueberschuss an Basis enthaltenden Ammoniumsalzes gesetzt, so entsteht zuerst vorübergehend milchige Trübung und ein rother Niederschlag, und erst nach längerem Zusatz ein bleibender Niederschlag in Form eines hellgelben krystallinischen Pulvers, welches ein isonitrophensaures Doppelsalz von Silber und Ammonium ist. Wird umgekehrt die Lösung des Ammoniumsalzes tropfenweise zur Silberlösung gesetzt, so entsteht sofort ein bleibender voluminöser scharlachrother Niederschlag von isonitrophensaurem Silber, welcher unter dem Mikroscope verworrene feine Nadeln zeigt; wird dieser Niederschlag sofort von der Flüssigkeit abfiltrirt und zwischen Fließpapier ausgepresst, so erhält sich seine scharlachrothe Farbe, aber bei dem Verweilen in der Flüssigkeit wird er bald unter Volumverminderung zu mikroskopischen tief-orangegelben Prismen von neutralem Salz (der rothe Niederschlag liefs sich nicht rein genug für die Analyse erhalten). — Das neutrale Salz erhält man jederzeit durch Zusatz einer kalten oder nur wenig erwärmten Lösung des neutralen Natriumsalzes zu einer Silberlösung, wobei immer zuerst der eben erwähnte scharlachrothe Niederschlag und erst später die orangefarbenen Prismen des neutralen Salzes entstehen. Das neutrale Salz ist lufttrocken $\text{C}_{12}\text{H}_4\text{AgNO}_6 + 2 \text{ HO}$ (gefunden bei 110° 6,81 u. 7,01, berechnet 6,82 pC. HO; gefunden in dem entwässerten Salz

29,32 pC. C, 1,65 u. 1,66 H, 5,35 N, 44,16 Ag, berechnet für dasselbe 29,27 pC. C, 1,63 H, 5,69 N, 43,90 Ag). — Nach dem Zusammenbringen heißer Lösungen von isonitrophensaurem Ammonium und salpetersaurem Silber scheidet sich bei einem Ueberschufs des letzteren aus der erkaltenden Flüssigkeit ein prachtvoll purpurfarbenes, in Nadeln krystallisiertes Product aus. Dasselbe bildet sich auch vorzugsweise, wenn Lösungen neutraler isonitrophensaurer Alkalisalze kochend in eine kochende Silberlösung eingetragen werden, wobei eine starke Trübung durch Ausscheidung von Silber stattfindet und nun nach dem Filtriren beim Abkühlen das purpurrothe Salz anschießt; doch muß dieses möglichst bald von der Flüssigkeit getrennt werden, da es sonst leicht, wenigstens theilweise, in das neutrale Salz übergeht. Die purpurfarbenen Nadeln sind wasserfrei und ergaben die Zusammensetzung $5 C_{12}H_4AgNO_6 + C_{12}H_5NO_6$ (gefunden wurden darin nach dem beim Bleisalz S. 163 angegebenen Verfahren 60,31 pC. $6 C_{12}H_5NO_6 - 5 H$, ferner 39,62 pC. Ag; es berechnen sich 60,56 und 39,44). — Dieses purpurfarbene Salz wurde auch erhalten, als eine concentrirte, ungefähr auf 50° erwärmte Lösung des zweifach-isonitrophensauren Natriums mit einem Ueberschusse einer concentrirten Silberlösung versetzt wurde, wobei es sich in fächerförmig gruppirten Nadeln ausschied. Die sofort von dieser Ausscheidung abfiltrirte Flüssigkeit setzte bei dem Erkalten zuerst noch mehr von dieser Verbindung in feurig-purpurfarbenen Nadeln ab, dann die davon getrennte Flüssigkeit ebensolche Nadeln, welche bei dem völligen Erkalten der Flüssigkeit sich wieder lösten und an deren Stelle gelbgrüne parallelipedische Blätter des zweifach-sauren Salzes sich bildeten. Letzteres ist $C_{12}H_4AgNO_6 + C_{12}H_5NO_6 + 2 HO$ (gefunden bei 120° 3,91, berechnet 4,47 pC. HO; gefunden in dem entwässerten Salze 27,75, berechnet dafür 28,05 pC. Ag); es verändert sich

bei dem Aufbewahren bald unter scharlachrother Färbung. — Bei dem Auflösen der Silbersalze in Ammoniak bildet sich ein Argentammoniumsalz; eine solche zufällig erhaltene, grofse Krystalle bildende Verbindung erwies sich als ein Doppelsalz von isonitrophensaurem Ammonium und isonitrophensaurem Argentammonium. Fritzsche wird diesen Gegenstand noch weiter untersuchen.

Die *Aethylverbindung* wurde durch Zersetzung des neutralen Silbersalzes mittelst Jodäthyls dargestellt. Die Einwirkung erfolgt gewöhnlich bei dem Eintragen des Silbersalzes in das Jodäthyl augenblicklich unter Erhitzung und wird zuletzt durch Erwärmen vervollständigt. Wird das überschüssige Jodäthyl im Wasserbade abdestillirt, der Rückstand mit Aether ausgezogen und diese Lösung eingedampft, so bleibt das isonitrophensaure Aethyl als krystallinische Masse zurück, welche durch Abspülen mit etwas schwachem Alkohol von einer kleinen Menge einer ölartigen Substanz befreit und aus Aether umkrystallisirt wird. Bei langsamem Verdunsten dieser Lösung wird es in farblosen Prismen von mehreren Linien Länge und mehr als 1 Linie Dicke erhalten; in Alkohol ist es weniger leicht löslich als in Aether, in Wasser fast unlöslich. Es riecht eigenthümlich aromatisch. Es schmilzt bei 57 bis 58° zu einer farblosen ölartigen, beim Erkalten krystallinisch erstarrenden Flüssigkeit; bei stärkerem Erhitzen kocht es und kann größtentheils unzersetzt überdestillirt werden. Es ergab 57,47 pC. C und 5,26 H; für $C_{12}H_4(C_4H_5)NO_6$ berechnen sich 57,48 pC. C und 5,39 H.

Die Isonitrophensäure widersteht der *Einwirkung reducirender Körper* bei weitem mehr, als die isomere Nitrophensäure; sie wird auch bei anhaltendem Kochen mit Schwefelnatrium kaum angegriffen. Hingegen findet eine sehr heftige Einwirkung statt, wenn Isonitrophensäure mit Eisenfeile gemengt mit verdünnter Essigsäure übergossen wird; als

Resultat dieser Einwirkung wurde ein in Wasser sehr schwer lösliches, bei dem Erkalten der kochend gesättigten Lösung in körnigen Krystallen sich ausscheidendes Eisensalz von dunkelbraunschwarzer Farbe erhalten, über dessen eigenthümliche Säure Fritzsche später weitere Mittheilungen machen wird.

Ueber die Constitution des Solanins;

von Dr. *Otto Gmelin*.

(Briefliche Mittheilung an J. L.)

Veranlaßt durch einen Artikel im Februarhefte der *Annalen*, das mir vor Kurzem zugekommen ist, bin ich so frei, Ihnen die Notiz eines Briefes des Herrn Prof. Redtenbacher von hier, den Sie im vorigen Jahre erhalten haben *), in Erinnerung zu rufen, nach der ich schon damals gefunden hatte, daß das Solanin unter die Glucoside gehört. Ich führte eine Arbeit über diesen Körper im Laboratorium der hiesigen Universität aus, das mir Herr Prof.

*) Herr Professor Redtenbacher schrieb mir am 2. Juni 1858 Folgendes : „Herr Dr. O. Gmelin beschäftigt sich seit lange mit Solanin in meinem Laboratorium. Die bisher gewonnenen Resultate bestehen aus Folgendem : Das Solanin ist keine Pflanzenbase; der Stickstoffgehalt ist so veränderlich, daß er nur einer Verunreinigung zuzuschreiben ist. Je reiner die Substanz, desto kleiner fällt der Stickstoffgehalt aus. Es scheint das zur Fällung dienende Ammoniak sehr innig anzuhängen. Das Solanin ist eine Zuckerverbindung; mit Schwefelsäure und Salzsäure gekocht spaltet es sich leicht in Zucker und einen anderen krystallinischen Körper. Das hier Gesagte bezieht sich auf das Solanin aus den Kartoffelkeimen.“

J. L.

Redtenbacher für diesen Zweck mit größter Liberalität zur Disposition stellte. Wenn ich bisher zögerte, etwas davon zu veröffentlichen, so lag der Grund nur in dem Wunsche, möglichst Abgeschlossenes geben zu können, was bei der Schwierigkeit, größere Mengen des Materials in gehöriger Reinheit herzustellen, und bei der Zersplitterung meiner Zeit durch anderweitige Berufsgeschäfte bis jetzt keineswegs der Fall war. Da nun aber auch andere Chemiker sich denselben Gegenstand für ihre Untersuchungen ausgewählt haben, erlaube ich mir, Ihnen meine bisherigen Resultate im Zusammenhange vorzulegen.

Das Material zur Untersuchung wurde drei verschiedene Male aus ausgewachsenen Kartoffelkeimen auf dem gewöhnlichen, schon von Otto eingeschlagenen Wege gewonnen. Durch Lösen in Salzsäure, Fällern mit Ammoniak und öfteres Umkrystallisiren aus beinahe absolutem Alkohol erhielt ich das Solanin zuletzt jedesmal in schönen farblosen, seidenglänzenden Nadeln von ziemlicher Länge, in denen unter dem Mikroskop nichts Ungleichartiges zu bemerken war.

Zunächst war es meine Aufgabe, bei den sehr bedeutenden Differenzen der früher bekannt gewordenen Elementaranalysen, die Elementarzusammensetzung des Solanins mit möglichster Sorgfalt festzustellen. Die Verbrennungen wurden mit Kupferoxyd ausgeführt, gegen das Ende Sauerstoffgas durch die Röhre geleitet.

				in 100 Theilen :	
1)	0,3711 Grm.	gaben 0,8442 CO ₂ u.	0,2918 HO;	62,04 C	u. 8,74 H.
2)	0,3637 "	" " 0,8242 "	" " 0,2864 "	61,80 "	" " 8,75 "
3)	0,3506 "	" " 0,7973 "	" " 0,2745 "	62,02 "	" " 8,75 "
4)	0,4041 "	" " 0,9221 "	" " 0,3208 "	62,23 "	" " 8,84 "
5)	0,3686 "	" " 0,8409 "	" " 0,2893 "	62,22 "	" " 8,72 "
6)	0,3816 "	" " 0,8644 "	" " — "	61,78 "	" " — "
7)	0,4402 "	" " 1,0143 "	" " 0,3453 "	62,84 "	" " 8,69 "
8)	0,3707 "	" " 0,8525 "	" " 0,2903 "	62,72 "	" " 8,70 "
9)	0,4198 "	" " — "	" " 0,3272 "	— "	" " 8,66 "
10)	0,4499 "	" " 1,0193 "	" " 0,3494 "	61,81 "	" " 8,63 "
11)	0,4052 "	" " 0,9272 "	" " 0,3188 "	62,41 "	" " 8,74 "

Die Differenzen im Kohlenstoffgehalt betragen etwa ein Procent. Da ich aber keinen Grund habe, einem Theil der Analysen größeres Gewicht vor einem anderen beizulegen, hielt ich es für angemessen, sie sämmtlich ohne Ausnahme anzuführen. Das Solanin von den drei verschiedenen Darstellungen gab ganz ähnliche Resultate.

Viele Mühe machte mir der vermeintliche Stickstoffgehalt. Die gewöhnliche Methode der Bestimmung als Platinsalmiak gab sehr schwankende Resultate, fast immer aber so wenig, daß ich an ihr irre wurde und mich zur Gasanalyse entschloß. Diese, nach Dumas ausgeführt, gab zwischen $\frac{1}{2}$ und 2 Procente, die Bunsen'sche Methode hingegen dreimal constant beinahe 0. Nun mußten mir nothwendig Zweifel kommen, ob die reine Substanz überhaupt Stickstoff enthalte. Durch die qualitative Probe mit Natrium gelang es mir zu wiederholten Malen nicht, welchen nachzuweisen. Die Probe vermittelt eines mit Salzsäure befeuchteten Glasstabes, mit größter Sorgfalt ausgeführt, zeigte schwache Spuren. Diese Reaction ist jedoch so empfindlich, daß sie kaum etwas beweist, besonders bei einem Körper, der mit Ammoniak behandelt worden war. Um ganz in's Klare zu kommen, verbrannte ich Solanin mit Natronkalk, nachdem ich in die Varrentrapp'sche Vorlage eine genau gemessene Quantität stark verdünnter Salzsäure von bekanntem Gehalt gegeben hatte, die ich nach Beendigung der Verbrennung mit neutraler Lackmustinctur versetzt zurücktitrirte. Die nächst liegenden Fehlerquellen dieses Verfahrens, Verdampfen von ClH , oder auch Uebergehen von Kalkstaub, können nur ein Plus von N geben. Eine dreimalige Wiederholung des Versuchs ergab eine so geringe Abnahme der Säure, daß diese nur Bruchtheilen eines Procents N entsprechen hätte. Obwohl nun allerdings das Sonnenschein'sche Reagens auf Stickstoffbasen in einer Lösung des reinen

Solanins einen starken Niederschlag erzeugt, glaube ich doch, so lange über die Natur dieses Niederschlags durchaus nichts Näheres bekannt ist, dies als kein Hindernis betrachten zu dürfen, das reine Solanin für stickstofffrei zu halten. Erst als ich so weit war, kam ich auf die Vermuthung, das Solanin werde unter die Glucoside gehören, was mir der erste Versuch sofort bestätigte. Das Solanin zerlegt sich beim Erwärmen mit einer verdünnten Mineralsäure schon etwa bei 50° C. in die Verbindung eines neuen (nun Solanidin genannten) Körpers mit der Säure, die in überschüssiger Säure schwer löslich ist, und Traubenzucker, der sich leicht durch alle seine charakteristischen Reactionen constatiren läßt. Zunächst benutzte ich diese Zersetzung, um das Aequivalentgewicht des Solanins festzustellen, indem ich die Menge des Traubenzuckers nach der Fehling'schen Methode bestimmte. Schon früher hatte ich das Aequivalentgewicht auf die bekannte Weise durch Ueberleiten von trockenem Salzsäuregas zu bestimmen gesucht. 2,0036 Grm. nahmen an Gewicht zu um 0,2441 Grm., was einem Aequivalentgewicht von 300 entspräche; die Substanz hatte sich jedoch im Innern etwas gelblich gefärbt, die Gewichtszunahme war also offenbar zu klein, das Aequivalentgewicht zu hoch ausgefallen.

Der Gehalt der Fehling'schen Zuckerlösung wurde durch reinen, aus absolutem Alkohol umkrystallisirten Traubenzucker festgestellt. 50 CC. CuO-Lösung entsprachen 0,287352 Grm. Traubenzucker. Um eine Controle für diese Bestimmung zu haben, wurden andere 50 CC. CuO nach Mohr's Verfahren mit übermangansaurem Kali gemessen. Sie entsprachen 61,5 CC. Chamäleon, dessen Titer war: 1 CC. Normal \bar{O} = 9,52 Chamäleon; es entsprachen somit 6,460 CC. Normal \bar{O} den 0,287352 Grm. Traubenzucker, oder

1 CC. $\bar{O} = 0,0445$ Grm. Traubenzucker. Mohr findet 1 CC. Normal $\bar{O} = 0,0447$ Grm. Traubenzucker.

Eine gewogene Menge Solanin wurde nun in einem 100 CC. Kölbchen mit verdünnter Schwefelsäure längere Zeit gekocht, erkalten gelassen, mit Kalilauge übersättigt, bis zur Marke gefüllt, und mit dieser Lösung, ohne zu filtriren, zwei Versuche ausgeführt.

Verwendete Substanz : 0,3991 Grm. Solanin :

- 1) 25 CC. CuO = 55,1 CC. Solaninlösung; somit kommen auf 100 Theile Solanin 65,4 Traubenzucker, oder 180 Gewichtstheile Traubenzucker entstehen aus 275 Theilen Solanin.
- 2) 10 CC. CuO = 22,1 CC. Solaninlösung; somit kommen auf 100 Theile Solanin 65,1 Traubenzucker, oder 180 Gewichtstheile Traubenzucker entstehen aus 276 Theilen Solanin.

Eine mit einer andern CuO-Lösung ausgeführte Bestimmung ergab :

1 CC. CuO entsprach 0,0058795 Grm. Traubenzucker.

Verwendete Substanz : 0,5524 Grm. Solanin :

- 3) 25 CC. CuO = 41,8 CC. Solaninlösung; somit kommen auf 100 Theile Solanin 65,3 Traubenzucker, oder 180 Gewichtstheile Traubenzucker entstehen aus 283 Theilen Solanin.

Ich ging nun über zur Untersuchung des anderen Zersetzungsproducts, des Solanidins. Durch Zusatz von Ammoniak zur sauren Flüssigkeit verschwindet Anfangs die Trübung, bei weiterem Zusatz wird das Solanidin fast vollständig in krystallinischen Flocken gefällt. Versucht man nun, den abfiltrirten Niederschlag sofort aus Alkohol umzukrySTALLISIREN, so gelingt die Lösung selbst beim Kochen nur sehr langsam und unvollständig; ist der Körper aber einmal

gelöst, oder der Niederschlag vorher an der Luft getrocknet, so ist er leicht löslich in Alkohol geworden. Was für eine Veränderung hierbei mit ihm vorgeht, konnte ich noch nicht mit Sicherheit feststellen. Der aus Alkohol mehrere Male umkrystallisirte Körper bildet farblose, undeutlich krystallinische Krusten. Er ist im Kohlensäurestrom unter geringer Bräunung flüchtig. Zum Zweck der Analyse darf er nur über Schwefelsäure getrocknet werden, da er schon bei 100° C. sich gelblich färbt. Dessen Elementaranalyse ergab :

1) 0,2627 Grm. Substanz, fast farblos, gaben 0,7902 Grm. CO₂ und 0,2564 Grm. HO, somit in 100 Theilen 82,04 C und 10,84 H.

2) 0,2429 Grm. Substanz, fast farblos, gaben 0,7300 Grm. CO₂ und 0,2314 Grm. HO, somit in 100 Theilen 81,96 C und 10,58 H.

Zwei weitere Analysen stellte ich an, um über die Veränderung des Körpers beim Erwärmen auf 100° C. Aufschluss zu erhalten. Die eine Portion erwärmte ich nur kurze Zeit, die zweite, bis sie nicht mehr an Gewicht abnahm.

1) 0,2165 Substanz, etwas gelblich, gaben 0,6665 CO₂ und 0,2094 HO, somit in 100 Theilen 83,96 C und 10,75 H.

2) 0,4272 Substanz, bräunlichgelb, gaben 1,3330 CO₂ und 0,4186 HO, somit in 100 Theilen 85,10 C und 10,89 H.

Eine kleine Menge Solanidin wurde in Alkohol gelöst, Salzsäure zugesetzt, mit Wasser gefällt und ausgewaschen, und die so erhaltene salzsaure Verbindung aus Alkohol umkrystallisirt. Ich bekam deutlich ausgebildete, gelblich gefärbte Nadeln. Wegen ihrer geringen Quantität konnte ich nicht daran denken, sie weiter zu reinigen.

0,2689 Grm. Substanz gaben 0,7398 CO₂ und 0,2480 HO, somit in 100 Theilen 75,03 C und 10,25 H.

Das Aussehen der Nadeln brachte mich auf die Vermuthung, der Körper werde identisch sein mit dem krystal-

linischen Rückstand, der mir immer beim Lösen des rohen Solanins in Salzsäure geblieben war. Diesen hatte ich in hinlänglicher Menge gesammelt, um ihn durch öfteres Umkrystallisiren aus Alkohol vollkommen rein in wohlausgebildeten, farblosen, stark glänzenden Nadeln darstellen zu können. Die Elementaranalyse bestätigte obige Vermuthung vollkommen.

			in 100 Theilen		
			C	H	Cl
1)	0,3938	gaben 1,0654 CO ₂ u. 0,3594 HO ;	73,78	10,14	—
2)	0,4000	„ 1,0833 „ „ 0,3678 „	73,86	10,22	—
3)	0,8226	„ 0,1111 AgCl	—	—	8,52
4)	0,2683	„ 0,0901 „	—	—	8,31
5)	0,3863	„ 0,1358 „	—	—	8,70.

Die Analyse einer später auf dieselbe Weise erhaltenen Portion, die ebenfalls in farblosen Nadeln krystallisirt und unter dem Mikroskop gleichartig erschien, gab ein im Kohlenstoff bedeutend abweichendes Resultat. Leider fehlte mir das Material, um durch eine Wiederholung der Analyse aufzuklären, ob diese Abweichung blofs in einem Fehler des Versuches beruhe, oder einen tieferen Grund habe. Ich führe sie hier an :

0,2970 Grm. Substanz gaben 0,7836 CO₂ und 0,2785 HO, somit in 100 Theilen 71,96 C und 10,42 H.

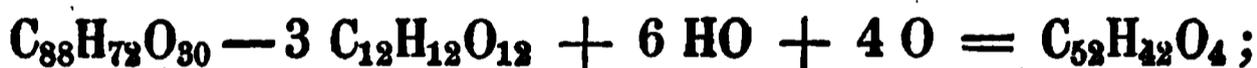
Auch von dem Chloride, wie vom reinen Solanidin, wurde eine quantitative Stickstoffprobe mit negativem Erfolge vorgenommen; ein Platindoppelsalz scheint jedoch zu existiren. Werden die alkoholischen Lösungen von Solanidinchlorid und überschüssigem PtCl₂ vermischt und Wasser zugesetzt, so erhält man einen reichlichen, platinhaltigen Niederschlag; derselbe ist aber in Alkohol so außerordentlich leicht löslich, dafs es mir nicht gelang, die kleine mir zu Gebot stehende Menge für die Analyse in deutlichen Krystallen zu erhalten.

Da mir nun das Material zur Untersuchung zu Ende gegangen war, änderte ich das Verfahren zur Darstellung des Solanins aus Kartoffelkeimen in so fern ab, als ich das Eindampfen der vom Bleiniederschlage abfiltrirten sauren Flüssigkeit unterliefs und sofort mit Kalkmilch fällte. Auf dieselbe Weise behandelte ich mir eben zu Gebot stehende grüne Beeren von *Solanum dulcamara* und *nigrum*. Ich erhielt von allen drei Pflanzen undeutlich krystallinische Körper, die mit verdünnter Schwefelsäure gekocht Kupferoxyd reducirten; aber die quantitative Ausführung zeigte, dafs weit weniger Traubenzucker entstand, als beim früher untersuchten reinen Solanin. Mehrere nach einander aus Alkohol sich abscheidende Portionen zeigten auch, der Elementaranalyse unterworfen, so verschiedene Zusammensetzung, dafs ich offenbar ein Gemenge mehrerer Körper vor mir hatte. Leider war zum Zweck der Constatirung dieser Thatsache das meiste Material verwendet worden, so dafs an eine Trennung und Reindarstellung der verschiedenen Körper bei der kleinen Menge, die mir noch zur Verfügung stand, nicht mehr zu denken war. Ich versäumte natürlich nicht, unter den bis jetzt bekannten stickstofffreien indifferenten Körpern nachzusehen, ob nicht Verwandtschaften oder gar Identitäten mit den so eben behandelten sich auffinden liessen, wozu mir die ausgezeichnete Präparatensammlung des Herrn Prof. Redtenbacher die besten Dienste leistete, bis jetzt aber vergeblich. Ich fand jedoch bei dieser Gelegenheit, dafs auch das Smilacin, wenn anders das von mir untersuchte Präparat vollkommen rein war (die nöthige Quantität zur Elementaranalyse stand mir nicht zu Gebot), unter die Glucoside zu stellen ist.

Zum Schlusse will ich noch anführen, dafs ich bald nach Beginn dieser Untersuchung ebenfalls, wie Herr Moitessier

in Montpellier, den Versuch machte, das Solanin zu äthyliren. Wochenlang kochte ich eine grössere Quantität reinen Solanins, mit überschüssigem Jodäthyl in eine Röhre eingeschmolzen, vermittelst eines Kochsalzbades bei circa 112° C., wie ich später sehr begreiflich fand mit vollständig negativem Erfolg. Nachdem das überschüssige Jodäthyl abdestillirt war, wurde die harzige Masse in kochendem Wasser gelöst, mit Ammoniak gefällt und aus Alkohol umkrystallisirt. Sie zeigte sich sowohl unter dem Mikroskop, wie bei der Elementaranalyse als vollkommen unverändertes Solanin.

Diefs sind meine bisher angestellten Versuche. Leider sind die daraus abzuleitenden positiven Resultate noch sehr gering. Ich wage sogar noch kaum, Formeln aufzustellen, die so hoch ausfallen würden, dafs die Versuche weit zusammenhängendere und sicherer begründete Resultate geben müßten, um ihre Annahme genügend zu rechtfertigen. Wenn ich darum zu zeigen versuche, wie sich etwa sämtliche Resultate im Zusammenhange darstellen ließen, geschieht dies mit dem ausdrücklichen Vorbehalt, dafs ich diese Formeln keineswegs schon für die richtigen halte, vielmehr sehr wohl einsehe, wie manches sich dagegen, auch abgesehen von der Höhe der Zahlen, einwenden läßt.



in 100 Theilen

in 100 Theilen

Solanin			Solanidin		
	berechnet	gefunden im Mittel		berechnet	gefunden im Mittel (näher sich etwas der nächsten Formel)
C ₈₈	528	62,86	C ₅₂	312	80,83
H ₇₂	72	8,57	H ₄₂	42	10,88
O ₃₀	240	28,57	O ₄	32	7,29
	<u>840</u>	<u>100,00</u>		<u>386</u>	<u>100,00</u>

Aequivalentgewicht berechnet 280 = 840 : 3.

gefunden im Mittel 278.

Solanidin —2 HO	in 100 Theilen		Solanidin- chlorid	in 100 Theilen		gefunden im Mittel
	berechnet	gefunden		berechnet	gefunden	
C ₅₂	312	84,78	C ₅₂	312	73,85	73,82
H ₄₀	40	10,87	H ₄₈	48	10,18	10,18
O ₂	16	4,35	Cl	35,5	8,40	8,51
	<u>368</u>	<u>100,00</u>	O ₄	<u>32</u>	<u>7,57</u>	<u>7,49</u>
				422,5	100,00	100,00.

Wien, den 1. April 1859.

Allgemein anwendbare volumetrische Bestimmungsmethode des Quecksilbers;

von Dr. C. W. Hempel.

In seinem Lehrbuch der Titrirmethode Abth. II, S. 65 sagt Mohr bei der Beschreibung einiger Versuche, das Quecksilberoxydul maſsanalytisch zu bestimmen, unter Anderem auch Folgendes: „Jodlösung wird anfänglich von dem mit Salzsäure versetzten Quecksilberchlorür rasch entfärbt. Sogar wenn man Stärke zugesetzt hat, geht die blaue Farbe der Jodstärke in weiß über. Gegen Ende bildet sich Quecksilberjodid, welches mit rother Farbe auftritt. Das Verschwinden der blauen Farbe der Jodstärke durch Umschütteln geht gegen Ende zu langsam vor sich, um als Anzeige brauchbar zu sein. Das Auftreten von Quecksilberjodid als Pulver macht das Beobachten des Verschwindens des Niederschlages unmöglich. Setzt man Jodkalium zu, so löst sich zwar das Quecksilberjodid auf, allein es setzt sich dann auch der Rest des Chlorürs in gelbes (?) Quecksilberjodür um. Die Enderscheinung ist ganz unbefriedigend.“

Nach Mohr kann also offenbar das Jod zur Bestimmung von Quecksilberchlorür *nicht* dienen; nichtsdestoweniger eignet es sich dazu vortrefflich und bei Weitem besser als irgend ein anderer Körper. Schüttelt man nämlich mit Salzsäure versetztes Quecksilberchlorür mit einem *bedeutenden Ueberschufs* von Jodlösung, so ist nach sehr kurzer Zeit alles Quecksilberchlorür in scharlachrothes Jodid verwandelt, das auf hinreichenden Zusatz von Jodkalium vollständig verschwindet.

Läßt man die Salzsäure ganz weg und versetzt das Quecksilberchlorür mit einem Ueberschufs einer Lösung von 1 Aeq. Jod und 3 Aeq. Jodkalium, so verwandelt sich das erst entstandene Quecksilberjodür beim Schütteln ebenfalls sogleich in Jodid, welches aber nun in Lösung bleibt :

$$\text{Hg}_2\text{Cl} + 3 \text{KJ} + \text{J} = 2 (\text{HgJ} + \text{KJ}) + \text{KCl}.$$

Wenn auch eine jede dieser beiden Verfahrensarten zum Ziele führt, so verdient doch die letztere, wobei die Flüssigkeit neutral bleibt, jedenfalls den Vorzug. Da sich nun ferner das Quecksilber aus allen seinen Lösungen in Form von Chlorür abscheiden läßt, so ist klar, dafs in dem Vorhergehenden auch eine Bestimmungsmethode des Quecksilbers im Allgemeinen gegeben ist.

Analytische Belege.

I. *Fällung des Quecksilberchlorürs aus salpetersaurer Oxydlösung.* — 1 Grm. Quecksilberoxyd wurde in einem Becherglase durch Salpetersäure aufgelöst, 250 CC. Wasser, 0,585 Grm. Chlornatrium und 3 Grm. Eisenvitriol hinzugefügt, und dann mit Natronlauge bis zur alkalischen Reaction versetzt. Damit sich nicht etwa Spuren von Quecksilberoxyd der Einwirkung des Eisenoxydulhydrats entzögen, wurde der Niederschlag gut umgerührt, alsdann verdünnte Schwefelsäure im Ueberschufs zugesetzt, und das Ganze unter Umrühren stehen

gelassen, bis der Anfangs schwärzliche Niederschlag weiß geworden, d. h. bis das gefällte Quecksilberoxydul durch die freie Salzsäure vollständig in Quecksilberchlorür verwandelt war. Dieses betrug nach dem Auswaschen und Trocknen 1,089 Grm. = 0,9988 Grm. Quecksilberoxyd, anstatt 1 Grm.

Mit der von dem Quecksilberchlorür abfiltrirten, sauren und eisenhaltigen Flüssigkeit habe ich für die indirecte Bestimmung des Quecksilbers mittelst Titiren des überschüssigen Kochsalzes einige Versuche angestellt, die ich hier mittheilen will. Zu einer Portion der Flüssigkeit setzte ich phosphorsaures Natron, um alles Eisen an Phosphorsäure zu binden, übersättigte schwach mit kohlensaurem Natron, fügte, nach der Angabe von Mohr, einige Tropfen einer Lösung von neutralem chromsaurem Kali hinzu und liefs dann Silberlösung zutröpfeln. An der Einfallstelle trat aber eine schwärzliche Färbung auf, dadurch veranlaßt, daß ein Theil des Silbersalzes durch das phosphorsaure Eisenoxydul reducirt wurde. Zur Beseitigung dieses Uebelstandes setzte ich zu einer anderen Portion von vornherein etwas chromsaures Kali, und verfuhr dann, nach Zusatz der nöthigen Menge phosphorsauren und kohlensauren Natrons, wie vorher. Obgleich ich nach diesem Verfahren dreimal hinter einander übereinstimmende Resultate erzielt habe, so kann ich es doch nicht allgemein empfehlen; man würde nur zu häufig von jenem Gefühl der Unsicherheit beschlichen werden, das eine gewöhnliche Folge ist der Anwendung mangelhafter Methoden. Das Zweckmäsigste möchte wohl sein, durch Kali sämtliches Eisen herauszufällen und die von kohlensaurem Alkali schwach reagirende Flüssigkeit nach dem Verfahren von Mohr auf ihren Gehalt an Salzsäure zu prüfen.

II. *Bestimmung des Quecksilberchlorürs durch Jod.* — 1,178 Grm. Quecksilberchlorür wurden mit 2,5 Grm. KJ in

eine Flasche mit eingeriebenem Glasstöpsel gebracht, und 100 CC. einer $\frac{1}{10}$ Jodlösung in KJ (Aequivalentgewicht des Jods = 127) hinzugegeben. Das rasch zugestöpselte Gefäß wurde alsdann so lange geschüttelt, bis kein Niederschlag mehr vorhanden war, wozu einige Augenblicke genügten. In die braunrothe Flüssigkeit liefs man hierauf so lange $\frac{1}{10}$ Lösung von unterschwefligsaurem Natron einfließen (24,8 Grm. im Liter), bis alle Färbung verschwunden und die Flüssigkeit wasserhell geworden war, wozu 50,8 CC. verbraucht wurden. Das Ganze wurde nun mit Wasser bis zu 500 CC. verdünnt *).

Für die folgenden Versuche wurden jedesmal 50 CC. herauspipettirt und nach Hinzufügung von *filtrirtem* Stärkekleister **) bis zur auftretenden bläulichen Färbung mit der titrirten Jodlösung versetzt.

- | | | | | |
|----|--------|-------------|-----------------------------------|---------------------|
| 1) | 50 CC. | erforderten | 0,09 CC. | Jodlösung, |
| 2) | 50 | „ | „ | 0,09 „ |
| 3) | 50 | „ | „ | 0,09 „ |
| 4) | 50 | „ | „ | 0,09 „ |
| 5) | 50 | „ | „ | 0,09 „ |
| 6) | 50 | „ | brauchten nach 14 Tagen ebenfalls | 0,09 CC. Jodlösung. |

Auf je 50 CC. wurden also im Ganzen verbraucht 10,09 CC. Jodlösung. Zieht man hiervon diejenige Quantität Jodlösung ab, welche der auf je 50 CC. zugesetzten, gleichwerthigen unterschwefligsauren Natronlösung entspricht (nämlich 5,08 CC.), so bleiben noch 5,01 CC. Jodlösung. Diese

*) Es ist nicht gering anzuschlagen, daß nach Zusatz des unterschwefligsauren Natrons die Arbeit unterbrochen werden kann, um nach kürzerer oder längerer Zeit wieder aufgenommen zu werden.

**) Vergl. diese Annalen CVII, 105.

entsprechen aber 0,11798 Grm. Quecksilberchlorür, anstatt 0,1178 Grm.

Es unterliegt somit keinem Zweifel mehr, daß das Quecksilberchlorür durch Jod *sehr genau* bestimmt werden kann, und da nun auch, wie oben gezeigt worden ist, dessen vollständige Fällung aus salpeter-, schwefel- und salpetersalzsaurer Lösung keine Schwierigkeiten darbietet, so verdient diese Bestimmungsmethode die allgemeine Beachtung. Daß der Bestimmung des Quecksilbers seine Abscheidung als Chlorür vorhergehen muß, wäre ich geneigt nicht sowohl einen Mangel, als vielmehr einen mit der Methode verbundenen Vorzug zu nennen; denn in dem Quecksilberchlorür hat man doch eine scharf characterisirte Verbindung unter den Händen, die nach dem vorgeschriebenen Verfahren gänzlich frei erhalten werden kann von allen die Sicherheit des Resultats in Frage stellenden Substanzen — was nur von wenigen Titrimethoden behauptet werden kann. Im Verlaufe der Operation würden folgende etwa anwesende Substanzen von dem Quecksilber durch Fällung getrennt werden: durch das Chlornatrium Silber als Chlorsilber; durch den Eisenvitriol Gold im metallischen Zustande, sowie Blei, Baryt und Strontian als schwefelsaure Salze. Von diesen Substanzen vermöchte nur das Gold, wenn es dem Quecksilberchlorür beigemischt wäre, das Resultat zu beeinträchtigen. Es ist aber wohl zu beachten, daß auch das Chlorsilber, obgleich es *als solches* hier durchaus unschädlich ist, dennoch nicht in der Flüssigkeit belassen werden darf, weil es durch den Eisenvitriol beim Zusatz von Alkali in metallisches Silber verwandelt und dann allerdings durch das Jod, mit dem Quecksilberchlorür, in Jodmetall übergeführt werden würde, was bei Gegenwart von Jodkalium ziemlich schnell vor sich geht.

In der zweiten Abtheilung des Mohr'schen Lehrbuchs der Titrirmethode findet sich auf Seite 131 über eine von mir früher veröffentlichte Methode der Bestimmung des Quecksilberchlorürs mittelst Chamäleon im Ueberschufs folgende Bemerkung : „Ich kann dieser Bestimmungsmethode aus dem Grunde keinen Beifall geben, weil die Oxydation eines unlöslichen Körpers, wie Quecksilberchlorür, sehr langsam vor sich geht und gar kein deutliches Ende hat, wie schon in diesem Bande, S. 64 (im Jahre 1856) bemerkt und beschrieben wurde.“ — Diese Zeilen haben mich um so mehr überrascht, als ich schon im September v. J. den Herrn Verfasser auf die Ursache des Mislingens seiner Versuche aufmerksam gemacht hatte, wobei ich ihm ausdrücklich bemerkte, dafs ein grosser Ueberschufs von Chamäleon, sowie 1 bis 2 Minuten langes Schütteln unumgänglich nothwendig seien zum Gelingen der Operation, weil gerade dadurch, dafs alle seine Partikelchen stets mit neuen und überschüssigen Mengen von Uebermangansäure in Berührung wären, das „schwer lösliche Quecksilberchlorür“ leicht löslich würde, wovon ein einfacher Versuch zu überzeugen im Stande sei.

Winterthur, den 10. Februar 1859.

Ueber die Bestandtheile des Meteorits von Montre-
jean in Frankreich ;
von *E. P. Harris.*

Am 9. December 1858 Morgens 7 Uhr fielen in der Nähe von Ausson bei Montrejean im Departement de la Haute

Garonne unter den gewöhnlichen Erscheinungen mehrere Meteorsteine, von denen der größte, wie man schätzt, ein Gewicht von 50 bis 60 Kilogramm hatte. In den *Comptes rendus*, Januar 1859, Nr. 5 ist das Phänomen von den Hrn. Filhol und Leymerie näher beschrieben und von ihnen auch die mineralogische Charakteristik eines dieser Steine und eine chemische Analyse davon mitgetheilt worden, mit einem späteren berichtigenden Nachtrag im Februarheft Nr. 7. Eine zweite Analyse ist von den Hrn. Chancel und Moitessier gemacht und im Januarheft 1859, Nr. 5 der *Comptes rendus* publicirt worden.

Eine dritte Analyse ist von Hrn. Harris aus New-York gemacht worden, die er kurz vor dem Erscheinen jener beiden anderen begonnen hatte. Das Material dazu hatte er von einem Mineralienhändler in Paris erhalten, der das Kilogramm des Steines mit Rinde für 500 Francs, ohne Rinde für 400 Francs verkaufte.

Die äußere Beschaffenheit dieses Fragments stimmte vollkommen mit der von Filhol und Leymerie gegebenen Charakteristik überein. Die Grundmasse war hellgrau, wenig hart, enthielt viele der kleinen, auslösbaren Kugeln, die man schon in so vielen Meteoriten beobachtet hat, zeigte viele kleine hellbraune Flecken und war erfüllt mit kleinen Blättchen von metallischem Eisen. Die Rinde war matt schwarz und nur dünn. Der Stein war überhaupt sehr ähnlich denen von Bremervörde und vielen anderen Meteoriten.

Die Resultate der von Hrn. Harris mit sehr großer Sorgfalt gemachten Analysen stimmen sehr nahe namentlich mit denen der Analyse von Chancel und Moitessier überein.

Zunächst suchte er aus dem gepulverten Stein, so weit es möglich war, durch den Magnet die magnetischen

Theile auszuziehen. Sie betragen 8,41 pC. In 100 Theilen bestand dieser magnetische Theil aus :

Eisen	84,71
Nickel	12,11
Kobalt	0,72
Mangan	0,50
Schwefel	2,14
Phosphor	Spur
	<hr/>
	100,18.

Von dem nicht magnetischen Theil des Steins wurden drei Analysen gemacht : die eine durch Schmelzen mit kohlensaurem Kali-Natron; die zweite, zur Bestimmung der Alkalien, mit Flusssäure; die dritte, zur Zerlegung des Steines in die durch Säure zersetzbaren und die dadurch nicht zersetzbaren Silicate, mit Salzsäure.

Die beiden ersteren Analysen ergaben folgende Bestandtheile :

Kieselsäure	42,00
Magnesia	27,39
Eisenoxydul	19,65
Thonerde	2,46
Manganoxydul	0,33
Chromoxyd	0,88
Natron	1,23
Kali	0,20
Eisen	2,74
Schwefel	2,09
Kupfer und Zinn	0,26
Nickel	Spur
	<hr/>
	99,18.

Durch Salzsäure wurde der Stein zerlegt in 41,30 pC. unzersetzbare Silicate, 52,74 zersetzbare Silicate, 1,13 Chrom-eisenstein und 4,83 Magnetkies. Es wurde letzterer, und nicht Einfach-Schwefeleisen angenommen, weil der Stein nur beim Erhitzen mit Säure und unter Abscheidung von Schwefel Schwefelwasserstoff entwickelt.

Die durch die Säure zersetzbaren Silicate bestanden aus :

Kieselsäure	38,25
Magnesia	32,48
Eisenoxydul	28,90
Manganoxydul	0,37
	100,00.

Der Sauerstoff in den beiden Basen ist gleich dem Sauerstoff der Kieselsäure; dieser Theil besteht also wieder aus dem den Meteoriten eigenthümlichen Eisenoxydul-Magnesia - Olivin.

Der durch Salzsäure nicht zersetzbare Theil bestand aus :

Kieselsäure	52,90
Eisenoxydul	10,00
Magnesia	24,82
Thonerde	5,96
Natron	2,98
Kali	0,48
Manganoxydul	0,31
	97,45.

Diese Zusammensetzung entspricht, nach der Berechnung des Hrn. Harris, sehr wahrscheinlich einem Gemenge von 20,12 pC. Labrador und 77,33 pC. Augit, bestehend aus :

Der Labrador	Der Augit		
Kieselsäure	10,70	Kieselsäure	42,20
Thonerde	5,96	Magnesia	24,82
Natron	2,98	Eisenoxydul	10,00
Kali	0,48	Manganoxydul	0,31
	20,12		77,33.

Diese Data zusammengefasst, glaubt Hr. Harris mit grosser Wahrscheinlichkeit annehmen zu können, dass der Stein von Montrejean zusammengesetzt ist aus :

Nickel- und kobalthaltigem Eisen	8,00
Magnetkies	4,88
Chrom Eisenstein	1,03
Olivin	48,31
Labrador	7,79
Augit	30,04
	100,00.

W.

Ueber indirecte Analysen aus volumetrischen Daten; von *Ludwig Kieffer* in Gottmadingen.

Aus demselben Gründe, aus welchem ein durch Titrirung quantitativ zu bestimmender Körper nach *seinem Atomgewicht* abgewogen werden muß, wenn man aus dem Verbrauch an Reagensflüssigkeit, die selbst auf den Atomentiter gestellt ist, den Procentgehalt des ersten Körpers an reiner Substanz berechnen will, wird, wenn 100 Theile oder mehr oder weniger desselben abgewogen werden, durch Division mittelst der verbrauchten Anzahl Cubikcentimeter des Reagens in das abgewogene Gewicht das Atomgewicht des letzteren Körpers gefunden. Jeder bestimmten Gewichtsmenge eines *reinen* Körpers entspricht eine bestimmte Anzahl Cubikcentimeter des Reagens, und zwar in einem constanten Verhältnisse. Wenn 1 Atom Silber äquivalent gedacht = 1 Doppelatom Chlor ist, so müssen so und so viel Gewichtstheile einer Verbindung, welche Chlor enthält, ihren Ausdruck finden, und zwar ihren bestimmten in einer bestimmten Menge einer titrirten Silberauflösung.

Ein Beispiel soll dies erläutern. Als Marignac das Atomgewicht des Stickstoffs bestimmte, suchte er auch zu ermitteln, wie viel Theile salpetersaures Silberoxyd erfordert würden, um 100 Theile Chlorkalium zu zerlegen. Nimmt man an, die 100 Theile Chlorkalium seien Milligramme gewesen und übersetzt das Mittel der von dem genannten Autor verbrauchten Silbersalpetermengen in den Zehntelatomentiter, so ergibt sich die Anzahl 13,4 bis 13,41 CC. Zehntelsilber-solution.

Dividirt man 100 durch 13,4, so erhält man die Zahl 7,46 als den Ausdruck für das Zehntelatom Chlorkalium.

Umgekehrt wird man also durch Division mit dem Atomgewicht oder Zehntelatomgewicht eines Körpers in 100 (oder jede andere irgend ein anderes Gewicht bedeutende Zahl) für das zu Grunde gelegte Gewicht seinen constanten Reactionsquotienten, d. h. die zu verbrauchende Anzahl Cubikcentimeter der ihn bestimmenden Reactionsflüssigkeit erhalten.

Die Benennung „Reactionsquotient“ wurde ausdrücklich gewählt, weil sie genauer das Verhältniß bezeichnet, als dies durch den Ausdruck Reactionscoëfficient geschehen würde, welcher die gesammte *Gewichtsmenge* des verbrauchten, als trocken oder überhaupt als rein gedachten Reagens begreift, während die Bezeichnung Reactionsquotient anzeigt, daß hier das Multiplum des $\frac{1}{1000}$ oder $\frac{1}{10000}$ Atoms desselben gemeint ist, welches auf die bestimmte gewogene Menge des geprüften Körpers gewirkt hat und mittelst dessen volumetrischem Zahlenausdruck umgekehrt durch Division in das Gewicht des Körpers das $\frac{1}{1000}$ oder $\frac{1}{10000}$ Atomgewicht als der andere einfache Quotient erscheinen muß.

Einen ausgezeichneten Beleg hierfür bietet die in dem Abschnitt „Opium und Morphinum“ des Titirbuchs von Dr. Mohr als ausgeführt citirte Chlorwasserstoffbestimmung des salzsauren Morphiums. 0,3 Grm. dieses Salzes erforderten 8 CC. Zehntelsilbersolution. $\frac{300}{8} = 37,5 = \frac{1}{10}$ Atomgewicht salzsaures Morphinum. Hier fehlt eine Menge von 0,046, welche sich jedoch auf außerordentlich einfachem Wege ergänzen läßt.

Dividirt man nämlich die 300 durch 3, wodurch man die 300 Theile auf 100 reducirt und verfährt gleichermaßen mit den 8 CC. Zehntelsilbersolution, so erhält man den An-

satz $\frac{100}{2,66} = 37,546 = \frac{1}{10}$ Atom chlorwasserstoffsäures

Morphium und hat die schärfste Atomgewichtsbestimmung dieses Salzes und zwar dieselbe in der *theoretischen Schärfe*.

In dem genannten Titirbuche kommen mehrfache Bestimmungen vor, welche die Atomgewichtsrechnung aufs Anschaulichste gestatten.

Jedoch sehen wir vor der Hand ab von dieser Anwendung und suchen wir eine weitere Consequenz zu ziehen, welche sehr nahe liegt.

Wenn bei der Reaction auf einen zu prüfenden Körper der Verbrauch an Titirflüssigkeit ein *constanter* ist und dieser Gröfse deshalb der Name Reactionsquotient beigelegt werden mag, so muß in einem Gemenge zweier Körper, die *einen* Bestandtheil gemeinschaftlich haben und für diesen dasselbe gemeinschaftliche Mafs, d. h. deren jeder für sich durch dasselbe gemessen werden kann, ein Verbrauch an Reagensflüssigkeit resultiren, der als die Summe der beiden Reactionsquotienten der einzelnen Gewichtsmengen, die das Gemenge zusammensetzen, erscheint. Der *Quotient* wird ein *gemischter* sein.

Dieser gemischte Quotient läfst sich aber sehr leicht durch folgende Betrachtung in seine Theile zerlegen.

Nehmen wir den concreten Fall, 100 Milligramme eines geglühten Gemenges aus Chlorkalium und Chlornatrium hätten 15,7 CC. Zehntelsilbersolution erfordert, so werden wir zuerst fragen: wie viel würden nöthig gewesen sein, wenn es nur Chlornatrium, und wie viel, wenn es lediglich Chlorkalium gewesen wäre.

100 Chlorkalium, dividirt durch sein Zehntelatomgewicht, geben $\frac{100}{7,46} = 13,4$ CC. Zehntelsilbersolution.

100 Chlornatrium, dividirt durch das Zehntelatomgewicht, geben $\frac{100}{5,85} = 17,09$ CC. Zehntelsilberlösung.

Zwischen dem beiderseitigen Verbrauch liegt eine Differenz von $17,09 - 13,4 = 3,69$. Diese Differenz ist als

die Differenzen des gemischten Atomgewichts von den Atomgewichten der beiden Bestandtheile bestimmt.

Für das oben berechnete Kochsalz- und Chlorkaliumgemenge sind 15,7 CC. N/10 Silberlösung verbraucht worden und erhält man somit durch $\frac{100}{15,7}$ das gemischte Zehntelatomgewicht 6,369, das wir ohne Anstoss mit 10 multipliciren dürfen, da es in der Rechnung aufser der Stellung des Komma keinerlei Aenderung verursacht. Suchen wir die Differenzen zwischen diesem Atomgewicht und demjenigen des Chlornatriums und Chlorkaliums, so finden wir $63,69 - 58,5 = 5,19$ für die Chlornatriumseite, und $74,6 - 63,69 = 10,91$ für die Chlorkaliumseite. Die beiden Differenzen summirt geben überhaupt die ganze Differenz zwischen Kalium und Natrium $= 16,1$.

Wollen wir nun rechnen, so müssen wir die gröfsere Differenz mit dem Atomgewicht des Chlorkaliums multipliciren, wenn der Reactionsquotient näher an dem Chlorkalium liegt, so wie die kleinere mit dem Atomgewicht des Chlornatriums, folgerichtig aber auch umgekehrt verfahren, wenn die gröfsere Differenz auf der Chlorkaliumseite hervortritt.

Die beiden Producte addirt geben eine Summe, welche gleich ist dem Producte aus dem gemischten Atomgewicht $\times 16,1$, als der Differenz zwischen Kalium und Natrium, und giebt dies zugleich eine Art Probe für die Richtigkeit der Rechnung.

Dieses Product oder diese Summe verhält sich zu den einzelnen Producten aus den kleineren Differenzen und den bezüglichen Atomgewichten, wie das Ganze zu seinen Theilen, oder wie 100 zu seinen Procenten an Chlorkalium und Chlornatrium.

Rechnen wir hiernach das obige Beispiel, so erhalten wir aufser den schon gewonnenen folgende weitere Ansätze :

- 1) $5,19 \times 74,6 = 387,074$ für die Verhältniszahl des KCl
 2) $10,91 \times 58,5 = 638,235$ „ „ „ „ NaCl

Summe 1025,309.

Mit der Summe zusammen fällt, wie bemerkt, das Product aus dem gemischten Atomgewicht = 63,69 mit der Differenz zwischen Kalium und Natrium :

$$63,69 \times 16,1 = 1025,409.$$

Hierbei ergibt sich eine so winzige Differenz, dass sie füglich übersehen werden darf.

- Aus 1) $1025,309 : 387,074 = 100 : x$ ist $x = 37,75$ pC. KCl
 „ 2) $1025,309 : 638,235 = 100 : x$ ist $x = 62,24$ „ NaCl
99,99.

Zwischen dieser Berechnung und der obigen ergibt sich ein Mindergehalt von 0,09 pC. an Chlornatrium und eben so hohes Mehr für Chlorkalium. Indessen ist die bei der ersten Berechnung zu Grunde gelegte Cubikcentimeterdifferenz von 3,69 der That nach gröfser, als die Gewichts-differenz von 16,1, und die Berechnung nach ihr deshalb die wahrscheinlich richtigere. Selbst aber in dem Falle, dass die Rechnung nach den Atomgewichten die richtigere wäre, wäre gegenüber der gröfseren Handlichkeit derjenigen nach dem Reactionsquotienten letztere dennoch vorzuziehen; denn der Unterschied beträgt noch nicht $\frac{1}{10}$ pC.

Ganz das gleiche Verfahren wollen wir sogleich auf eine andere indirecte Analyse anwenden, und zwar auf ein im Handel vorgekommenes Jodkalium, das titirt wurde und das wir nach obigen Methoden berechnen.

1 Grm. dieses zuvor geglühten Jodkaliums wurde zu 100 CC. gelöst, und hier von dreimal je 10 CC. unter Zusatz von etwas chromsaurem Kali mit $\text{N}/_{10}$ salpetersaurer Silberoxydlösung austitirt. Das Verbrauchsmittel aus den drei Versuchen war 7 CC.

Das Atomgewicht des Jodkaliums ist 165,99. 100 Milligrammen dividirt durch $\frac{1}{10}$ Atom = 16,599 geben einen Reactionsquotienten von 6,02 CC.

Da 7 CC. verbraucht waren, so mußte das Jodkalium Chlorkalium enthalten. Der Reactionsquotient des Chlorkaliums ist $\frac{100}{7,46} = 13,4$ CC.; die Differenz zwischen den beiden Quotienten beträgt demnach $13,4 - 6,02 = 7,38$.

Wählen wir also die zuerst vorgeschlagene Berechnung, so haben wir

- 1) $7 - 6,02 = 0,98$ als Differenz für das Chlorkalium,
- 2) $13,4 - 7 = 6,4$ als Differenz für das Jodkalium.

Wir bekommen deshalb

$$1) \frac{0,98 \times 100}{7,38} = 13,279 \text{ pC. Chlorkalium,}$$

$$2) \frac{6,4 \times 100}{7,38} = 86,720 \text{ pC. Jodkalium,}$$

in Summa 99,999.

Wenden wir die zweite Art der Berechnung an, so haben wir

1) $\frac{100}{7} = 14,28$ für das *gemischte* Zehntelatomgewicht und 142,8 für das *gemischte* ganze Atomgewicht.

2) Differenz zwischen Jodkalium - Atomgewicht und dem gemischten Atomgewicht für das Chlorkalium $165,99 - 142,8 = 23,19$.

3) Differenz zwischen dem *gemischten* Atomgewicht und dem des Chlorkaliums für das Jodkalium $142,8 - 74,6 = 68,2$.

Multiplizieren wir nun die kleinere Differenz mit dem Atomgewicht des Chlorkaliums, so erhalten wir

$$23,19 \times 74,6 = 1729,974 \text{ und}$$

die grössere Differenz mit dem Atomgewicht des Jodkaliums, so resultiren $68,2 \times 165,99 = 11320,518$

$$\text{Summe } 13050,492.$$

Setzen wir sodann ferner

$$a) \frac{1729,974 \times 100}{13050,492} = \text{dem Procentgehalt an Chlorkalium,}$$

$$b) \frac{11320 \times 100}{13050,492} = \text{dem Procentgehalt an Jodkalium,}$$

so haben wir für a 13,256 pC. Chlorkalium,

für b 86,744 pC. Jodkalium,

Summe 100,000.

Vergleichen wir die Summe der beiden Producte aus den Differenzen mit den Atomgewichten des Chlorkaliums und Jodkaliums, mit dem Producte aus dem gemischten Atomgewichte mit der Differenz zwischen Jodkalium und Chlorkalium, so erhalten wir für $142,8 \times 91,39$ die Zahl 13049,492 und mit ihr wieder eine verschwindend kleine Differenz von der Zahl 13050,492. Indessen muß man doch zur Probe auch die Multiplication des gemischten Atomgewichtes mit der Differenz zwischen Jod und Chlor ausführen. Fällt das Product mit der Summe zusammen, so ist die Rechnung in den einzelnen Theilen richtig.

Vergleichen wir nun noch die Resultate zwischen der ersten und zweiten Berechnung, so treten erst in der 2. Decimalstelle Differenzen auf, aber so unbedeutend, daß sie sicherlich der Beachtung unwerth erscheinen. Vergleichen wir ferner neben diesen geringen Unterschieden dagegen die Mühe der Berechnung, so neigt die Wagschale ganz entschieden zu Gunsten der ersten, die in der kurzen Zeit von wenigen Minuten das Ergebniss liefert.

Betrachtet man ferner die Jodkaliumanalyse, wie sie vorliegt, als eine technische Probe und vergleicht sie mit der mittelst Quecksilberchlorid, mit welchem bei der nämlichen Substanz 85 pC. Jodkalium gefunden wurden, so erhalten wir schärfere Resultate und sind eben so schnell am Ziele.

Dafs sie zu diesem Zwecke Empfehlung verdient, ist wenigstens zu hoffen.

Die Uebertragung der oben entwickelten Grundsätze auf andere ähnliche indirecte Analysen wird wenig oder keinen Hindernissen unterliegen.

Schliesslich werde, da bei der Berechnung aus dem gemischten Atomgewicht eine Art Probe für die Richtigkeit der Rechnung angegeben wurde, auch einer Probe gedacht für die Rechnung und den Quotientendifferenzen. Wenn nämlich 100 dividirt durch das Atomgewicht den constanten Reactionsquotienten zu 100 giebt, so mufs für jedes andere Gewicht einer existiren. Man darf deshalb nur die berechneten Procentgehalte durch ihre bezüglichen Atomgewichte und Zehntelatomgewichte dividiren und die beiden erhaltenen CC.-Zahlen summiren, um den Quotienten für 100 zu erhalten. Die Differenzen zwischen dem so eruirten Quotienten und dem direct durch Messung erhobenen werden so gering sein, dafs kaum ein Unterschied obwaltet.

Legen wir die Probe an für die beiden obigen Fälle der Untersuchung des Gemenges von Chlorkalium und Chlornatrium und der Bestimmung des Chlorkaliums im Jodkalium.

In dem Kochsalz- und Chlorkaliumgemenge erhielten wir als Reactionsquotienten die Zahl 15,7. Nach der angeführten Rechnung resultirten 37,66 pC. Chlorkalium und 62,33 pC. Chlornatrium. Nun ist $\frac{37,66}{7,46} = 5,048$ CC. und $\frac{62,33}{5,85} = 10,654$ CC. und $10,654$ CC. + $5,048$ CC. ist gleich $15,702$ CC.; die Summe von $15,702$ ist von der durch die Titrirung erhaltenen um $0,002$ CC. verschieden, eine in der Wirklichkeit kaum mefsbare Gröfse.

Bei dem Jodkalium hatten wir einen Procentgehalt von

13,279 KaCl und 86,72 KaJ. $\frac{13,279}{7,46} = 1,778$ CC. für das
 Chlorkalium und $\frac{86,720}{16,599} = 5,224$ CC. für das Jodkalium.

$1,778$ CC. + $5,224$ CC. = $7,002$ CC. statt 7 CC., also
 wieder dieselbe Differenz von $\frac{2}{1000}$ CC.

Aus der angeführten Probe scheint aber auch die Richtigkeit der Anwendung sich zu erweisen, und ist zu glauben, dafs die Genauigkeit der Resultate lediglich abhängen wird von der Schärfe der Wägung und der Sorgfalt der Titrirung, nachdem die Chlorbestimmungsmethode mittelst salpetersauren Silberoxyds und chromsauren Kali's sich als von einem Grade der Zuverlässigkeit bewährt hat, der ihren Zahlenergebnissen unter Umständen den theoretischen Werth verleiht, wie das oben angeführte Beispiel der Titrirung des chlorwasserstoffsauren Morphiums schlagend darthut, und wird man nur mit etwas gröfseren Mengen zu operiren und die Quotienten auf den Verbrauch auf 100 zu reduciren haben, um der Wirklichkeit so nahe zu kommen, als es überhaupt auf dem Wege der Titrirung möglich ist.



Untersuchungen aus dem akademischen Laboratorium in Göttingen;

Abtheilung des Prof. *H. Limpricht.*

25. Beiträge zur Kenntnifs der Chinongruppe; von *O. Hesse.*

Die Stellung, welche Gerhardt der Chinongruppe in seinem System der organischen Chemie angewiesen hat,

erscheint bei der beschränkten Kenntniss der dahin gehörigen Substanzen zweifelhaft, so dafs ich mich veranlafst fühlte, diese Körper einer erneuten Untersuchung zu unterwerfen, deren Ergebnisse binnen kurzer Zeit vorgelegt sein werden.

I. *Verhalten der Schwefelsäure gegen Chinasäure.*

Es ist bereits bekannt, dafs concentrirte Schwefelsäure Chinasäure unter Gasentwicklung löse und sich beim Erhitzen der Flüssigkeit schweflige Säure entwickle. Wie ich fand, ist das entbundene Gas reines Kohlenoxyd, und in der That nur dann von schwefliger Säure begleitet, sobald eine Temperaturerhöhung der Flüssigkeit bis auf etwa 100° C. stattgefunden hat. Aber schon vor der Entwicklung des letzteren Gases befindet sich in der Flüssigkeit eine sogenannte gepaarte Säure, zu deren Darstellung indess englische Schwefelsäure nicht zu empfehlen ist. Bei Anwendung wasserfreier Schwefelsäure erhält man wohl leicht die neue Säure, aber die Ausführung der Operation ist von mehrfachen Uebelständen begleitet, wovon der hauptsächlichste der ist, dafs leicht ein grofser Theil der organischen Säure verkohlt. Vortheilhaft stellt man die gepaarte Säure dar, wenn man geschmolzene oder fein geriebene krystallisirte Chinasäure in ein geräumiges Gefäfs bringt und so lange rauchende Schwefelsäure zufliefsen läfst, bis erneuter Zusatz von letzterer keine erhebliche Gasentwicklung mehr hervorruft. Gegen Ende der Operation wird das Gefäfs gelinde erwärmt und nach dem Erkalten der braune Syrup mit viel Wasser verdünnt, mit Barytcarbonat bis zur Neutralisation behandelt und die dunkelbraune klare Lösung zur Krystallisation im Wasserbade eingedampft. Das sich in feinen Nadeln abscheidende Barytsalz wird zwischen Fließpapier genommen, um es von der dunkelgefärbten Mutterlauge zu befreien. Es gelingt nicht, durch Umkrystallisiren und selbst durch Behandlung mit Thierkohle

das Salz farblos zu erhalten; indess habe ich es von licht fleischrother Färbung dadurch erhalten, dafs ich zunächst einen Theil des Salzes auskrystallisiren liefs und die resultirende Mutterlauge vorsichtig im Wasserbade concentrirte. Die ersten anschiefsenden Krystallpartieen nehmen einen grosen Theil des Farbstoffes auf, so dafs die Mutterlauge ein wenig gefärbtes Salz liefern kann. Doch unterscheiden sich beiderlei Salze in der Zusammensetzung nicht. Scheidet sich das Barytsalz langsam aus, so erhält man es in schönen monoklinen Prismen. Es ist ziemlich schwer in kaltem Wasser und kaltem Weingeist löslich, leicht löslich in siedendem Wasser, wenig löslich in siedendem Alkohol, unlöslich in Aether. Bei der trockenen Destillation liefert es stechend riechende Dämpfe (Schwefelsäure), Hydrochinon und Chinonhydrochinon, ausserdem entweicht Wasser und eine kohlige Masse bleibt zurück, welche die Form der angewendeten Substanz beibehalten hat. Die Lösung besitzt im durchfallenden Lichte eine bräunliche, im reflectirten eine schön violblaue Färbung. Beiderlei sind indess Zufälligkeiten.

Die Lösung des Barytsalzes, wie jedes lösliche Salz der neuen Säure und diese selbst, geben mit Eisenchlorid eine blaue Färbung, die an Schönheit und Intensität der Farbe der Indigschwefelsäure nicht nachsteht. Essigsäure, Salpetersäure und selbst Zutritt der Luft heben die Farbe langsam auf; sie verschwindet sehr leicht durch Salzsäure, Schwefelsäure, Weinsäure und die Lösungen von folgenden Salzen: Salmiak, Chlorbaryum, Chlorcalcium, Magnesiasulphat, Natronphosphat, Bleiacetat und Eisenchlorid. Auch Wärme bringt die Färbung zum Verschwinden. Nach dem Erkalten dunkelt die Flüssigkeit und eine schmutzige Farbe nimmt Platz *).

*) Die Färbung der Sulphosalicylsäure mit Eisenchlorid verschwindet sehr leicht durch Schwefel-, Salpeter- und Chlorwasserstoffsäure,

Das Barytsalz giebt, wie alle löslichen Salze der Säure, mit salpetersaurem Silberoxyd Ausscheidung von metallischem Silber. Aus Quecksilberchloridlösung krystallisirt das Barytsalz unverändert und völlig frei von Quecksilber. Es verliert im Exsiccator kein Wasser, 6 Aequivalente unter 90° und 2 Wasser über 120° .

- I. 0,4565 Grm. gaben bei 100° 0,0495 Grm. Wasser ab.
- II. 0,3265 Grm. gaben 0,1865 Grm. Kohlensäure und 0,087 Grm. Wasser.
- III. 0,3765 Grm. gaben bei 100° getrocknet 0,0435 Grm. Wasser und 0,1825 Grm. Baryumsulphat.
- IV. 0,2985 Grm. gaben bei 85° getrocknet 0,0335 Grm. Wasser, bei 130° 0,009 Grm. Wasser und 0,1445 Grm. Baryumsulphat.
- V. 0,226 Grm. bei 100° getrockneter Substanz lieferten 0,124 Grm. Baryumsulphat.
- VI. 0,3065 Grm. gaben bei 85° 0,0355 Grm. Wasser, und nachdem der Baryt durch Natriumcarbonat ausgefällt, die Lösung behufs der Schwefelbestimmung mit einem Gemenge von Soda und Salpeter in entsprechender Weise weiter behandelt worden war, 0,310 Grm. Baryumsulphat.
- VII. 0,1805 Grm. bei 100° getrockneter Substanz gaben bei 160° 0,007 Grm. Wasser und 0,100 Grm. Baryumsulphat.
- VIII. 0,3835 Grm. gaben bei 90° 0,0435 Grm. Wasser, bei 138° 0,0135 Grm. Wasser ab.
- IX. 0,285 Grm. bei 160° getrockneter Substanz gaben 0,1925 Grm. Kohlensäure und 0,039 Grm. Wasser.

schwer durch Essigsäure, nicht durch Salzlösungen. Auch die Farbenreaction hat mit der neuen Säure nichts gemein.

Aus Vorstehendem ergibt sich für das im Exsiccator getrocknete (= lufttrockene) Salz die Formel $C_{12}H_4Ba_2S_4O_{16} + 8 HO$.

		Gefunden			
		II.	III.	IV.	VI.
	Berechnet				
C_{12}	72	15,08	15,5	—	—
H_{12}	12	2,52	2,9	—	—
Ba_2	137,2	28,75	—	28,5	28,4
S_4	64	13,41	—	—	—
O_{24}	192	40,24	—	—	—
	<u>477,2</u>	<u>100,00.</u>			

Krystall- wasser	Temp. der Entwicklung	Berechn.	Experimente					
			I.	III.	IV.	VI.	VII.*)	VIII.
6 HO	bis 100°	11,31	10,8	11,5	11,3	11,5	—	11,3
2 HO	über 120°	3,77	—	—	3,0	—	3,4	3,5

Das Salz bei 100° getrocknet :

	$C_{12}H_4Ba_2S_4O_{16} + 2 HO$	Versuch V.	VII.
2 Ba	32,41	32,2	32,7.

Bei 160° getrocknet :

	$C_{12}H_4Ba_2S_4O_{16}$	Versuch IX.
C	17,76	18,4
H	0,98	1,5.

Die Lösung des Barytsalzes giebt mit neutralem essigsaurem Bleioxyd in concentrirter Lösung einen voluminösen Niederschlag, der sich sehr bald in seideglänzende, in der Masse gelblich erscheinende, mikroskopische Krystalle umwandelt. Aus verdünnter Lösung fällt das Bleisalz erst nach einiger Zeit. Es ist fast unlöslich in Wasser und Essigsäure, leicht löslich in Salpetersäure und wird daraus durch Ammoniak amorph gefällt. Beim Erhitzen wird es citronengelb und verkohlt zuletzt. Das Salz wurde vor der Analyse im Exsiccator getrocknet.

*) Berechnet auf den ursprünglichen Wassergehalt.

0,3515 Grm. gaben 0,1355 Grm. Kohlensäure und 0,0355 Grm. Wasser.

0,211 Grm. gaben 0,1800 Grm. schwefelsaures Bleioxyd.

0,3415 " " 0,2900 " " " "

Das Salz ist mithin ein basisches und der Formel $C_{12}H_4Pb_2S_4O_{16} + 2 PbHO_2$ entsprechend zusammengesetzt.

	Berechnet	Gefunden	
C ₁₂	10,04	10,5	—
H ₆	0,84	1,1	—
Pb ₄	57,87	58,2	58,0
S ₄	8,93	—	—
O ₂₀	22,32	—	—
	<hr/> 100,00.		

Das *Ammoniak*salz wird durch Zersetzen des Baryum-salzes mit kohlensaurem Ammoniak erhalten. Es krystallisirt aus der concentrirten Lösung in grossen Krystallen.

Das *Kalium*salz wird durch Absättigen der freien Säure mit kohlensaurem Kali erhalten, und zwar aus einer Lösung, die zwei Aequivalente Säure auf ein Aequivalent Carbonat enthielt, als Neutralsalz. Es besitzt salzigen, jedoch nicht kühlenden Geschmack, ist leicht löslich in kaltem und siedendem Wasser, wenig löslich in Weingeist. Bildet farblose Prismen, deren Lösung keinen Dichroismus zeigt. Das luft-trockene Salz verliert im Exsiccator nichts am Gewicht. Es schmilzt bei der Zersetzungstemperatur.

0,342 Grm. bei 150° getrocknet gaben 0,0235 Grm. Wasser und 0,1605 Grm. Kaliumsulphat.

Das Salz hat also die Formel $C_{12}H_4K_2S_4O_{16} + 3 HO$.

	Berechnet	Gefunden
2 K	20,99	21,0
3 HO	7,22	6,9.

Die Kaliumverbindung giebt mit Chlorcalcium nach kurzer Zeit Krystalle, die in ihrem Habitus denen des Baryumsalzes

gleichen. Das lufttrockene Salz verliert im Exsiccator kein Wasser.

0,1865 Grm. lieferten bei 160° 0,028 Grm. Wasser und nach dem Verbrennen 0,070 Grm. Calciumsulphat.

Formel des Salzes : $C_{12}H_4Ca_2S_4O_{16} + 6 HO$.

	Berechnet	Versuch
2 Ca	11,04	11,0
6 HO	14,91	15,0.

Die *freie Säure*, sowohl durch Zersetzung des Baryumsalzes durch seine äquivalente Menge Schwefelsäure, als auch durch Zersetzung des Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff erhalten, bildet einen in Wasser und Alkohol leicht, in Aether nicht löslichen sauren Syrup. Sie ist eine zweibasische Säure, trotz dem, dass es nicht gelang, ein saures Salz zu erhalten, und hat, aus den erhaltenen Salzen zu schliessen, die Formel $C_{12}H_6S_4O_{16}$. Ihre Entstehung aus der Chinasäure wird durch folgende Gleichung ausgedrückt :



Da diese Sulphosäure die Elemente des Hydrochinons und der Schwefelsäure enthält, könnte sie Bisulphohydrochinonsäure genannt werden. ..

II. Verhalten der Schwefelsäure gegen Hydrochinon.

Im Vorhergehenden habe ich gezeigt, dass durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Chinasäure die letztere unter Kohlenoxydgasentwicklung zerlegt wird, und dass sich eine Säure bildet, welche die Elemente von Hydrochinon enthält.

Directe Versuche gaben andere Resultate.

*) Die Formel der Chinasäure ist wahrscheinlich nicht $C_{22}H_{22}O_{22} + 2 HO$, wie Gerhardt angiebt, sondern $C_{14}H_{12}O_{12}$. Darüber spätere Mittheilung.

Hydrochinon löst sich unter unbedeutender Schwärzung und ohne Gasentwicklung in rauchender Schwefelsäure auf. Nachdem die Säure mit Wasser verdünnt, mit Barytcarbonat abgestumpft worden war, resultirte nach gehöriger Concentration der Flüssigkeit ein neutrales Salz in concentrisch gruppirten feinen Nadeln, die sehr leicht farblos zu erhalten waren.

Die Lösung des Salzes zeigt keinen Dichroismus und giebt mit Eisenchlorid eine tief dunkelblaue, aber sehr bald verschwindende Färbung. Es giebt mit salpetersaurem Silberoxyd Ausscheidung von Silber, keine Krystalle mit Quecksilberchlorid, mit essigsauerm Bleioxyd nach kurzer Zeit farblose Prismen. Basisch-essigsaueres Bleioxyd erzeugt in der Lösung des Baryumsalzes einen voluminösen Niederschlag. Es ist leicht löslich in kaltem und heißem Wasser und Weingeist, wenig löslich in absolutem Alkohol und daraus durch Aether in weissen Flocken fällbar. Im Exsiccator verliert es 12 bis 15 pC. Wasser. Bis auf 160° erhitzt war alsdann kein Wasserverlust zu verspüren, doch scheint es bei dieser Temperatur noch Krystallwasser zurückzuhalten.

Die Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Substanz gab folgende Resultate.

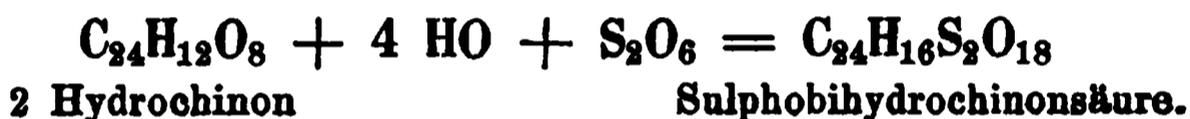
0,1115 Grm. lieferten 0,033 Grm. Baryumsulphat.

0,1095 Grm. lieferten 0,141 Grm. Kohlensäure und 0,040 Grm. Wasser.

Diese Zahlen führen zur folgenden Formel :

	$C_{24}H_{15}BaS_2O_{18}$	Versuch
C_{24}	35,68	35,1
H_{15}	3,71	4,0
Ba	17,00	17,4
S_2	7,93	—
O_{18}	35,68	—
	<hr/>	
	100,00.	

Das Baryumsalz scheint 6 Aequivalente Krystallwasser zu enthalten, welches bei der kleinen disponiblen Quantität des Salzes nicht mit der nöthigen Schärfe zu bestimmen war. Die *freie* Säure wurde aus dem Bleisalze zwar abgeschieden, hatte sich aber beim Abdampfen ihrer Lösung im Wasserbade dunkelgefärbt, so dafs ich auf die Angabe ihrer Eigenschaften für jetzt verzichten mufs. Denkt man sich im obigen Baryumsalze Baryum durch Wasserstoff ersetzt, so hat man jedenfalls die Formel dieser — Sulphobihydrochinonsäure, deren Entstehung nach folgender Gleichung stattgefunden hat :



26. Notiz über Cyanquecksilberacetonitril ; von *Demselden*.

Fein geriebenes Cyanquecksilber nimmt Acetonitril (Cyanmethyl) unter unbedeutender Wärmeentwicklung auf und verwandelt sich, wenn das Acetonitril im Ueberschufs angewendet worden ist, in eine krystallinische Masse, die nach monatelangem Stehen im gut verschlossenen Gefäfs rectanguläre Blättchen erkennen läfst. Die Krystalle knirschen beim Zerdrücken mit einem Glasstabe und besitzen Glasglanz, den sie aber fast augenblicklich, an die feuchte Luft gebracht, verlieren und unter Entwicklung von Acetonitril in ein weisses Pulver zerfallen. Im Exsiccator verliert diese Verbindung sämtliches Nitril. Beim Erhitzen im Glaskölbchen entwickelt sich unter Schwärzung der Substanz ein Sublimat, das aus weissen Krystallen und Quecksilber besteht. Ein

möglichst rasch zwischen Papier vom ungebundenen Acetonitril abgepresstes Präparat enthielt 74,4 pC. Hg und scheint der Formel $C_4H_3N + 4HgCy$ zu entsprechen, welche 73,39 pC. Hg verlangt. Der Typus dieser Formel weicht daher wesentlich von den ab, welchen Henke*) für die Verbindungen von Nitrilen mit Chlorüren und Chloriden fand.

Göttingen, den 24. Februar 1859.

Einfluss der Temperaturerhöhung auf die Intensität der Farbe von Lösungen;

von Dr. *Hugo Schiff* in Bern.

Beobachtungen über den Einfluss der Temperatur auf die Intensität der Farbe starrer chemischer Verbindungen liegen in gröfserer Anzahl vor, und finden sich dieselben in Gmelin's Handbuch (5. Aufl. I, S. 221) zusammengestellt. Nur wenige Beobachtungen über diesen Einfluss finden sich von Lösungen gefärbter Verbindungen. Vor mehreren Jahren machte Schönbein (Berichte d. Wiener Acad. XI, 464) darauf aufmerksam, dass die Lösungen von Eisenoxydsalzen bei höherer Temperatur bedeutend dunkeler gefärbt erscheinen, und besonders auffallend ist dies bei dem Chlorid. Eine Lösung von solcher Verdünnung, dass sie bei mittlerer Temperatur kaum gelb gefärbt erscheint, zeigt beim Siedepunkte eine fast braungelbe Färbung. Eine Anzahl ähnlicher Beobachtungen sind im vorigen Jahre von Gladstone (Jahresber. f. Chemie u. s. w. f. 1857, S. 71) mitgetheilt worden.

*) Diese Annalen CVI, 272 u. 280.

Bei Darstellung verschiedener Salze, die ich zu einigen früher mitgetheilten Untersuchungen nöthig hatte, bemerkte auch ich öfters den Einfluss der Temperatur auf die Intensität der Farbe von Lösungen, und ich hatte bereits eine grössere Anzahl derartiger Beobachtungen zusammengestellt, ehe mir Gladstone's Arbeit durch den Jahresbericht bekannt wurde. Die folgenden Zeilen enthalten vielleicht einige neue Beobachtungen.

Bei den 40 bis 50 Salzen, bei denen die Farbe der Lösung auf die Weise verglichen wurde, dass gleiche Mengen in gleichweite Reagensgläser aus gleichgefärbtem Glase eingefüllt und der Inhalt des einen Glases bis nahe zum Sieden erhitzt wurde, ergab sich, dass dieselben, mit wenigen Ausnahmen, bei höherer Temperatur eine intensivere Farbe zeigen. Bei einigen Salzen, namentlich den blauen, ist die Differenz sehr gering, und bei solchen Salzen wurde die eine Lösung bis auf 0° abgekühlt. In allen Fällen waren die Differenzen derart, dass auch andere Personen sogleich an der Farbe erkannten, welche Lösung die erhitzte war.

Ich halte es für überflüssig, die untersuchten Salze einzeln anzuführen, und gehe daher sogleich zu den Ausnahmen über. Die Angabe von Schönbein in Betreff der Eisenoxydsalze weiter verfolgend, lag es nahe, das so intensiv gefärbte Eisensulfocyanat dem Versuche zu unterwerfen. Bei Anwendung einer mit Kaliumsulfocyanat versetzten Eisenchloridlösung beobachtete ich indessen ein ganz abweichendes Verhalten. Die Lösung färbte sich nämlich beim Erhitzen nicht dunkler, sondern sie ward im Gegentheil bei steigender Temperatur immer heller und erschien beim Siedepunkt nur noch rothgelb gefärbt. Werden gleiche Theile einer verdünnten Eisenchloridlösung, wovon die eine mit Kaliumsulfocyanat versetzt ist, zum Sieden erhitzt, so färbt sich die letztere immer heller, die erstere immer dunkler,

und in der Nähe des Siedepunktes ist nur noch eine geringe Farbendifferenz. Es scheint aus diesem Verhalten hervorzugehen, daß die chemischen Verwandtschaften zwischen Eisenchlorid und Kaliumsulfocyanat sich mit der Temperatur ändern, daß sich dieselben nämlich bei gewöhnlicher Temperatur in Chlorkalium und Eisensulfocyanat umsetzen, während bei höherer Temperatur wieder die ursprünglichen Salze gebildet werden. Der folgende Versuch dürfte dieser Ansicht zur Bestätigung dienen.

Eisensulfocyanat, durch Auflösen von frisch gefälltem Eisenoxyd in Sulfocyansäure dargestellt, zeigt wie die übrigen farbigen Lösungen bei höherer Temperatur eine intensivere Färbung*). Läßt man nun in die erhitzte Lösung einige Tropfen Kochsalzlösung einfallen, so geht die tiefrothe Farbe sogleich in eine gelbe über, während beim Erkalten der Lösung wieder die rothe Farbe zum Vorschein kommt. Noch auffallender ist der Farbenwechsel, wenn man statt Kochsalz Glaubersalz anwendet. Der Vorgang ist leicht verständlich. Sobald wir in die erhitzte Eisensulfocyanatlösung Kochsalz bringen, erfolgt Umsetzung in Eisenchlorid und Natriumsulfocyanat, so daß die Lösung jetzt die Farbe einer erhitzten Eisenchloridlösung annimmt. Beim Erkalten setzen sich die beiden Salze wieder in Kochsalz und Eisensulfocyanat um, und nun erscheint die blutrothe Farbe des letzteren Salzes.

Wurde der Versuch derart angestellt, daß von gleichen Theilen einer dünnen Suspension von Eisenoxyd der eine Theil mit Salzsäure, der andere mit Sulfocyansäure gesättigt wurde, so zeigten beide Lösungen, nachdem sie bis zum

*) Die Lösung zersetzt sich sehr leicht unter Abscheidung gelber Flocken. Eine solche im ersten Stadium der Zersetzung befindliche Lösung färbt sich beim Erhitzen *heller*, wahrscheinlich weil durch Einwirkung der Zersetzungsproducte eine partielle Reduction zu Oxydulsalz bewirkt wird.

Sieden erhitzt worden, bedeutend verschiedene Farben. Sobald aber der Sulfocyanatlösung Kochsalz zugesetzt ward, verschwand der Farbenunterschied fast gänzlich.

Ganz ähnlich verhält sich auch das Kobalt. Die mit absolutem Alkohol versetzten rothen Lösungen des Chlorids und Sulfocyanats dieses Metalls färben sich bekanntlich bei höherer Temperatur blau, während die rothe Lösung des Sulfats (des Kobaltvitriols) beim Erhitzen das gewöhnliche Verhalten zeigt und sich etwas dunkler färbt. Viel intensiver wird die Farbe schon in der Kälte, wenn man der Lösung einige Tropfen Kaliumsulfocyanatlösung zusetzt, da sich in diesem Falle Kobaltsulfocyanat bildet. Wird nun eine Lösung von Kobaltvitriol mit wenig Kaliumsulfocyanat versetzt und so viel absoluter Alkohol zugegeben, dass keine Fällung erfolgt, so zeigt sich beim Erhitzen keine blaue Farbe, sondern die rothe Farbe wird im Gegentheil viel blasser und zeigt sich kaum intensiver gefärbt, als eine erhitzte Kobaltvitriollösung von nahezu gleicher Concentration. Auch hier scheint sich bei höherer Temperatur wieder Kobaltsulfat und Kaliumsulfocyanat rückzubilden.

Wie Babo (Jahresber. f. Chemie u. s. w. für 1857, S. 72) gezeigt hat, wird die Umwandlung der rothen Lösungen von Kobaltchlorür und Sulfocyanat — in welchen Babo ein mit Wasser nach festem Verhältniss verbundenes Salz annimmt — in blaue Lösungen — worin Babo wasserfreies Salz enthalten denkt — auch durch andere wasserentziehende Körper, so z. B. Chlorcalcium, zu Stande gebracht. Wird nun zu einer wie angegeben gemischten Lösung, welche also beim Erhitzen eine Abnahme der Farbenintensität gezeigt hat, eine hinreichende Menge Chlorcalcium gegeben, so erfolgt sogleich Blaufärbung, während Calciumsulfat niederfällt. Es fragt sich nun, auf Rechnung welchen Salzes

diese Umwandlung zu setzen sei, ob dieselbe durch Kobaltsulfocyanat oder durch Chlorid bewirkt worden?

Der Umstand, daß die mit Weingeist erhitzte Lösung eine Abnahme der Farbenintensität zeigt, rechtfertigt den Schluss, daß die Sulfocyansäure als Kaliumsalz, das Kobalt als Sulfat in derselben enthalten ist; denn wäre das Kobalt als Sulfocyanat vorhanden, so hätte ja Blaufärbung eintreten müssen. Wenn nun aber auf Zusatz von Chlorcalcium Gyps gefällt wird, so muß, wenn die Schwefelsäure an Kobalt gebunden war, sich zugleich durch gegenseitige Zersetzung Chlorkobalt bilden, und auf Rechnung dieses Salzes wäre demnach die Blaufärbung zu setzen.

Hatten wir der erhitzten Lösung eine hinreichende Menge von Chlorcalcium zugesetzt, so bleibt die blaue Farbe auch nach dem Erkalten der Lösung. Nun wissen wir, daß Chlorkobalt und Kaliumsulfocyanat sich in der Kälte zu Chlorkalium und Kobaltsulfocyanat umsetzen, und wir sind daher zu der Folgerung berechtigt, daß die blaue Farbe der heißen Lösung auf Rechnung des Chlorids, der kalten Lösung hingegen auf Rechnung des Sulfocyanats zu setzen sei.

Wir haben hier einige der vielen Beispiele davon, daß die chemischen Affinitäten bei verschiedenen Temperaturen ganz verschiedene Richtungen befolgen können, und vorstehend beschriebene Erscheinungen würden sich in Anbetracht der auffallenden Farbenveränderungen recht wohl zu Collegienversuchen zur Demonstration dieser Verhältnisse eignen. — Es ist zu bemerken, daß die beschriebenen Erscheinungen nicht oder nicht deutlich auftreten, sobald die Lösung einen Ueberschuß von Kaliumsulfocyanat enthält. In diesem Falle scheint die Sulfocyansäure im Verhältniß ihrer Masse zu wirken und die Vollständigkeit der Umsetzungen zu beeinträchtigen. Man versetze daher die Kobalt- oder Eisenlösung nur mit einigen Tropfen der Lösung des Sulfocyanats.

Das Kupferchlorid zeigt bekanntlich in verdünnter wässriger Lösung bei gewöhnlicher Temperatur blaue, bei höherer Temperatur grüne Farbe; ähnlich verhalten sich auch die Verbindungen dieses Salzes mit den Chloriden von Kalium und Ammonium. In Weingeist löst sich das Kupferchlorid bei gewöhnlicher Temperatur mit blattgrüner Farbe, und diese Lösung zeigt nun wieder das gewöhnliche Verhalten, bei höherer Temperatur intensivere Farbe zu besitzen.

Auch Niederschläge, natürlich solche, die in heisser Flüssigkeit keine Veränderung der Zusammensetzung erleiden, z. B. Chromgelb, Baryumchromat, Ferrocyanokupfer u. s. w., zeigen dunklere Farbe, wenn die Fällung mit heissen Lösungen vorgenommen wird. Wenn ich hier auch durch Schütteln eine gleichmäßige Vertheilung des Niederschlags in der kalten und heissen Lösung zu bewirken suchte, so könnte hier die dunklere Farbe doch dadurch bewirkt werden, dass die Niederschläge sich in heisser Lösung dichter zusammensetzen.

In Bezug auf die vergrößerte Farbenintensität erhitzter Lösungen mag noch bemerkt werden, dass sich dieselbe nach der atomistischen Anschauungsweise von der Natur der Lösungen nicht erwarten liesse. Nach der atomistischen Betrachtungsweise müssten sich die in Lösung befindlichen Atome bei höherer Temperatur mehr auseinander entfernen, der gleiche Raum müsste weniger färbende Atome enthalten, und es wäre eher eine Verminderung der Farbenintensität vorauszusehen, während doch das Experiment gerade das Gegentheil ergiebt.

Bern, Januar 1859.



Ueber die Chloride des Schwefels und deren Derivate ;

von *L. Carius*.

Vor einiger Zeit^{*)} habe ich die Ansicht aufgestellt, der sogenannte Einfach-Chlorschwefel sei nicht, wie bisher angenommen wurde, eine chemische Verbindung, sondern ein Gemenge, und zwar entweder ein Gemenge von Halbchlorschwefel und der noch unbekanntem, der schwefligen Säure correspondirenden Chlorverbindung Cl_4S^{**}), oder eine durch Absorption von Chlorgas in Halbchlorschwefel entstanden zu denkende, freies Chlor haltende Flüssigkeit.

Ich entschied mich für die Annahme, der braune Chlorschwefel sei ein Gemenge von Halbchlorschwefel und Zweifach-Chlorschwefel, da bei der Einwirkung desselben auf Salze, Säurehydrate und Aethylalkohol immer zunächst unter Abscheidung von Halbchlorschwefel die Producte gebildet werden, welche voraussichtlich durch Einwirkung von Zweifach-Chlorschwefel allein entstehen würden, ohne dass Producte der Reaction von freiem Chlor aufgefunden werden konnten.

Die später von Herrn E. Fries und mir ausgeführten Untersuchungen^{***)} über die Einwirkung der beiden Chlorschwefel auf Amylalkohol bestätigten dieselbe Ansicht. — Ich habe nun auch die Einwirkung des braunen Chlorschwefels auf Methylalkohol untersucht.

^{*)} Diese Annalen CVI, 291.

^{**)} Hier und im Folgenden ist $\text{S} = 32$, $\text{O} = 16$ und $\text{C} = 12$ angenommen.

^{***)} Diese Annalen CLIX, 1.

Die Versuche wurden in ganz ähnlicher Weise angestellt, wie die mit Aethylalkohol, und erfordern dieselben Vorsichtsmafsregeln, da die Einwirkung des Methylalkohols wenigstens eben so heftig ist. Die Analyse ergab für den zu den Versuchen benutzten Chlorschwefel, der in bekannter Weise dargestellt war, 31,39 pC. Schwefel, wonach ihm nahezu die rohe Formel Cl_2S zukommt; ich betrachtete ihn daher als ein Gemenge von gleichviel Mol. Halb- und Zweifach-Chlorschwefel und verwandte auf jedes Mol. des letzteren nicht ganz 2 Mol. Methylalkohol. Der zu diesem Zweck benutzte Methylalkohol war aus benzoësaurem Methyl*) dargestellt.

*) Die Methode von Wöhler, Methylalkohol aus oxalsaurem Methyl darzustellen, scheint bei einem so unreinen käuflichen Holzgeist, wie der in Deutschland vorkommende ist, nicht sehr anwendbar zu sein, da die Ausbeute an reinem oxalsaurem Methyl eine äußerst geringe ist. Da der Grund hiervon besonders in der großen Löslichkeit und leichten Zersetzbarkeit des genannten Aethers liegt, so suchte ich einen Methyläther zu finden, der wo möglich noch leichter und hinreichend wohlfeil darzustellen und in Wasser möglichst schwer löslich sei, damit er ohne erheblichen Verlust durch Waschen mit Wasser und Destillation vollkommen rein erhalten werden könnte, und überzeugte mich bald, dafs bei dem niedrigen Preise der Benzoësäure der Aether derselben den Vorzug verdiene. Das benzoësaure Methyl erzeugt sich in der That so leicht und ist so schwerlöslich in Wasser, dafs durch Sättigen einer Lösung von Benzoësäure in *überschüssigem* Methylalkohol mit Chlorwasserstoffgas, 2- bis 3stündige Digestion im Wasserbade, Destillation und Waschen der über 100°C . überdestillirten Flüssigkeit mit kaltem Wasser, eine von der theoretisch zu erwartenden wenig abweichende Menge von dem reinen Aether erhalten wird. Hat man daher einen rohen Methylalkohol von unbekanntem Gehalt, so löst man eine jedenfalls ausreichende Menge Benzoësäure darin, stellt den Aether in der genannten Weise dar, und findet aus dessen Menge annähernd den Gehalt des rohen Holzgeistes an Methylalkohol. Den reinen Aether zerlegt man, indem man ihn in einem langhalsigen Kolben mit aufsteigendem Kühlrohr mit einer Lösung von wenig überschüssigem Natronhydrat in 3 bis 4 Theilen Wasser 2 bis 3 Stunden im

Ich ließ den Alkohol tropfenweise zu dem anfangs abgekühlten Chlorschwefel treten, während die sich entwickelnden Dämpfe und Gase zunächst durch ein langes aufsteigendes Kühlrohr, darauf durch zwei in Kältemischungen stehende Cylinder und von da in ein Gasometer geleitet wurden. — Nachdem aller Alkohol mit dem Chlorschwefel gemischt war, wurde ein Thermometer in den Hals des Kolbens eingesetzt, und noch so lange erhitzt, bis die Temperatur der austretenden Dämpfe 80° C. betrug. Der Rückstand im Kolben der Destillation unterworfen, erwies sich als reiner Halbchlorschwefel, während in der Retorte nur eine kleine Menge Schwefel zurückblieb.

In dem ersten als Vorlage dienenden Cylinder hatte sich eine kleine Menge einer dünnen, schwach gelb gefärbten Flüssigkeit gesammelt, die sich beim Schütteln mit Wasser, worin sie zuerst untersank, in schweflige Säure, Chlorwasserstoff, Schwefel und Spuren von unterschwefliger Säure zersetzte; ein Chlorsubstitutionsproduct des Chlormethyls konnte nicht nachgewiesen werden. — Das in dem Gasometer über Wasser gesammelte Gas wurde zur Entfernung von Chlorwasserstoff und schwefliger Säure mit Natronlauge geschüttelt;

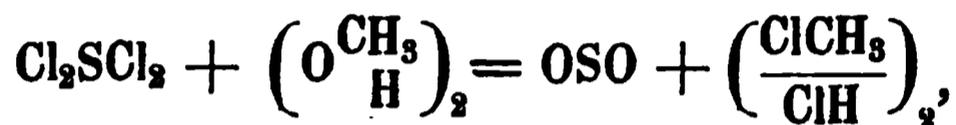
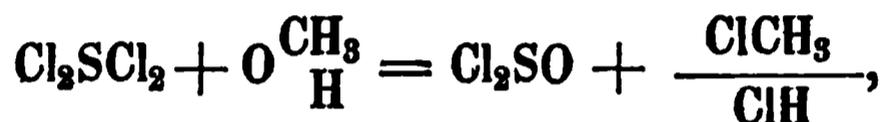
Wasserbade digerirt, dann den Alkohol abdestillirt, und über Kalk rectificirt; durch nochmaliges Rectificiren über Kalk und mehrtägiges Zusammenstellen mit entwässertem Blutlaugensalz erhält man vollkommen reinen Methylalkohol.

Das erhaltene benzoësaure Natron verwandelt man sofort wieder in den Aether, indem man es mit nur wenig verdünnter Schwefelsäure zerlegt, und die Masse nach Zusatz von überschüssigem rohem Holzgeist und Entfernung des ausgeschiedenen schwefelsauren Natrons in der genannten Weise mit Salzsäuregas behandelt.

Ich habe so unter ursprünglicher Anwendung von 500 Grm. Benzoësäure in drei Tagen 1560 Grm. reinen Methylalkohol dargestellt, und endlich noch mehr als 300 Grm. reine Benzoësäure wieder gewonnen.

so gereinigt zeigte es den Geruch des Chlormethyls, brannte mit grünesäuerter Flamme, und gab bei niedriger Temperatur mit wenig reinem Wasser in Berührung gelassen eine große Menge blätteriger Krystalle, die beim Erwärmen unter Gasentwicklung wieder verschwanden.

Die Producte dieser Reaction lassen sich daher durch folgende Gleichungen zusammenfassen, wodurch die Reaction anderer Alkohole eben so wiedergegeben ist :



während der in dem braunen Chlorschwefel vorausgesetzte Halbchlorschwefel abgeschieden wurde.

Ich glaube, dass durch diese Untersuchungen über die chemische Natur des sogenannten Einfach- oder braunen Chlorschwefels mit ziemlicher Bestimmtheit entschieden ist. Wenn diese Flüssigkeit ein Gemenge ist, so muss über die Frage nach ihren Gemengtheilen ganz besonders ihr chemisches Verhalten entscheiden, und sie diesem zufolge als das eben bezeichnete Gemenge angesehen werden. Indessen, wenn ein solches Gemenge in variablen Verhältnissen durch Einwirkung von trockenem Chlor auf Halbchlorschwefel gebildet wird, so ist es wahrscheinlich, dass durch fernere Einwirkung von Chlor dasselbe immer reicher an der chlorreicheren Verbindung werde, und wenn es nicht gelänge, den Chlorgehalt der Flüssigkeit über den der rohen Formel Cl_2S entsprechenden zu steigern, so könnte man noch annehmen, dass der bei gewöhnlicher Temperatur mit Chlor gesättigte Chlorschwefel ein Gemenge einer dieser Formel entsprechenden Verbindung mit Halbchlorschwefel sei *).

*) Herr Prof. Ad. Wurtz hat in einer kritischen Besprechung

Um über diesen Gegenstand entscheiden zu können, liefs ich bei verschiedenen Temperaturgraden Chlor auf Halbchlorschwefel einwirken. Da feuchtes Chlor die Bildung des Oxychlorides von Millon veranlafst, so mußte hier besondere Sorgfalt auf das Trocknen des Gases verwandt, und ferner jeder Versuch mit einer nicht zu kleinen Menge von Chlorschwefel angestellt werden, damit der durch einen geringen unvermeidlichen Wassergehalt des Chlorgases entstehende Fehler möglichst ohne Einfluß blieb.

Die Absorption geht nur dann rasch vor sich, wenn die Temperatur allmähig erniedrigt wird; läfst man aber in dieser Weise längere Zeit das Chlor einwirken, so erhält man dunkelrothbraun gefärbte Flüssigkeiten, welche beim Herausnehmen aus dem Kältegemisch sofort unter Kochen Chlor verlieren. Durch letzteren Umstand wird die Analyse solcher Flüssigkeiten sehr erschwert. Das Auffangen der Flüssigkeit für die Analyse geschah, indem ein Capillarröhrchen, welches in der Mitte zu einer kleinen, am einen zugeschmolzenen Ende zu einer gröfseren Kugel aufgeblasen war, durch eine Oeffnung im Kork in das noch in der Kältemischung stehende Gefäß getaucht wurde. Nachdem unter fortwährendem Zuleiten von Chlorgas durch gelindes Erwärmen und Abkühlen der gröfseren aus dem Gefäß herausragenden Kugel die kleinere mit Flüssigkeit gefüllt war, wurde das Röhrchen hervorgezogen, umgekehrt in eine Kältemischung gestellt, und die Spitze zugeschmolzen.

Die Analyse durch Verbrennen mit Quecksilberoxyd und kohlensaurem Natron vorzunehmen, war hier nicht zulässig, wegen der Gefahr, einen großen Verlust an Chlor zu er-

(Compt. rend. des progrès de la chimie pure p. M. Ad. Wurtz, Oct. 1858) meiner ersten Abhandlung hierauf aufmerksam gemacht.

leiden. Ich stellte daher zwei Versuche an, eine bei 20° C. gesättigte Flüssigkeit, deren Chlor- und Schwefelgehalt schon in der eben genannten Weise bestimmt waren, nach einer andern Methode zu analysiren. Das höchstens 0,1 bis 0,2 Grm. enthaltende Kügelchen wurde in ein etwa 400 Cubikcentimeter fassendes, mit sehr gut eingeriebenem Glasstöpsel versehenes Gefäß gebracht, in dieses Glas alsdann 20 bis 30 Grm. concentrirte Salzsäure gefüllt, und Chlor eingeleitet bis zur Sättigung der letzteren und Verdrängung der Luft durch Chlorgas, darauf durch starkes Schütteln des so gefüllten und fest verschlossenen Glases die Kugel vollständig zertrümmert, und nach mehrstündigem Stehen die Flüssigkeit mit Wasser stark verdünnt, von den Glassplittern filtrirt und durch Chlorbaryum die Schwefelsäure gefällt.

Ein anderer Versuch, um das Chlor und nochmals den Schwefel zu bestimmen, wurde in ähnlicher Weise unter Anwendung von chlorfreier Salpetersäure, von 1,3 spec. Gewicht, als Oxydationsmittel des Chlorschwefels ausgeführt. Hierbei ist kein Verlust an Chlor zu befürchten, sobald man den Versuch bei höchstens 40° C. anstellt, und keine zu starke Salpetersäure anwendet; es ist aber ein mindestens zwölfstündiges Stehen erforderlich, damit der Schwefel vollständig in Schwefelsäure verwandelt wird.

Wie die unter 1) aufgeführten Zahlen zeigen, geben diese Methoden genaue Resultate, und lassen sich ohne Zweifel noch in andern Fällen mit Vortheil anwenden. Dem ungeachtet glaube ich nicht, daß die von mir hier mitgetheilten Werthe ein genaues Maß für den Chlor- und Schwefelgehalt eines bei *bestimmter* Temperatur mit Chlor gesättigten Chlorschwefels abgeben können, besonders da es mir nicht gelang, die Temperatur längere Zeit hinreichend constant zu erhalten, sondern diese selbst während der letzten zwei Stunden des Einleitens des Chlorgases oft um 1 bis

1°,5 schwankte. Das Einleiten des Chlorgases wurde bei Anwendung von etwa 60 Grm. schon bei gewöhnlicher Temperatur gesättigter Flüssigkeit 4 bis 6 Stunden lang fortgesetzt. Die Resultate sind folgende :

	Angewandt	Erhaltener	
		SBaO ₄	ClAg und Ag
1) Bei + 20° C. gesättigte Flüssigkeit :			
a) Verbrennung mit Quecksilberoxyd und kohlen-saurem Natron . . .	Grm. 0,2351	0,5542	0,6298-0,0105
b) Aufschliessung mit Salzsäure und Chlorgas	0,1265	0,2985	—
c) Aufschliessung mit Salpetersäure*)	0,1156	0,2715	0,3105-0,0054
2) Bei + 6°,0 bis 6°,4 C. gesättigte Flüssigkeit :			
Aufschliessung mit Salzsäure und Chlorgas	0,1455	0,3327	—
Aufschliessung mit Salpetersäure	0,1888	0,3190	0,3822-0,0048
3) Bei + 0°,4 bis + 1° C. gesättigte Flüssigkeit :			
Aufschliessung mit Salzsäure und Chlorgas	0,1845	0,2938	—
4) Bei — 1°,5 bis — 2°,5 C. gesättigte Flüssigkeit :			
Aufschliessung mit Salzsäure und Chlorgas	0,0818	0,1764	—
5) Bei — 6° bis — 8°,0 C. gesättigte Flüssigkeit :			
Aufschliessung mit Salzsäure und Chlorgas	0,1866	0,2792	—
Aufschliessung mit Salpetersäure	0,1468	0,2985	0,4205-0,0040

Die aus diesen Resultaten berechneten mittleren Gehalte der untersuchten Flüssigkeiten an Chlor und Schwefel sind in der folgenden kleinen Tabelle zusammengestellt, und zur Vergleichung die berechnete Zusammensetzung des Halbchlor-schwefels, des hypothetischen Zweifach-Chlorschwefels und einer der rohen Formel Cl₂S entsprechenden Substanz ebenfalls beigefügt :

*) Zur Beurtheilung der Brauchbarkeit der angewandten Methoden gebe ich hier die Resultate dieser drei Versuche gesondert :

Versuch a) 32,25 pC. Schwefel und 67,92 pC. Chlor.

 " b) 32,41 " " "

 " c) 32,38 " " " 67,69 " "

	Schwefel	Chlor
Zusammensetzung des Halbchlorschwefels		
Cl_2S_2	47,48 pC.	52,52 pC.
Bei + 20° C. mit Chlor gesättigt . . .	32,35 "	67,80 "
Bei + 6 bis 6°,4 mit Chlor gesättigt . .	31,47 "	69,18 "
Die Formel Cl_2S verlangt	31,13 "	68,87 "
Bei + 0,4 bis + 1° mit Chlor gesättigt	30,00 "	—
" — 1,5 " — 2°,5 " " "	29,61 "	—
" — 6 " — 8°,0 " " "	27,98 "	71,67 "
Berechnet nach der Formel Cl_4S . . .	18,39 "	81,61 "

Diese Resultate beweisen unzweifelhaft, daß der Chlor-schwefel über die Grenze hinaus, wo seine Zusammensetzung der Formel Cl_2S entspricht, noch Chlor aufzunehmen vermag, und zwar scheint es, daß diese Chloraufnahme bei niederer Temperatur sogar in rascherem Verhältniß stattfindet, als bei höherer, so daß man möglicherweise durch Sättigung bei hinreichend erniedrigter Temperatur eine Substanz von der Zusammensetzung Cl_4S wird erhalten können; ob die so dargestellte Substanz wirklich die der schwefligen Säure correspondirende Chlorverbindung sein wird, oder nur ein Gemenge von Chlor und einer niederen Chlorverbindung, kann indessen nur durch Untersuchung des chemischen Verhaltens einer solchen Substanz entschieden werden.

Die Entstehungsweise des sogenannten Halbchlorschwefels, das Verhalten desselben gegen Salze, Benzoësäure und Aethyl- und Amylalkohol sprachen dafür, denselben als das Sulfochlorid des Schwefels anzusehen *); es schien mir indessen wünschenswerth, diese Ansicht noch durch Untersuchung des Verhaltens gegen Methylalkohol zu prüfen, bei welcher Gelegenheit ich außerdem hoffte, den Methyläther der schwefligen Säure darstellen zu können.

Ich liefs daher in demselben Apparat, den ich zu den Versuchen mit braunem Chlorschwefel benutzt hatte, reinen Methylalkohol im Ueberschuß auf Halbchlorschwefel ein-

*) Diese Annalen CVI, 332.

wirken. Die Resultate waren im Wesentlichen dieselben wie bei den früher untersuchten Alkoholen. Die Reaction ist Anfangs sehr energisch; es bildet sich eine dünne ätherartige gelbe Flüssigkeit, sobald nahezu 1 Mol. Alkohol auf 1 Mol. Halbchlorschwefel angewandt ist; dieselbe wird durch weiteren Alkoholzusatz unter Abscheidung von Schwefel milchig, muß aber zur vollständigen Beendigung der Reaction so lange erhitzt werden, bis die Dämpfe die Temperatur des siedenden Methylalkohols zeigen.

Die gasförmigen Producte der Reaction sind schweflige Säure, Chlorwasserstoff und Chlormethyl. Während des Versuchs verbreitet sich der charakteristische Geruch nach Methylmercaptan, welches ich hier unter Anwendung größerer Mengen von Alkohol und Halbchlorschwefel sogar in reinem Zustande darstellen konnte; es sammelte sich in kleiner Menge in den sorgfältig gekühlten Vorlagen und wurde nach der Reinigung theils zur Darstellung der Quecksilberverbindung, theils zu einer Schwefelbestimmung verwandt, deren Resultat hier folgt :

Angewandt : 0,1879 Grm. Gefundener schwefelsaurer Baryt 0,9072, entspricht 66,30 pC. Schwefel; berechnet nach der Formel CH_4S , 66,65 pC. Schwefel.

Der Rückstand im Mischungskolben hatte sich dunkel gefärbt; er wurde nach längerem Stehen in der Kälte und Entfernung des auskrystallisirten Schwefels destillirt. Es ging zuerst der überschüssige Alkohol, dann eine farblose, wie schwefligsaures Aethyl riechende Flüssigkeit über, während in der Retorte eine große Menge eines braunen zähflüssigen Rückstandes blieb, welcher bei weiterem Erhitzen unter starkem Aufschäumen und Entwicklung von stinkenden Dämpfen, die sich zu ölartigen Tropfen condensirten, so wie von viel schwefliger Säure verkohlte. Ich hielt diesen Rückstand für methylschweflige Säure, und erhitzte daher den

von einem weiteren Versuche stammenden nur auf etwa 140° C., wusch mit Wasser aus und neutralisirte mit kohlen-saurem Baryt; durch Verdampfen des fast farblosen Filtrates wurden in Wasser leicht lösliche, nur wenig gefärbte rhombische Blättchen erhalten, die nach dem Trocknen im luftverdünnten Raum neben Schwefelsäure bei einer Barytbestimmung folgende Resultate gaben :

Angewandt 0,5325 Grm. Erhaltener schwefelsaurer Baryt 0,3808, entsprechend 42,03 pC. Baryum. Berechnet nach der Formel CH_3BaSO_3 41,89 pC. Baryum.

Die Menge der methylschwefligen Säure, welche sich hier bildet, ist nur sehr klein; ihre Entstehung ist aber nicht an einen Wassergehalt des Methylalkohols gebunden, da dieser bei allen Versuchen sorgfältigst vom Wasser befreit war.

Bei dem ersten Versuche wurde das Destillat von der methylschwefligen Säure mit kaltem Wasser gemischt, und zur Neutralisation von etwas freier Säure wurden kleine Mengen kohlen-sauren Natrons zugesetzt; obgleich sich hierbei ölige Tropfen einer in Wasser untersinkenden Flüssigkeit abschieden, so war es doch nicht möglich, davon auch nur eine zur Analyse ausreichende Menge zu erhalten, da sie sich mit Wasser und selbst einer zähflüssigen Chlorcalciumlösung unter Entwicklung von schwefliger Säure zersetzte. Ich suchte daher das schwefligsaure Methyl durch fractionirte Destillation zu trennen, und erhielt, nachdem mehr als 3 Pfund vollkommen reinen Methylalkohols *) verwandt waren, eine constant zwischen 121 und 122° C. siedende Flüssigkeit in genügender Menge, um einige Versuche damit anstellen zu können.

*) Wendet man zu diesem Versuche nicht vollkommen reinen Alkohol an, so erhält man fast gar kein schwefligsaures Methyl.

Die Analyse der Flüssigkeit gab folgende Resultate :

Verbrennung mit chromsaurem Blei :

	Vers. 1.	Vers. 2.
Angewandt	0,2405	0,2389
Erhaltene Kohlensäure	0,1905	0,1938
Erhaltenes Wasser	0,1225	0,1160.

Verbrennung mit Quecksilberoxyd und kohlensaurem Natron :

	Vers. 1.	Vers. 2.
Angewandt	0,2754	0,2120
Erhaltener schwefelsaurer Baryt	0,5802	0,4439.

Daraus ergibt sich folgende Zusammensetzung :

	Gefunden		Mittel	Berechnet nach der Formel $C_2H_6SO_3$
	Vers. 1.	Vers. 2.		
Kohlenstoff	21,60	22,13	21,77	21,81 pC.
Wasserstoff	5,66	5,39	5,53	5,45 „
Schwefel	28,93	28,76	28,85	29,08 „
Sauerstoff	—	—	43,85	43,66 „
			<hr/> 100,00	100,00.

Die Identität dieses neuen Aethers mit der dem schwefligsauren Aethyl homologen Methylverbindung wurde außerdem durch eine nach der Methode von Dumas ausgeführte Dampfdichtebestimmung dargethan. Ein erster Versuch ergab für die Dampfdichte der Substanz den Werth 3,655, ein zweiter Versuch mit frisch dargestellter Flüssigkeit 3,7029, während die 2 Vol. Dampf ($H = 1$) repräsentirende Formel $C_2H_6SO_3$ den Werth 3,796 verlangt. Der erste Versuch war mit einem Ballon von 240,4 CC. Inhalt bei $+ 15,4$ CC., der zweite mit einem solchen von 273,5 CC. Inhalt bei $18^{\circ},5$ C. angestellt, während die Temperatur beim Zuschmelzen $250^{\circ},8$ und $260^{\circ},0$ C. betrug.

Das schwefligsaure Methyl ist eine farblose dünnflüssige Substanz von angenehmem, dem des schwefligsauren Aethyls sehr ähnlichem Geruch, welchen sie indessen nur behält,

wenn sie unmittelbar nach der Darstellung in Glasröhren eingeschmolzen wird, da sie außerordentlich rasch Wasser anzieht, und sich damit unter Entwicklung von schwefliger Säure zersetzt. Ihr spec. Gew. beträgt bei $+ 16^{\circ},2$ C. 1,0456, Wasser von $4^{\circ},1$ C. als Einheit. Ihr Siedepunkt ist bei $0^{\text{m}},7554$ Druck $121^{\circ},5$ im Mittel *).

Der Aether ist mit Alkohol in allen Verhältnissen mischbar, in Wasser unter Entwicklung von schwefliger Säure und Bildung von Methylalkohol etwas löslich, und giebt mit wässerigen Lösungen von Kalihydrat oder kohlensauren Alkalien sehr rasch schwefligsaures Salz und Methylalkohol. Mischt man ihn aber mit seinem vielfachen Volum absoluten Alkohol und setzt eine zur völligen Zersetzung unzureichende Menge einer Lösung von Kalihydrat in absolutem Alkohol hinzu, so entsteht eine weisse Fällung, die aus wenig Wasser umkrystallisirt Nadeln von methylschwefligsaurem Kali giebt.

Seine Lösung in absolutem Alkohol mit trockenem Ammoniakgas gesättigt gab durch Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr auf 120 bis 140° nach langsamem Abkühlen zahlreiche blätterige Krystalle, die sich leicht in Wasser lösten und mit verdünnten Säuren schweflige Säure entwickelten. Eine Stickstoffbestimmung, mit Platinchlorid ausgeführt, bewies außerdem, dafs diese Krystalle neutrales schwefligsaures Ammoniak waren. Die von den Krystallen abgegossene Flüssigkeit roch sehr stark ammoniakalisch, zugleich aber dem Methylamin ähnlich, und durch Sättigen derselben mit

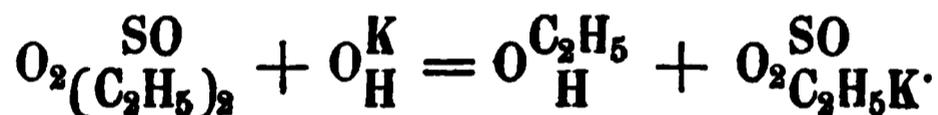
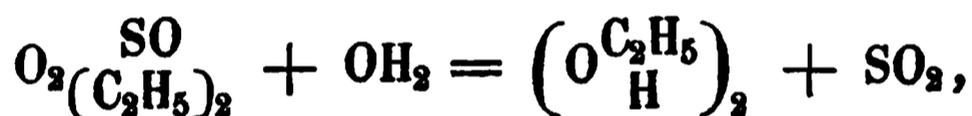
*) Die Flüssigkeit destillirte zwischen 121 und 123° , während das Thermometer bei $121^{\circ},5$. am längsten constant blieb; ich hatte leider nur kleine Quantitäten zur Verfügung und kann daher den Bestimmungen der physikalischen Eigenschaften keinen sehr grossen Werth beilegen.

trockenem Chlorwasserstoffgase, Abgießen vom ausgeschiedenen Salmiak und Verdunsten wurde eine kleine Menge blätteriger Krystalle erhalten, die sich durch ihre Löslichkeit in absolutem Alkohol, die Fällung, welche diese Lösung mit Platinchlorid gab, und ihre Krystallform als chlorwasserstoffsaures Methylamin zu erkennen gaben.

Das schwefligsaure Aethyl, über dessen chemisches Verhalten bis jetzt fast Nichts bekannt war, verhält sich gegen Wasser, wässerige und alkoholische Kalilauge ganz so, wie die Methylverbindung. Zur Bestätigung habe ich eine kleine Menge von äthylschwefligsauren Baryt in angegebener Weise dargestellt und seinen Baryumgehalt bestimmt :

Angewandt 0,5838 Grm. Erhaltener schwefelsaurer Baryt 0,3858, entspricht 38,84 pC. Baryum. Die Formel $C_2H_5BaSO_3$ verlangt 38,59 pC. Baryum.

Diese Réactionen der schwefligsauren Aether sind daher ausgedrückt durch die folgenden beiden Gleichungen :



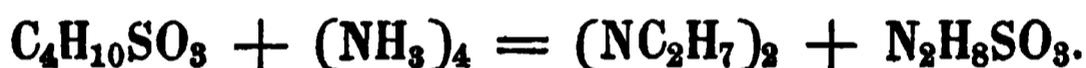
Sättigt man eine Mischung von schwefligsaurem Aethyl und seinem mehrfachen Volum absoluten Alkohol mit trockenem Ammoniakgas, so findet ebenfalls erst bei anhaltendem Erwärmen eine Reaction statt; nach langsamem Abkühlen der im zugeschmolzenen Rohre auf 110 bis 120° erhitzten Flüssigkeit wurden dieselben schönen blätterigen Krystalle von neutralem schwefligsaurem Ammoniak erhalten, während die davon abgegossene Flüssigkeit neben überschüssigem freiem Ammoniak Aethylamin enthielt, was sich sogar schon durch den Geruch erkennen liefs. Die Platinverbindung, welche aus dieser Flüssigkeit in gut ausgebildeten Täfelchen erhalten war, gab bei der Analyse :

Angewandt 0,6135 Grm. Erhaltenes metallisches Platin 0,2389 Grm., entspricht 38,93 pC. Platin. Die Formel $C_2H_7N, ClH, PtCl_2$ verlangt 39,28 pC. Platin.

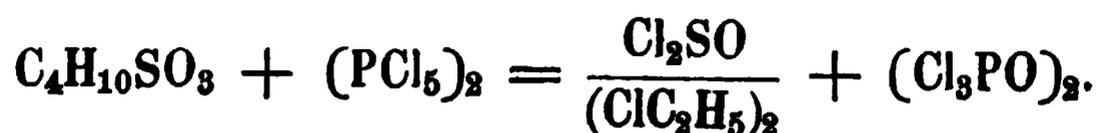
Wendet man bei dem beschriebenen Versuche anstatt des Ammoniaks eine Lösung von Aethylamin in absolutem Alkohol an, so erhält man nach dem Abkühlen des Rohres eine Menge kleiner irisirender Blättchen, die an der Luft feucht werden und mit Chlorwasserstoff schweflige Säure entwickeln, während aus der Lösung eine in Täfelchen krystallisirende Platinverbindung gefällt wird. Die irisirenden Krystallblättchen sind daher wohl schwefligsaures Aethylamin, während die Lösung Diäthylamin enthielt.

Aehnlich scheint die Reaction von Anilin auf schweflige saure Aether zu sein, es findet indess hier eine erhebliche Zersetzung unter Schwärzung der Mischung statt.

Diese Reaction läßt sich daher für alle schwefligsauren Aether gemeinsam veranschaulichen durch die Gleichung :



Läßt man auf schwefligsaures Aethyl Phosphorsuperchlorid einwirken, so entsteht unter starker Erhitzung Chlorthionyl, Phosphoroxchlorid und Chloräthyl, welches letztere in geringer Menge im reinen und flüssigen Zustande dargestellt werden konnte, während das nach Entfernung des Chloräthyls in der Retorte zurückbleibende Gemenge von Chlorthionyl und Phosphoroxchlorid nicht weiter getrennt wurde, sich aber als solches sehr leicht dadurch zu erkennen gab, daß es zwischen 78 und 110° C. vollständig überdestillirte, und durch Wasser unter Bildung von schwefliger Säure, Chlorwasserstoff und Phosphorsäure zersetzt wurde. Die Umsetzung erfolgt also nach der Gleichung :



Ich habe früher einer gelben Flüssigkeit erwähnt, welche als erstes Product der Einwirkung von Halbchlorschwefel auf Aethylalkohol entstände, und fand später, daß dieser ganz ähnliche Flüssigkeiten unter gleichen Umständen bei Anwendung von Methyl- und Amylalkohol entstehen. Ich hielt diese Flüssigkeiten anfänglich für Gemenge der schwefligsauren Aether und Halbchlorschwefel, weil sich aus der von der Einwirkung des Aethylalkohols herkommenden unter Umständen durch Waschen mit einer sehr verdünnten Lösung von kohlensaurem Natron, und ebenso durch fractionirte Destillation kleine Mengen von schwefligsaurem Aethyl abscheiden ließen. Das Verhalten der mit Amyl- und Methylalkohol erhaltenen Flüssigkeiten ließ indess daran zweifeln, daß sie solche Gemenge seien; wendet man nämlich zu ihrer Darstellung nicht mehr von dem Alkohol an, als 1 Mol. auf 1 Mol. des Halbchlorschwefels entspricht, so ist es nicht möglich, in der bezeichneten Weise eine Zerlegung derselben zu bewirken. Die Amylverbindung zersetzt sich vielmehr schon bei gelindem Erwärmen, und man erhält als Destillationsproduct nur Chloramyl, während große Mengen schwefliger Säure entweichen, und im Rückstande eine schwarze schmierige Masse bleibt, welche bei höherer Temperatur stinkende Dämpfe entwickelt. Aus der mit Methylalkohol dargestellten Flüssigkeit ließ sich durch Fractioniren eine constant zwischen 122 bis 125° überdestillirende Substanz von hellgelber Farbe und eigenthümlichen Geruch, und endlich aus der mit Aethylalkohol erhaltenen eine ähnliche Flüssigkeit von 142 bis 145° Siedepunkt abtrennen.

Dies Verhalten ließ es möglich erscheinen, daß die gelben Flüssigkeiten dennoch chemische Verbindungen enthalten, und ich stellte daher mit den beiden letztgenannten mehrere Analysen an, deren Resultate im Folgenden gegeben sind.

1) Aus Methylalkohol erhaltene Flüssigkeit :

	Gefunden		Berechnet nach der Formel $\text{CH}_3\text{ClS}_2\text{O}_2$
	Vers. 1.	Vers. 2.	
Kohlenstoff	7,65	7,58	8,19 pC.
Wasserstoff	2,54	2,15	2,05 „
Chlor	23,67	24,45	24,22 „
Schwefel	43,50	42,25	43,67 „
Sauerstoff	—	—	21,83 „
			99,96.

2) Aus Aethylalkohol erhaltene Flüssigkeit :

	Gefunden		Berechnet nach der Formel $\text{C}_2\text{H}_5\text{ClS}_2\text{O}_2$
	Vers. 1.	Vers. 2.	
Kohlenstoff	13,98	14,45	14,95 pC.
Wasserstoff	3,62	3,33	3,12 „
Chlor	21,95	21,64	22,11 „
Schwefel	40,15	38,45	39,87 „
Sauerstoff	—	—	19,94 „
			99,99.

Die mangelhafte Uebereinstimmung dieser Resultate mit den daraus abgeleiteten Formeln liefse sich sehr wohl in der Schwierigkeit, die Substanz von den möglichen Beimengungen schwefligsaurer Aether oder von Halbchlor-schwefel zu trennen, suchen; ich hielt indessen für unbedingt nöthig, das Verhalten dieser Flüssigkeiten einer näheren Prüfung zu unterwerfen. Mehrere Versuche, die Dampfdichte derselben zu bestimmen, scheiterten daran, daß sie sich schon bei einer Temperatur, die 20° über ihrem Siedepunkte liegt, vollständig in Schwefel, schweflige Säure und Chlor-äthyl oder Chlormethyl zerlegen; dieselbe Zerlegung erfahren sie schon bei gewöhnlicher Temperatur mit der Zeit.

Die Flüssigkeiten rauchen an der Luft, ziehen rasch Wasser an, und zersetzen sich damit sehr schnell unter Bildung von schwefliger Säure, kleiner Mengen unter-

schwefliger Säure, Alkohol und Abscheidung von Schwefel. Mit Alkohol geben sie schwefligsaure Aether *) und bei Vermeidung jeder Erwärmung fast ohne Entwicklung von schwefliger Säure. Mit einer Lösung von Kalihydrat in absolutem Alkohol zersetzen sie sich bei Vermeidung von Erwärmung ohne Nebenproducte in Alkohol, Chlorkalium und unterschwefligsaures Kali, so dafs man aus der mit viel Wasser vermischten Masse durch essigsaures Blei sofort reines unterschwefligsaures Blei erhält.

Mischt man schwefligsaures Aethyl und Halbchlorschwefel im Verhältnifs gleicher Anzahl Molecule zusammen, so entsteht eine gelbe Flüssigkeit, die sich im Aeufseren nicht wesentlich von der aus Alkohol und Chlorschwefel erhaltenen unterscheidet, die sich aber durch Destillation zum Theil wieder in ihre Gemengtheile trennen läfst. Nach längerem Erwärmen im zugeschmolzenen Rohre auf 100° ist das Gemisch zum grofsen Theil in Schwefel, schweflige Säure und Chloräthyl zerlegt, und man erhält bei der Destillation des Rückstandes eine dem angewandten schwefligsauren Aethyl etwa gleiche Menge einer bei 142 bis 145° siedenden Flüssigkeit, die in allen Eigenschaften mit der aus Alkohol und Chlorschwefel erhaltenen übereinstimmt. Endlich scheint dieselbe Flüssigkeit auch durch Einwirkung von Chlorschwefel auf äthylschwefligsaures Blei zu entstehen.

Alle diese Reactionen lassen es wahrscheinlich erscheinen, dafs die gelben Flüssigkeiten eigenthümliche Chloride seien, die in naher Beziehung zur unterschwefligen Säure stehen. , Dennoch glaube ich nicht, dafs sie als solche ange-

*) Die Doppeläther der schwefligen Säure habe ich in einer andern Weise erhalten, möglicherweise entstehen sie aber auch durch die genannte Reaction; ihre Beschreibung behalte ich mir für eine spätere Mittheilung vor.

sehen werden dürfen, da Gemenge der schwefligsauren Aether und Halbchlorschwefel in den correspondirenden Verhältnissen ohne Zweifel ein ganz ähnliches Verhalten zeigen können, und es bekanntlich äußerst schwierig ist, durch fractionirte Destillation solche Körper von einander zu trennen, welche dabei eine geringe Einwirkung aufeinander ausüben.

Eines Versuches erwähne ich hier noch, den ich angestellt habe, um hierüber entscheiden zu können. Da der Halbchlorschwefel als das Sulfochlorid des Schwefels anzusehen ist, so müßte die Einwirkung des Chlorthionyls auf das schwefligsaure Aethyl in ähnlicher Weise stattfinden, nur könnte kein Schwefel abgeschieden werden, und anstatt des der unterschwefligen Säure correspondirenden müßte das der schwefligen Säure correspondirende Chlorid, das sog. chlorure éthyl-sulfureux, entstehen. Die Reaction findet aber nicht so statt, sondern es bilden sich nur schweflige Säure und Chloräthyl als einzige Producte.

Diese Reaction halte ich für besonders beachtenswerth und daher die eben besprochenen gelben Flüssigkeiten für Gemenge von schwefligsauren Aethern und Halbchlorschwefel.

Heidelberg, den 1. März 1859.

Untersuchungen über die Chromsalze;

von *E. Fremy* *).

Bekanntlich verändern sich die violetten Chromsalze, z. B. das schwefelsaure Chromoxyd und der Chromalaun, bei

*) Compt. rend. XLVII, 883.

Einwirkung einer nur wenig erhöhten Temperatur, und wandeln sie sich zu unkrystallisirbaren, schön grün gefärbten Körpern um. Ferner ist es bekannt, daß bei Behandlung der violetten Chromsalze mit überschüssigem Ammoniak violett-rosenrothe Lösungen entstehen. Da diese Thatsachen sich an die so merkwürdigen Erscheinungen der Isomerie anknüpfen, waren sie der Gegenstand wichtiger Untersuchungen von Berzelius, Schroetter und in neuerer Zeit von Loewel. Doch ist die Frage noch dunkel geblieben, und bei dem jetzigen Zustand der Wissenschaft kennen wir weder den Unterschied zwischen den violetten und den durch Einwirkung der Wärme grün gewordenen Chromsalzen, noch die Zusammensetzung der rosenrothen Verbindungen, welche sich bei Einwirkung des Ammoniaks auf gewisse Chromsalze bilden. Die von mir angestellten Untersuchungen, deren Resultate ich hier mittheile, sollen über diesen interessanten Gegenstand etwas Licht verbreiten, welcher übrigens mit dem in meinen früheren Untersuchungen über die Metalloxydhydrate und die von dem Kobalt gebildeten s. g. Aminbasen Enthaltene in einem gewissen Zusammenhange steht.

Meine Arbeit zerfällt in drei Theile : In dem ersten untersuche ich, welche Modificationen das Chromoxydhydrat und die Chromoxydsalze durch die Wärme erleiden; in dem zweiten lehre ich eine neue Klasse von Körpern kennen, die ich als *Amido-Metallverbindungen* bezeichne; in dem dritten beschreibe ich die Substanzen, welche bei der Zersetzung dieser Amido-Metallverbindungen entstehen, und untersuche ich eine neue Base, welche die Elemente des Ammoniaks und des Chromoxyds enthält.

Die wesentlichsten Resultate, zu welchen ich gekommen bin, sind folgende.

Die Veränderungen, welche die violetten Chromoxydsalze in ihrer Farbe und in ihren Eigenschaften bei dem Kochen in wässriger Lösung erleiden, beruhen also auf der Umwandlung der in ihnen enthaltenen Base in eine isomere Modification *).

Amido - Chromverbindungen.

Die zwei Modificationen des Chromoxyds verhalten sich in verschiedener Weise bei Einwirkung von Ammoniak. Das Chromoxyd, welcher der Einwirkung von siedendem Wasser ausgesetzt war, wirkt auf Ammoniak nicht ein, während das Metachromoxyd in Berührung mit Ammoniak seine Farbe verändert, violett wird und eine Amid-Verbindung giebt, die aus dem Zusammentreten gleicher Aequivalente Chromoxyd und Ammoniak hervorzugehen scheint; bei dem Erhitzen entwickelt dieser Körper viel Ammoniak und Wasser, und es bleibt ein Rückstand von wasserfreiem Chromoxyd. Ich werde weiter unten ein Verfahren angeben, nach welchem sich diese Verbindung vollkommen rein erhalten läßt.

Ammoniaksalze üben auf das Metachromoxyd keine Einwirkung aus; aber wenn man auf diese Base gleichzeitig Ammoniak und ein Ammoniaksalz einwirken läßt, zeigt sich eine von mir mit grossem Interesse untersuchte Erscheinung. Das Metachromoxyd löst sich alsdann vollständig unter Bildung von Verbindungen, welche sich durch ihre schöne violett - rosenrothe Farbe bemerkbar machen. Es gelang mir, die hierbei sich bildenden Verbindungen zu isoliren, indem ich die rosenrothen Flüssigkeiten mittelst Alkohol fällte und die sich niederschlagenden Amido - Metallverbindungen vor dem zersetzenden Einflusse des Alkohols durch rasches Trocknen im leeren Raum bewahrte.

*) Dieses Resultat ist nicht neu; vgl. z. B. Mitscherlich's Lehrbuch der Chemie 4. Aufl. (1847), II, 750 f. D. R.

Alle Ammoniaksalze können auf diese Art, unter Mitwirkung des Ammoniaks, die Auflösung des Metachromoxyds bewirken und gefärbte Verbindungen entstehen lassen. Zur allgemeinen Charakteristik derselben will ich hier die Eigenschaften der mittelst Chlorammonium hervorgebrachten Verbindung besprechen.

Im trockenen Zustande ist dieser Körper schön violett; in Wasser gelöst giebt er eine intensiv violett-rosenrothe Flüssigkeit; die chemischen Eigenschaften der ihn zusammensetzenden Substanzen sind in ihm ganz maskirt; so reagirt er kaum alkalisch, und doch nimmt Ammoniak in beträchtlicher Menge an der Bildung seines Moleculs Theil; salpetersaures Silberoxyd bringt in seiner Auflösung keinen Niederschlag hervor, und doch enthält der Körper die Elemente des Chlorwasserstoffs; vermittelst der gewöhnlichen Reagentien läßt sich darin das Chrom nicht nachweisen, und doch entsteht dieser Körper aus Chromoxyd.

Läßt man aber die Auflösung dieses Körpers sieden, so machen sich die eben genannten Substanzen bemerkbar; Ammoniak entwickelt sich in sehr beträchtlicher Menge; Chromoxydhydrat scheidet sich aus und bringt manchmal die Flüssigkeit zum Gesteigen; salpetersaures Silberoxyd weist dann in der Flüssigkeit einen erheblichen Gehalt an Chlorammonium nach.

Die Zersetzungsproducte, welche hierbei aus diesem merkwürdigen Körper entstehen, treten dabei auf entsprechend dem Aequivalentverhältniß:



Die zersetzende Wirkung, welche das Wasser hier ausübt, erinnert an die Umwandlung der Amide in Ammoniaksalze; gerade deshalb habe ich Körper solcher Art als *Amido-Metallverbindungen* bezeichnet.

Angesichts dieser Erscheinungen, welche nachweisen, daß das Ammoniak bei seiner Einwirkung auf ein Metalloxyd und Ammoniaksalze Verbindungen bilden kann, in welchen die Elemente die sie unterscheidenden Reactionen nicht mehr zeigen, gerade so wie die Cyansäure ihre charakteristischen Eigenschaften verliert, wenn sie in Wöhler's schönem Versuch mit Ammoniak zusammengebracht wird — läßt sich unmöglich verkennen, wie hier die unorganische Chemie und die organische Chemie so zu sagen sich verschmelzen, und ich glaube, daß diese Betrachtung den hier beschriebenen Verbindungen ein erhöhtes Interesse zuzuwenden im Stande ist.

Zersetzungsproducte der Amido-Chromverbindungen.

Bleibt die Auflösung einer Amido-Chromverbindung einige Zeit bei Zutritt der Luft sich selbst überlassen, so zersetzt sie sich unter Einwirkung auf die Elemente des Wassers; Ammoniak entwickelt sich, das Ammoniaksalz wird regenerirt und es scheidet sich ein unlöslicher violetter Körper ab, welcher nicht krystallinisch ist, sondern rundliche durchsichtige schillernde Körnchen bildet.

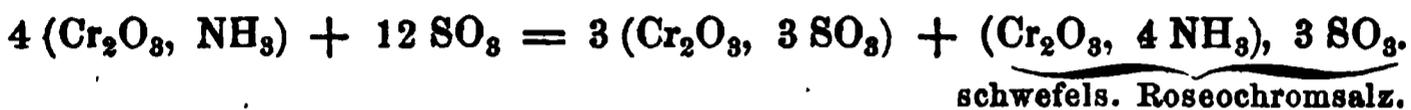
Auch dieser Körper läßt sich, wie der aus welchem er entsteht, als eine Amid-Verbindung bezeichnen; seine Zusammensetzung ist einfach, denn er enthält nur die Elemente des Chromoxyds und des Ammoniaks; die Einwirkung von siedendem Wasser genügt, um ihn vollständig zu zersetzen; die Zersetzungsproducte treten dann auf entsprechend dem Aequivalentverhältniß :



Säuren wandeln diese Amid-Verbindung nicht einfach zu Chromoxyd- und Ammoniaksalz um, sondern lassen eine neue ammoniakalische Chrombase entstehen, welche ich als *Roseochrombase* bezeichne und in welcher die Elemente von

1 Aeq. Chromoxyd und 4 Aeq. Ammoniak enthalten sind; dieser Base kommt somit die Formel $\text{Cr}_2\text{O}_3, 4 \text{NH}_3$ zu.

Die Zersetzung der unlöslichen violetten Amido-Chromverbindung bei Einwirkung von Säuren läßt sich ausdrücken durch die Gleichung :



Die unlösliche violette Amido-Chromverbindung ist nicht die einzige Substanz, aus welcher die neue Roseochrombase entstehen kann; ich bringe die letztere auch sehr leicht in der Art hervor, daß ich concentrirte Säuren in der Kälte auf die löslichen Amido-Chromverbindungen einwirken lasse, welche auf Zusatz von Alkohol aus den rosenrothen Flüssigkeiten gefällt werden, die bei Einwirkung von Metachromoxyd auf eine Mischung von Ammoniak und Ammoniaksalzen entstehen.

Die Zusammensetzung der Roseochromsalze ist im Allgemeinen :



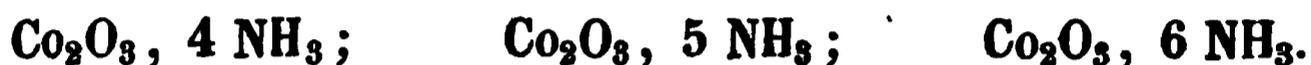
wo A 1 Aequivalent Säure bedeutet.

Ihre Lösungen sind fast rein rosenroth. Am leichtesten unter ihnen krystallisirt das salzsaure Salz, welchem nach meinen Analysen die Formel $(\text{Cr}_2\text{O}_3, 4 \text{NH}_3), 3 \text{HCl}$ zukommt. Dieses Salz krystallisirt in saurer Flüssigkeit in Form schöner Regulär-Octaëder; es bildet mit Platinchlorid und mit Quecksilberchlorid krystallisirbare Doppelsalze.

Die eben besprochene Roseochrombase scheint nicht die einzige Base zu sein, welche sich bei Einwirkung von Ammoniak auf Chromoxyd bilden kann. Ich habe bereits erkannt, daß reines Wasser das salzsaure Roseochromsalz zersetzt; es bildet sich alsdann ein neues Salz, welches in schönen gerade-rhombischen Prismen krystallisiren kann, und eine andere salzartige Verbindung, die bei weitem lös-

licher ist als die vorhergehenden; diese Salze scheinen verschiedene Basen zu enthalten.

Es scheint mir hiernach, daß diese Reihe von Amido-Chrombasen zahlreiche Glieder haben wird, und daß sie wohl der Reihe correspondirt, welche ich in einer früheren Abhandlung über das Kobalt kennen gelehrt habe; es ergab sich hier nämlich, daß das Kobaltsesquioxyd folgende Amidbasen bilden kann :



Die Roseochrombase $\text{Cr}_2\text{O}_3, 4 \text{NH}_3$ wäre somit das erste Glied einer Reihe von Doppelbasen, welche an die von dem Kobalt gebildeten erinnern.

Da ich dieser Arbeit einen rein experimentalen Character bewahren wollte, so habe ich mich dessen enthalten, über die Constitution der Amido-Chrombasen theoretische Erörterungen in der Richtung, daß diese Verbindungen als vom Ammoniak derivirte Basen betrachtet würden, vorzulegen. Ich glaube übrigens auch, daß das bezüglich der Amido-Metallverbindungen vorliegende Beobachtungsmaterial noch nicht zahlreich genug ist, um mit einiger Sicherheit allgemeinere Schlussfolgerungen darauf gründen zu können.

Jedenfalls muß ich indessen hier eine bemerkenswerthe Betrachtung hervorheben, die auf die Sättigungscapacität der Amido-Metallbasen Bezug hat.

Wie oben schon angegeben wurde, verbindet sich die Roseochrombase $\text{Cr}_2\text{O}_3, 4 \text{NH}_3$ mit 3 Aequivalenten Säure, wie das Chromoxyd Cr_2O_3 , um neutrale Salze zu bilden; die 4 Aequivalente Ammoniak, die in das Molecul jener Base eingehen, üben somit keinen Einfluss auf die Sättigungscapacität jener Doppelbase aus, welche sich den Säuren gegenüber wie ein durch Vereinigung von 2 Aeq. eines Radicals mit 3 Aeq. Sauerstoff gebildetes Sesquioxyd verhält.

Ich hatte bereits Aehnliches für die Amido-Kobaltbasen festgestellt, welche bis zu 6 Aeq. Ammoniak enthalten und doch nur 3 Aeq. Säure neutralisiren, gerade so viel wie das in die Zusammensetzung ihres Moleculs eingehende Kobalt-sesquioxyd.

Die organische Chemie hat zahlreiche Beispiele dafür aufzuweisen, daß Körper bei dem Eingehen in zusammengesetztere Molecule ihre Sättigungscapacität einbüßen; es scheint auch hier sich eine Bestätigung dafür zu ergeben, daß ich die Amido-Metallverbindungen und die organischen Substanzen als vergleichbare Körper betrachtet habe.

Dies ist im Wesentlichen, was meine Arbeiten über die Chromsalze ergeben haben; dieselben scheinen mir dazu beizutragen, einige noch zweifelhafte Punkte bezüglich der salzartigen Verbindungen aufzuklären, und zu einigen allgemeineren Schlußfolgerungen zu führen, welche ich hier noch hervorheben will.

1) Es ist durch diese Untersuchungen dargethan, daß ein Metalloxyd zwei isomere Zustände besitzen und zwei Reihen von Salzen bilden kann, die in ihren allgemeinen Eigenschaften deutlich hervortretende, darauf beruhende Verschiedenheiten zeigen, daß in ihnen das Oxyd in jenen verschiedenen Zuständen enthalten ist. Wenn diese Wahrnehmung sich, wie ich es nicht bezweifle, auf noch mehrere Metalloxyde ausdehnt, so wird es dann leicht sein, die Aenderungen in der Farbe und in den chemischen Eigenschaften zu erklären, welche gewisse Salze bei dem Erhitzen erleiden: die Ursache dieser Aenderungen wäre der Uebergang des Oxyds aus einer Modification in die andere.

2) Man wufste bereits, daß mehrere Oxyde, wie z. B. Platin-, Quecksilber-, Iridium-, Kobaltoxyd u. a., durch Vereinigung ihres Moleculs mit Ammoniak Doppelbasen bilden können, welche einige Analogieen mit den organischen Basen

zeigen; aber in dieser Untersuchung ist zum ersten Male dargethan worden, daß ein Metalloxyd (das Metachromoxyd) gleichzeitig auf Ammoniak und Ammoniaksalze in der Art einwirken kann, daß Verbindungen entstehen, in welchen die drei sie zusammensetzenden Substanzen ihre distinctiven Eigenschaften nicht mehr zeigen.

3) Bei meinen Untersuchungen über das Kobalt hatte ich Amido-Metallbasen hervorgebracht, indem ich direct Ammoniak auf Kobaltsalze einwirken liefs; in der eben vorgelegten Arbeit liefs ich die Amido-Chrombasen nach einem neuen Verfahren entstehen, welches darauf beruht, daß die bereits dargestellten Metall-Amidverbindungen mit Säuren zusammengebracht werden.

So erweitert sich täglich der Kreis der Verfahrungsweisen, nach welchen aus ziemlich einfach zusammengesetzten unorganischen Verbindungen complicirter zusammengesetzte Körper dargestellt werden können; und es ist von Interesse, hier zu constatiren, daß die seit längerer Zeit in der organischen Chemie zur Darstellung complicirterer Molecule, durch Verschmelzung von einfacheren, angewandten synthetischen Verfahrungsweisen jetzt auch für die unorganische Chemie Anwendung gefunden haben.

Ueber die Trennung kleiner Kalkerdemengen von Magnesia und das Atomgewicht der Magnesia; von *Th. Scheerer* *).

Die bekannte Methode zur Trennung der Kalkerde von Magnesia mittelst oxalsauren Ammoniaks giebt keine genauen

*) Nachrichten von der Universität und der k. Gesellsch. d. Wissensch. zu Göttingen 1859, Nr. 7, S. 87.

Resultate, wenn verhältnißmäfsig sehr kleine Kalkerdemengen von Magnesia abgeschieden werden sollen. Löst man Magnesia nebst 1 pC. Kalkerde in Salzsäure, so bringt oxalsaures Ammoniak in dieser, auf bekannte Art vorbereiteten Solution keine Spur eines Niederschlags hervor. Macht man den Versuch mit derselben Kalkerdemenge und derselben Quantität der Flüssigkeit, aber ohne Magnesia, so entsteht beim Hinzufügen von oxalsaurem Ammoniak der Niederschlag sogleich; zum Beweise, dafs eine verhältnißmäfsig grofse Menge von Magnesiasalz die Abscheidung kleiner Mengen oxalsaurer Kalkerde beeinträchtigt. Selbst wenn einige Procent Kalkerde in der Magnesia vorhanden sind, wird die Entstehung des Niederschlags, wenn auch nicht ganz verhindert, doch sehr verzögert, und nach mehreren Stunden hat sich noch nicht die ganze Menge der Kalkerde als oxalsaures Salz abgeschieden; um so weniger, je mehr freies Ammoniak in der Flüssigkeit vorhanden und je verdünnter dieselbe ist. Beim allmäligen Verdunsten des Ammoniaks setzt sich ein pulverförmig krystallinischer Niederschlag fest an den Boden und die Wände des Glases. Derselbe ist aber nicht reine oxalsaure Kalkerde, sondern enthält zugleich mehr oder weniger oxalsaure Magnesia; und trotz dem befinden sich in der darüber stehenden Flüssigkeit noch kleine Mengen von Kalkerde gelöst.

Die Trennung beider Erden in solchen Fällen gelingt dagegen sehr gut durch Verwandlung derselben in neutrale schwefelsaure Salze, Auflösen der Masse in Wasser und vorsichtiges Hinzufügen von Alkohol unter stetem Umrühren, bis eine schwache Trübung entsteht, die nicht wieder verschwindet. Nach einigen Stunden hat sich alle Kalkerde als Gyps abgeschieden, den man filtrirt und mit Alkohol, der ungefähr mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt ist, auswascht. Eine ähnliche Methode zur Trennung der Kalkerde

von Magnesia hat bereits H. Rose in seinem Handbuch der analytischen Chemie angegeben; doch war es nicht bekannt, dass dieselbe im gedachten Falle die einzig anwendbare ist, oder doch jedenfalls den Vorzug vor der, bis jetzt als beste Methode angesehenen Trennung mittelst oxalsauren Ammoniaks verdient. Es gehört einige Uebung dazu, um sehr kleine Mengen von schwefelsaurer Kalkerde auf die gedachte Art abzuscheiden. Als Anhalten hierbei kann noch dienen, dass der Gyps ein *körnig* krystallinisches Pulver bildet, während die schwefelsaure Talkerde, beim Zusatze einer etwas zu grossen Menge Alkohol, in zarten *nadelförmigen* Krystallen präcipitirt wird. Ueberdies kommt es auch nicht darauf an, dass sich neben dem Gyps *keine* schwefelsaure Talkerde abscheide, sondern nur *keine zu grosse Quantität*; denn das Gemenge beider Salze wird später in Wasser gelöst, mit Salzsäure und Ammoniak veretzt und die Kalkerde durch oxalsaures Ammoniak gefällt. Selbst wenn sich zehnmal so viel schwefelsaure Magnesia als Gyps abgesetzt hätte, erreicht man hierdurch noch ein hinreichend genaues Resultat. Handelt es sich aber um die grösste Genauigkeit, so kann man das abfiltrirte Gemenge von schwefelsaurer Magnesia und Gyps nach dem Auflösen in Wasser einer zweiten Präcipitation durch Alkohol unterwerfen und dann erst zur Fällung der Kalkerde mittelst oxalsauren Ammoniaks schreiten. Auch kann man die in zu grosser Menge abgeschiedene schwefelsaure Magnesia, durch tropfenweis und unter stetem Umrühren zur alkoholischen Flüssigkeit gesetztes Wasser, theilweise wieder auflösen.

Auf solche Weise ist es mir gelungen, in Körpern, welche für völlig frei von Kalkerde gehalten wurden — weil durch das gewöhnliche Verfahren keine Kalkerde darin gefunden worden war — kleine Mengen davon nachzuweisen und quantitativ zu bestimmen. So z. B. enthält :

	Kalkerde
Magnesit v. Snarum [in verschiedenen Stücken] *)	0,54-0,32 pC.
Magnesit v. Frankenstein	0,27-0,18 „
Serpentin v. Snarum	„ 0,12 „
Magnesia alba	0,24-0,10 „

Das Uebersehen kleiner Kalkerdemengen in der Magnesia ist ein Fehler, der wahrscheinlich — mehr oder weniger — manchen der bisherigen Atomgewichtsbestimmungen der Magnesia adhärirt; so auch den von Marchand und mir (Erdmann's Journ. f. pract. Chem. L, 385) angestellten. Bei drei Versuchen mit Magnesit v. Snarum fanden wir das Atomgewicht der Mg = 250,70-250,88, und bei 15 Versuchen mit Magnesit v. Frankenstein = 250,34-250,60. Bringt man den eben angegebenen kleinen Kalkerdegehalt dieser Magnesite in Rechnung (1 pC. Ca im Magnesit, MgC, erhöht das Atomgewicht der Mg um 2,1), so findet man das Atomgewicht der Magnesia eher noch etwas unter als über 250 und jedenfalls so äusserst nahe = 250, dass es eine allzugroße Scrupulosität sein würde, dieser Zahl irgend etwas von ihrer Einfachheit und Rundheit zu nehmen.

Zufolge dieser, sowie Marchand's und meiner früheren Untersuchungen der Snarumer und Frankensteiner Magnesite, haben diese Mineralien folgende Zusammensetzung :

*) Es giebt auch Stücke, die mehr als 1 pC., ja mehr als 1,5 pC. Kalkerde enthalten. Diese tragen aber stets unverkennbare Spuren der Verwitterung an sich, und die größte Menge dieses Kalkgehaltes ist als kohlensaure Kalkerde mechanisch beige-mengt.

	Magnesit	
	v. Snarum (krystallisirt)	v. Frankenstein (amorph)
Kohlensäure	52,131	52,338
Magnesia	46,663	47,437
Eisenoxydul	0,776	—
Kalkerde	0,430	0,225
	100,000	100,000.

Die sehr geringen mechanischen Beimengungen (beim Snarumer Magnesit 0,005 bis 0,1405 pC. Kieselsäure, und beim Frankensteiner Magnesit 0,048 pC. Thonerde, Eisenoxyd, Kieselsäure und Phosphorsäure) wurden hierbei in Abzug gebracht.

**Analysen natürlich vorkommender Wasser und von
Erde aus Palästina;
von Dr. F. A. Genth*).**

I. *Wasser des todten Meeres*, gesammelt durch H. S. Osborn 1857. Spec. Gewicht 1,1823. In 100 Th. wurden gefunden :

		Uebertrag . . .	22,1891
Chlorkalium . . .	1,0087	Schwefels. Kalk . . .	0,0901
Chlornatrium . . .	7,5839	Kohlens. Kalk . . .	0,0042
Chlorcalcium . . .	2,8988	Eisenoxydhydrat . . .	0,0087
Chlormagnesium . . .	10,1636	Thon	0,0113
Brommagnesium . . .	0,5341	Stickstoffhaltige or-	
Thonerde	Spür	ganische Substanz	0,0052
Uebertrag . . .	22,1891	Summa	22,3086.

†) Im Wasser mechanisch suspendirt.

*) Von Dr. Genth aus H. S. Osborn's *Palestine, Past and Present*; 1858 mitgetheilt.

II. *Wasser von der Quelle des Elisa bei Jericho* (2. Buch der Könige, Kap. 2, Vers 19 bis 22), gesammelt durch Dr. Lyman Coleman. Temperatur der Quelle 21° C.; spec. Gewicht bei 30° C. = 1,00845.

In 1000 Theilen wurden gefunden :

Schwefels. Kalk	1,545
Schwefels. Magnesia	1,660
Schwefels. Natron	0,919
Schwefels. Kali	0,281
Chlornatrium	3,940

Summa 8,345.

Spuren von bituminösen Substanzen, Kieselsäure und Kohlensäure.

III. *Ackererde, die nie bebaut war, aus der Nachbarschaft von Jerusalem*, gesammelt durch Professor Roth.

In 100 Theilen wurden gefunden :

		Uebertrag . . .	45,843
Wasser	10,699	Kali	0,701
Organische Substanz.	4,953	Lösliche Kieselsäure	5,987
Eisenoxyd	10,463	Phosphorsäure . . .	0,133
Thonerde	13,425	Schwefelsäure . . .	0,087
Magnesia	0,844	Kohlensäure	2,487
Kalkerde	5,280	Chlornatrium	0,054
Natron	0,179	Unlöslich in verdün-	
Uebertrag	45,843	ter Salzsäure	44,570
		Summa	99,862.

Der unlösliche Theil bestand aus Sand und Thon.

Ueber die önantholschweflige Säure; nach *D. Mendelejef**).

Um die Kenntniss der von Bertagnini**) entdeckten, bei Einwirkung von zweifach-schwefligsauren Alkalien auf

*) Petersb. Acad. Bull. XVII, 350.

**) Diese Annalen LXXXV, 179 u. 268.

Aldehyde entstehenden Verbindungen zu vervollständigen, suchte Mendelejef die diesen Alkali-Verbindungen entsprechenden Säuren zu erhalten. Es gelang ihm, die önantholschweflige Säure darzustellen.

Eine Lösung der aus Oenanthol und saurem schwefligsaurem Natrium entstehenden Verbindung $C_{14}H_{13}NaS_2O_6 + 4 HO$ (Önantholschwefligsauren Natriums) giebt, wie schon Bertagnini zeigte, mit Chlorbaryum einen weissen Niederschlag. Mischt man verdünnte Lösungen, so erscheint dieser Niederschlag in Form krystallinischer glänzender Schuppen; aus concentrirten Lösungen erhält man eine amorphe Masse. Der Niederschlag ist in Wasser wenig löslich. Seine Zusammensetzung ist $C_{14}H_{13}BaS_2O_6$:

	berechnet	gefunden	
Kohlenstoff	34,22	34,1	34,2
Wasserstoff	5,30	5,3	
Baryum	27,90	27,9	28,5 27,6
Schwefel	13,03	13,0	
Sauerstoff	19,55	—	

Wird diese Baryumverbindung (Önantholschwefligsaures Baryum) mit einer äquivalenten Menge verdünnter Schwefelsäure übergossen und das Gemenge mehrere Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen, so erhält man als Ungelöstes ein Gemenge von schwefelsaurem und önantholschwefligsaurem Baryum, und in Lösung Schwefelsäure und freie önantholschweflige Säure. Die Gegenwart der letzteren ist erkennbar daran, daß sich bei Einwirkung der concentrirten Lösungen von Chlornatrium, schwefelsaurem Natrium und kohlsaurem Natrium das krystallinische, in Wasser, Weingeist und namentlich in Salzlösungen nur wenig lösliche önantholschwefligsaure Natrium bildet (das auf diese Art dargestellte, durch Krystallisation gereinigte Salz ergab 9,5

u. 9,6 pC. Na und 35,5 pC. C; nach der Formel $C_{14}H_{13}NaS_2O_6 + 4 HO$ berechnen sich 9,75 pC. Na und 35,59 pC. C).

Reiner erhält man die önantholschweflige Säure durch Einleiten von schwefliger Säure in ein Wasser und Oenanthol enthaltendes Gefäß ($C_{14}H_{14}O_2 + S_2O_4 = C_{14}H_{14}S_2O_6$); die dann sich bildende önantholschweflige Säure löst sich in dem Wasser, und diese Lösung giebt mit concentrirter Chlor-natriumlösung önantholschwefligsaures Natrium (die Analyse ergab 9,8 und 9,7 pC. Natrium); in der von diesem Salz abfiltrirten Flüssigkeit läßt sich leicht freie Salzsäure nachweisen.

Die önantholschweflige Säure läßt sich nicht entwässern; sie zersetzt sich bei dem Erwärmen der Lösung und bei dem Concentriren im leeren Raum zu Oenanthol und schwefliger Säure. Sie löst die Hydrate des Zinkoxyds und des Kupferoxyds; sie verdrängt Kohlensäure, Schwefelsäure und Salzsäure aus den Natriumsalzen, wobei sich önantholschwefligsaures Natrium bildet; viel schwieriger zersetzt sie Kalium- und Ammoniumsalze (mit Ausnahme der kohlen-sauren), da die Kalium- und die Ammoniumverbindung der önantholschwefligen Säure weniger leicht krystallisirbar sind. Die önantholschweflige Säure und ihre Salze bilden mit den Salzen von Baryum, Blei, Calcium und Strontium Niederschläge.

Mendelejef betrachtet es als wahrscheinlich, dafs alle Aldehyde der einbasischen Säuren $C_{2n}H_{2m}O_{2p}$ ähnliche aldehydschweflige Säuren $C_{2n}H_{2m}S_2O_{4+2p}$ bilden können, und giebt an, auch bereits die benzoylaldehyd-schweflige Säure erhalten zu haben. Er hebt noch hervor, dafs die Existenz solcher Säuren einigermaßen die Analogie der Reactionen zwischen den Aldehyden und den Alkoholen bestätigt, sofern jene Säuren zu den Aldehyden in ähnlicher Beziehung stehen, wie die Aethersäuren zu den Alkoholen (aus $C_4H_6O_2$ entsteht $C_4H_5HS_2O_8$; aus $C_{14}H_{14}O_2$ entsteht $C_{14}H_{13}HS_2O_6$), und beiderlei

Säuren einbasisch sind und aus einer zweibasischen Säure und einer organischen Verbindung sich bilden. Die von Bertagnini entdeckten Verbindungen betrachtet er allgemein als die Alkalisalze solcher aldehyd-schwefliger Säuren.

Vermischte chemische Notizen;
von *J. Schlofsberger.*

1. Die Galle des Känguruh.

Durch die Güte des Herrn Medicinalrath Dr. Hering erhielt ich zwei Unzen frischer Galle eines weiblichen Känguruh (*Halmaturus*), welches in Stuttgart einer Indigestion erlegen war. Die Galle war durch Schleim dickflüssig, rothgelb, von eigenthümlichem Geruch, völlig neutral. Das Mikroskop liefs darin neben Epithelien einzelne rundliche Krystallconglomerate wahrnehmen von hoher Aehnlichkeit mit den bekannten Leucinkugeln aus dem Darminhalt, der Leber u. s. w.; dieselben waren stark gelb gefärbt, lösten sich in Ammoniak und in Salpetersäure, in letzterer mit dem Farbenspiel des Gallenpigments. Wegen ihrer geringen Menge mus ich unentschieden lassen, ob sie aus krystallisirtem Farbstoff oder aber aus einem anderen Körper (etwa Leucin) bestanden, der mit Pigment stark durchdrungen war. Die durch Alkoholzusatz vom Schleim befreite filtrirte Galle lieferte mit rother Salpetersäure die bekannte Reaction des Gallenfarbstoffs, mit Zucker und Vitriolöl die Purpurfärbung der Gallensäuren, beides in ausgezeichnetem Grade.

Die quantitative Analyse, in derselben Weise ausgeführt wie die Analysen der Python- und Silurusgallen (diese Annalen CH, 92), ergab in 100 Theilen :

Wasser	85,87
Feste Stoffe	14,13
	<hr/>
	100,00.

Schleim mit Farbstoff . . .	4,34
Cholesterin und Fett . . .	1,09
Gallensaure Salze . . .	7,59
Verlust und übrige Salze .	1,11
	<hr/>
	14,13.

Die gereinigten, bei 120° getrockneten gallensauren Salze, deren Basis jedenfalls ganz vorwiegend *Natron* war, lieferten beim Verpuffen mit einer Mischung von salpetersaurem und kohlen-saurem Baryt : 18,001 pC. SO^3BaO , was 2,47 pC. *Schwefel* entspricht. Demzufolge gehört die *Galle des Känguruh* zu den an *Taurocholsäure* ärmsten Gallen, die bis jetzt untersucht sind; nur die Galle des Schweins ist noch weit ärmer an Schwefel. Am nächsten stellt sich die Känguruhgalle der des Ochsen (mit 3,39 pC. S nach Bensch); bekanntlich ist das Känguruh ein Pflanzenfresser und wahrscheinlich wiederkäuend.

2. Das Fibroin der Spinnenfäden (Sericin).

Kürzlich ist von mir gezeigt worden, dass das Fibroin des Badeschwamms sich gegen Nickeloxydammoniak und Kupferoxydammoniak durchaus verschieden von der Seide verhält, indem es in diesen beiden Reagentien ganz unlöslich ist. Als dritte Substanz, welche den Namen Fibroin erhielt, wird in der chemischen Literatur das *Spinnengewebe*

aufgezählt. Versuche, die ich kürzlich anstellte, erweisen die allergrößte Uebereinstimmung des letzteren mit den Seidenfäden (oder wenigstens der Hauptsubstanz der letzteren); die Spinnfäden verschwinden sogar in den genannten ammoniakalischen Lösungsmitteln noch weit schneller, als die Seidenfäden, so rasch, daß es gewöhnlich unmöglich ist, ein vorhergehendes Aufquellen zu constatiren. Es vereinigt sich so das chemische Verhalten mit einer Reihe anatomischer Gründe, die Substanz der Seide (und anderer Raupenge-spinnte) mit der des Spinnengewebes für identisch anzusehen, und von der des Badeschwamms durchaus getrennt zu halten. Läßt man letzterer, die sich noch durch ihren Schwefel- und Jodgehalt auszeichnet, den Namen Fibroïn, so könnte der Materie der *Gespinnste der Arthropoden* die Bezeichnung *Sericin* ertheilt werden (von *Serica*, Seide, und *Sericterium*, dem anatomischen Ausdruck für die drüsigen Spinnapparate der Raupen und Arachniden).

3. Ueber die structurlose Holzfaser.

Baumwolle, welche ich in Kupferoxydammoniak gelöst hatte, wurde mit einer gesättigten Kochsalzlösung geschüttelt und mehrere Tage stehen gelassen; die Menge des so wieder Ausgeschiedenen war nahezu gleich der Quantität der angewendeten Baumwolle. Das Abgeschiedene, eine Art faserigen Gerinnsels, erwies sich unter dem Mikroskop als durchaus structurlos, wovon sich auch mein verehrter College H. von Mohl überzeugte. Es wurde auf einem mit Asbest verstopften Trichter mit Wasser und dazwischen mit verdünntem Salmiakgeist so lange gewaschen, bis das Ablaufwasser durchaus farblos war. Hierzu waren mehrere Wochen

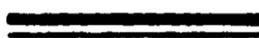
erforderlich, da die letzte Spur CuO sehr hartnäckig festgehalten wurde. Nach dem Trocknen war die Masse weiß ins Graue und wurde nun durch Jodtinctur *sogleich violett bis weinroth* gefärbt; ein Zusatz von einem Tropfen starker Schwefelsäure oder Chlorzink färbte alsbald prächtig blau.

Es schien mir von Interesse, durch den Versuch festzustellen, ob die amorphe Cellulose sich schneller umwandelt, den Reagentien weniger energisch widersteht, als die organisirte. Dazu wurde die zur Ueberführung in Zucker erforderliche Zeit geprüft. Gleiche Gewichtsmengen gereinigter normaler Baumwolle und der amorphen Holzfaser wurden mit gleichen Mengen derselben verdünnten Schwefelsäure in verschiedenen Schalen im Köchen erhalten; in der That färbten sich *bei der amorphen* Cellulose die Ränder der Flüssigkeit ansehnlich *früher* schwarz und die Zuckerreaction mit der Trommer'schen Probe trat wenigstens eine *halbe Stunde früher ein*, als bei der organisirten. Nachdem die amorphe Cellulose schon vollständig gelöst war, entdeckte das Mikroskop in den Proben mit der natürlichen Baumwolle noch überaus zahlreiche Faserfragmente.

4. Kleesäure aus Alkohol durch Platinchlorid.

Aus den äther-alkoholischen Waschflüssigkeiten von dem bei den Stickstoffbestimmungen erhaltenen Platinsalmiak, die seit mehreren Jahren in meinem Laboratorium gesammelt worden, wurden nach dem Versetzen mit Wasser und Ausfällen des überschüssigen Platins mit Schwefelwasserstoff beim Verdunsten schöne farblose Säulen erhalten. Dieselben lösten sich in Wasser, reagirten sehr stark sauer, verbrannten ohne Kohle zu geben, entwickelten mit concentrirter SO³

erwärmt CO^2 und CO , gaben endlich mit Kalksalzen einen in Essigsäure nicht, dagegen in Salzsäure löslichen Niederschlag — verhielten sich also als *Kleesäure*. Ohne Zweifel hatte der Alkohol bei dem mehrjährigen Stehen *durch PtCl^2 eine ähnliche Oxydation* erlitten, wie sie *Debus* bei der Behandlung mit Salpetersäure aufgeklärt hat. Da die saure Flüssigkeit nach Abscheidung der Krystalle und nach Sättigen mit Soda braune syrupartige Rückstände beim Verdunsten lieferte, sind vielleicht die anderen Producte der Oxydation des Alkohols durch NO^5 auch in unserem Falle erzeugt worden, worüber übrigens weitere Versuche entscheiden müssen.



Ueber die directe Bildung des Stickstoffsiliciums.

Das Silicium verhält sich zum Stickstoff wie das Bor und Titan; es nimmt bei sehr hoher Temperatur das Stickgas der Atmosphäre auf. Es geht dies aus folgendem Versuch hervor: Ein kleiner hessischer Tiegel wurde theilweise mit krystallisirtem Silicium gefüllt und verschlossen in einen zweiten weiteren gestellt; der Zwischenraum wurde, zur Absorption des Sauerstoffs der die Tiegelwände durchdringenden Ofenluft, mit frisch ausgeglühtem Kohlenpulver ausgefüllt. Der mit aufgekittetem Deckel verschlossene Tiegel wurde dann über eine Stunde lang dem heftigsten Coaksfeuer ausgesetzt.

Nach dem Erkalten fand sich das Silicium grolsentheils in eine lockere, bläuliche Masse verwandelt, bedeckt mit einer leicht ablösbaren, zusammenhängenden, faserigen, dem Bergkork ähnlichen Substanz. Letztere war weils, nur an der Oberfläche dunkel gefärbt. Unter dem Mikroskop er-

kannte man, daß diese Farbe von zahllosen, dunkel-tombackfarbenen Krystallen herrührte, aufsitzend auf Warzen einer weissen, fein krystallisirten Substanz. Woraus diese metallglänzenden Krystalle bestanden, war nicht zu ermitteln. Mit Kalihydrat geschmolzen entwickelte sowohl die korkartige als die bläuliche Masse eine Menge Ammoniak. Da letztere noch unverändertes Silicium enthielt, so wurde sie zur Entfernung des letzteren in trockenem Chlorgas erhitzt, denn die Erfahrung hatte gezeigt, daß selbst das aus dem Chlorid bereitete Stickstoffsilicium so wenig wie das Stickstoffbor bei starker Glühhitze durch Chlor zersetzt wird. Das so gereinigte Stickstoffsilicium entwickelte nun beim Schmelzen mit Kalihydrat eine noch grössere Menge Ammoniak, mit welchem Salmiak dargestellt und dieser sublimirt und in Platinsalmiak verwandelt werden konnte.

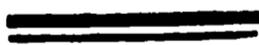
Als Stickstoffsilicium auf einem Porcellanschiffchen in einem böhmischen Glasrohr bis zum starken Glühen in Wasserdampf erhitzt wurde, zugeführt durch Kohlensäuregas, das durch ungefähr 90° heisses Wasser strich, bildete sich im kalten Ende des Rohrs eine grosse Menge krystallisirtes kohlen-saures Ammoniak. Die Zersetzung ging nur langsam, aber vollständig vor sich; die entstandene Kieselsäure war ganz amorph. Das aus dem Chlorid dargestellte Stickstoffsilicium zersetzt schon bei gewöhnlicher Temperatur allmähig das Wasser. Im feuchten Zustande fängt es bald an, stark nach Ammoniak zu riechen. Seine Aequivalentzusammensetzung steht noch nicht fest.

Als Krystalle von Silicium in *feuchtem* Chlorgas zum Glühen erhitzt wurden, verwandelten sie sich in durchsichtige, aber leicht zerreibliche Pseudomorphosen von Kieselsäure.

Man kann wohl annehmen, daß das Silicium, nächst dem Sauerstoff, das in der größten Gewichtsmenge vor-

dene und verbreitetste der Elemente ist. Da es im dichten krystallinischen Zustand bei der höchsten Weifsglühhitze selbst in Sauerstoffgas nicht oxydirbar ist, so ist es in der That auffallend, dafs es nicht im freien Zustande, nicht gediegen vorkommt. Auch zersetzt es nicht bei gewöhnlicher Glühhitze das Wasser. Es vereinigt sich aber, wie der obige Versuch zeigt, direct mit dem Stickstoff. Wollte man sich geologischen Phantasieen hingeben, so könnte man sich vorstellen, das Silicium sei in der Bildungsperiode unseres Planeten, wo sich die Elemente zu den Verbindungen vereinigten, die jetzt seine Rinde und Gebirgsmassen ausmachen, mit Stickstoff in Verbindung getreten, und das noch glühende Stickstoffsilicium habe sich, mit Wasser in Berührung kommend, in Kieselsäure und Ammoniak zersetzt. So sei ursprünglich das Ammoniak entstanden, durch welches bei dem ersten Auftreten der lebenden Natur der Stickstoff in die entstehenden organischen Verbindungen eingeführt worden ist.

D. u. W.



Ueber das sogenannte „thierische Amyloid“ (Substanz der corpuscula amylacea);

von Prof. Dr. C. Schmidt in Dorpat.

Die Amyloidkörper, über deren Formverhältnisse und Vorkommen die Arbeiten Virchow's bekanntlich interessante Aufschlüsse gegeben, sind ihrer chemischen Constitution nach auffallenderweise bisher ununtersucht geblieben. Die violett-rothe Färbung mit Jod und Schwefelsäure, total verschieden von der der Cellulose (Baumwolle u. s. w.) bei gleicher

Behandlung, oder gar des Jodstärkemehls, genügt allenfalls zu ihrer Unterscheidung von ähnlichen morphologischen Gebilden, kann aber für die definitive Feststellung ihrer Constitution als stickstofffreie, der Stärkmehlcellulosegruppe einzureihende Substanz nicht maßgebend sein. Die Entscheidung über letztere ist nur durch die Elementaranalyse, verbunden mit der diese Klasse der Kohlehydrate characterisirende Ueberführbarkeit in Glucose durch passende Behandlung mit verdünnten oder concentrirten Säuren, namentlich Schwefelsäure, zu liefern. Da diese morphologischen Elemente ihrer Kleinheit halber von der umgebenden Bindesubstanz und anderen histologisch geformten Albuminoiden nur höchst unvollständig mechanisch gesondert werden können, chemisch aber durch Behandlung mit Wasser, Alkohol und Aether nur von gelösten Albuminaten (Blutserum und Transsudaten), Fetten, Seifen, Leucin, Tyrosin, Inosit u. s. w. trennbar sind, so kann die Elementaranalyse für sich nur theilweisen Aufschluss geben. Die Albuminoide (Albumin, Fibrin, Casein, Collagen, Chondrogen, Epithelial- und Hornsubstanz) enthalten :

Kohle	50 bis 54	pC.
Wasserstoff	6,7 „ 7,3	„
Stickstoff	15 „ 18	„

Gummi, Stärkmehl und Cellulose = $C_{12}H_{10}O_{10}$ dagegen nur :

Kohle	44,4	pC.
Wasserstoff	6,1	„

Sinkt der Kohlegehalt eines durch Erschöpfen mit Wasser, Alkohol und Aether nach vorgängiger möglichst sorgfältiger mechanischer Isolirung gereinigten Gemenges von Amyloidkörpern mit Albuminoiden unter 50 pC., der Wasserstoff unter 6,7 pC., der Stickstoff unter 15 pC. herab, und liefert dasselbe gleichzeitig bei Behandlung mit Schwefelsäure entsprechende Mengen Glucose, so gehören sie der erwähnten

Kohlehydratgruppe, im entgegengesetzten Falle den Albuminoiden an. Enthielte im ersteren Falle z. B. ein solches amyloidreiches Gemenge 8 pC. Stickstoff und lieferte bei passender Einwirkung der Säure 50 pC. Zucker, so bestände es aus etwa gleichen Theilen Amyloidcellulose und Albuminoiden: die der Stickstoffdepression entsprechende Steigerung des daraus darstellbaren Glucosequantums ergäbe annähernd die Zusammensetzung dieses Gemenges. Enthält dasselbe aber zwischen 15 und 18 pC. Stickstoff und liefert mit Schwefelsäure keinen Zucker, so ist das sogenannte „thierische Amyloid“ entschieden den Albuminoiden anzureihen, und die Bezeichnung „Amyloid“ als chemisch unberechtigt und zu Verwechslung mit dem der Pflanzenphysiologen Anlaß gebend aufzugeben.

Nachstehende Versuche mit dem an Amyloidkörpern reichen Choroidalplexus des Gehirns einerseits, einer, der violettrothen Färbung mit Jod und Schwefelsäure nach daran gleich reichen, pathologisch degenerirten Milz andererseits, werden die Frage, für die vorliegenden Fälle wenigstens, entscheiden.

I. An Amyloidkörpern reiche Choroidalplexus des menschlichen Gehirns.

a) Mit Wasser, Alkohol und Aether erschöpft bleibt die Masse unverändert.

b) Mit verdünnter Schwefelsäure eine halbe Stunde im Sieden erhalten, mit kohlensaurem Baryt neutralisirt. Das Filtrat, durch Eindampfen concentrirt, reducirt weder alkalisches Kupferoxydtartrat, noch zeigt es mit Hefe die geringste Spur von Gährung.

c) Mit concentrirter Schwefelsäure kalt zusammengerieben, nach einer halben Stunde mit Wasser stark verdünnt, eine halbe Stunde im Sieden erhalten, mit kohlensaurem

Baryt neutralisirt. Das durch Eindampfen concentrirte Filtrat ergibt, wie b) geprüft, keine Spur von Glucose.

d) 0,0136 Grm. bei 120° trockener Substanz mit überschüssigem Kalium geschmolzen, mit Wasser, Eisenoxyduloxysalz und Chlorwasserstoffsäure in bekannter Weise behandelt, und

d') dieselbe Menge bei 120° trockener intermusculärer Bindesubstanz zur Parallele in gleicher Weise behandelt, zeigen, mit Wasser gleich stark verdünnt, wohl umgeschüttelt, die gleiche Farbenintensität von suspendirtem Berlinerblau.

II. *An Amyloidsubstanz reiche, pathologisch degenerirte menschliche Milz.*

a) 30 Grm. frischer Milzsubstanz mit Wasser zum dünnen Brei zerrieben wurden mit verdünnter Schwefelsäure eine halbe Stunde im Sieden erhalten, mit Kreide neutralisirt, Filtrat und Waschwasser bis zur Oeldicke verdampft, zur völligen Fällung des Gypses u. s. w. mit starkem Alkohol versetzt und die alkoholische Lösung verdunstet. Der in Wasser wieder aufgenommene Rückstand gab weder mit alkalischem Kupferoxydtartrat, noch mit Hefe Glucose zu erkennen.

b) 30 Grm. frischen Milzbreies mit dem doppelten Volum concentrirter Schwefelsäure zusammengerieben zerflossen zum öldicken hellbraunen Fluidum. Nach einer halben Stunde wurde dasselbe mit 1 Liter Wasser verdünnt, eine halbe Stunde im Sieden erhalten, mit Kreide neutralisirt und wie in a) weiter behandelt. Es wurde keine Spur Zucker erhalten.

c) 100 Grm. frischen Milzbreies wurden mit Alkohol und Aether erschöpft; es hinterblieben 15,584 Grm. bei 120° trockener unlöslicher Rückstand.

0,734 Grm. desselben eingeäschert hinterließen 0,0151 Grm. pyro- und metaphosphorsaure Salze = 2,057 pC.

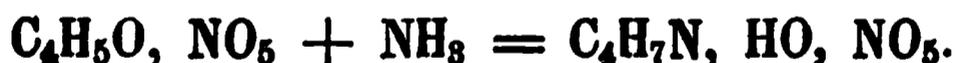
0,2933 Grm., entsprechend 0,2873 Grm. aschenfreier Substanz, mit Natronkalk geglüht gaben 0,7128 Grm. Platinsalmiak = 15,56 pC. Stickstoff.

Das sogenannte „thierische Amyloid“ ist demnach, wenigstens in den vorliegenden Fällen, kein der Cellulose anzureichendes stickstofffreies Kohlehydrat; sondern ein stickstoffreiches Albuminoid, und der Name zweckmäfsig mit einem unzweideutigeren zu vertauschen.

Dorpat, 15. April 1859.

**Ueber eine neue Bildungsweise der Alkoholbasen ;
von *E. Juncadella* *).**

Wird eine mit Ammoniakgas gesättigte alkoholische Lösung von salpetersaurem Aethyl in einer zugeschmolzenen Röhre während 15 bis 16 Stunden auf 100° erhitzt, so bildet sich viel Aethylamin. Das mit der so gebildeten Base dargestellte Platindoppelsalz ergab 9,6 pC. C, 3,2 H, 39,3 Pt; für C₄H₇N, HCl + PtCl₂ berechnen sich 9,6 pC. C, 3,2 H, 39,4 Pt. Das Aethylamin bildet sich hier entsprechend der Gleichung :



*) Aus Compt. rend. XLVIII, 343. Clermont (Compt. rend. XLVIII, 446) erinnert, daß er bereits früher (Ann. ch. phys. [3] XLIV, 335) die Bildung von Aethylamin bei dem Erhitzen von phosphorsaurem Aethyl mit alkoholischer Ammoniaklösung in zugeschmolzenen Röhren nachgewiesen hatte.

Wässeriges Ammoniak bei 100° , alkoholische Ammoniakflüssigkeit oder trockenes Ammoniakgas bei gewöhnlicher Temperatur wirken gleichfalls auf das salpetersaure Aethyl unter Bildung von Aethylamin ein, doch entsteht diese Base unter diesen Umständen nur in geringer Menge.

Salpetersaures Methyl wird bei dem Erhitzen seiner alkoholischen, mit Ammoniakgas gesättigten Lösung viel leichter zersetzt, als das salpetersaure Aethyl. Das mit dem dabei entstandenen Methylamin dargestellte Platindoppelsalz ergab 5,1 pC. C, 2,8 H, 41,5 Pt; für C_2H_5N , $HCl + PtCl_2$ berechnen sich 5,1 pC. C, 2,5 H, 41,7 Pt.

Juncadella hält die auf dieses Verhalten der Salpetersäure-Aether sich gründende Darstellung von Aethylamin oder Methylamin für vortheilhaft, und empfiehlt, salpetersaures Aethyl oder salpetersaures Methyl mit dem 2- bis 3fachen Gewicht gewöhnlichem Alkohol, welcher mit Ammoniakgas gesättigt ist, zu mischen, die Mischung in eine starke, davon nur zur Hälfte gefüllte Glasröhre einzuschmelzen, diese zwei Tage lang im Wasserbade zu erhitzen, dann den Inhalt der Röhre mit überschüssiger Kalilauge zu destilliren, die übergehenden alkalischen Dämpfe in vorgeschlagener verdünnter Salzsäure aufzufangen, die in der Vorlage enthaltene Flüssigkeit abzdampfen, den Rückstand mit gewöhnlichem Alkohol zu behandeln, die Lösung wieder abzdampfen, und diesen Rückstand mit dem 3fachen Volum wasserfreien Alkohols zu behandeln, wo eine fast reine Lösung des salzsauren Salzes der Alkoholbase erhalten wird.

**Ueber die Einwirkung der Jod-Aetherarten auf
Schwefelcyan-Verbindungen ;
nach Schlagdenhauffen *).**

Bei der Einwirkung von Jodäthyl, Jodmethyl oder Jodamyl auf die Schwefelcyanverbindungen der Alkali-, Erd- oder schweren Metalle in zugeschmolzenen Röhren und bei Temperaturen zwischen 100 und 160° wird Schwefelcyanäthyl oder der entsprechende Methyl- oder Amyläther gebildet. Nur das Schwefelcyanquecksilber scheint sich mit den Jod-Aetherarten nicht in so einfacher Weise umzusetzen, sondern zur Bildung neuer, noch genauer zu untersuchender Verbindungen Anlaß zu geben.

*) Im Ausz. aus Compt. rend. XLVIII, 331.

B e r i c h t i g u n g .

S. 136 dieses Heftes heißt es bei der Analyse des Calciumsalzes :

0,2363 des Salzes hinterließen nach dem Glühen mit Schwefelsäure 0,1260 schwefelsaures Calcium.

	Theorie	Versuch
Calciumprocente	17,17	17,27.

Statt dessen muß es heißen :

0,2463 des Salzes hinterließen nach dem Glühen mit Schwefelsäure 0,1260 schwefelsaures Calcium.

	Theorie	Versuch
Calciumprocente	15,26	15,05.

Ausgegeben den 18. Mai 1859.

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

CX. Bandes drittes Heft.

Ueber die Electrolyse höherer Verbindungsstufen; von *H. Buff*.

In früheren Arbeiten *) habe ich, wie ich glaube, überzeugend dargethan, daß die Volta'sche electricische Theorie den Schlüssel bietet zur Erklärung des Vorgangs der electricisch-chemischen Zersetzung. Nach dieser Theorie sind die Paarweise geordneten Bestandtheile einer chemischen Verbindung stets mit gleichen Proportionen entgegengesetzter Electricitäten beladen, und vermitteln gerade dadurch, indem sie während der Dauer der electricischen Zersetzung nach entgegengesetzten Richtungen getrieben werden, die Leitung der electricischen Fluida, in der Art, daß der Fortschritt einer Electricitätsmenge $2 E$ durch das Innere einer in der Zersetzung begriffenen Flüssigkeit bestimmt ist durch die Summe der Wege, die gleichzeitig von den getrennten Bestandtheilen einer verhältnismäßigen Menge des Electrolyts, d. h. von den Trägern der Electricitätsmengen $+ E$ und $- E$ zurückgelegt werden.

*) Diese Annalen XCIV, 1; CV, 145; CVI, 203.

Die einfachsten Beispiele zur Erläuterung dieses Vorgangs sind die Electrolysen : des Wassers, der Sulfüre, Chlorüre, Bromüre, Jodüre; im Allgemeinen solcher chemischer Verbindungen, in welchen 1 Aequivalent eines einfachen Stoffes mit 1 Aequivalent eines anderen einfachen Stoffes zusammengetreten ist *).

Aber auch das Verhalten zusammengesetzterer Verbindungen, wie der Cyanüre, oder wie der Verbindungen des Ammoniums mit Chlor u. s. w. versteht man ohne Schwierigkeit, sobald man die Voraussetzung gelten läßt, daß die Rolle eines einfachen Atoms auch von einer Atomgruppe übernommen werden könne, daß z. B. Chlorammonium durch den Strom in Cl und NH_4 gespalten werde, und daß dabei, so wie Cl den Träger von $-E$, die Gruppe NH_4 , als Ganzes genommen, den Träger von $+E$ bilde. Der Umstand, daß das Ammonium bei der Ausscheidung an der negativen Electrode sogleich in Ammoniak und Wasserstoff zerfällt, daß es überhaupt im freien Zustande noch nicht dargestellt werden konnte, ist meines Wissens nicht als Einwurf von Gewicht gegen jene Vorstellungsweise betrachtet worden.

Die Sauerstoffsalze hat man lange Zeit, auch in electrischer Beziehung, als Verbindungen der Säuren mit den salzfähigen Basen betrachtet. Diese Annahme führt jedoch zu mancherlei Verwickelungen und selbst Widersprüchen.

Das reine Wasser ist bekanntlich ein sehr schlechter Leiter. Durch Zusatz von Säuren, Alkalien und Salzen wird seine Leitfähigkeit meistens, häufig in hohem Grade vermehrt.

Hatte man Salzsäure oder ein lösliches Chlormetall zugesetzt, so wird durch den electrischen Strom am positiven Pole

*) Diese Annalen CVI, 204.

vorzugsweise Chlor, am negativen Pole Wasserstoff oder Metall ausgefällt. Die verbesserte Leitfähigkeit beruht also auf der leichteren Zersetzbarkeit der gelösten Chlorverbindung.

Diese Erklärungsweise verliert ihre Anwendbarkeit, wenn man dem Wasser eine Sauerstoffsäure, z. B. Schwefelsäure, zugesetzt hatte, denn in diesem Falle wird anscheinend nur Wasser zersetzt; und in der That hat man lange Zeit geglaubt, durch Säurezusatz werde die Leitfähigkeit, also die Zersetzbarkeit des Wassers vergrößert, ohne dass die Säure dabei einen activen Antheil nehme, d. h. der Grund dieses merkwürdigen Einflusses wurde einer unbekanntem Kraft zugeschrieben.

Wenn man jedoch die Electrolyse in einem U förmigen Rohr vornimmt, so bemerkt man bald, dass die Säure vom — Pole verschwindet und am + Pole sich anhäuft, ja selbst durch reines Wasser gegen diesen Pol vordringt. Diese Erscheinung lässt sich nicht mit einer Diffusionswirkung gewöhnlicher Art verwechseln, schon aus dem Grunde nicht, weil sie ganz von der Richtung des Stromes beherrscht wird.

Die Säure, im Wasser aufgelöst, wandert also mit dem Strome. Da dies nur im Zusammenhange mit einem Zersetzungsprocesse geschehen kann, so wurde man zu der Annahme gezwungen, die auch Faraday *), während einiger Zeit wenigstens, adoptirt hatte, dass durch die zersetzende Kraft der bewegten Electricität das Säurehydrat in Säure und Wasser, zugleich aber auch eine andere Parthie Wasser in Sauerstoff und Wasserstoff gespalten werde. Die so sehr gesteigerte Leitfähigkeit des Wassers blieb freilich nach wie vor im Dunkeln.

*) Pogg. Ann. XXXII, 449.

Ganz im Einklange mit dieser Vorstellungsweise, die man sich von der Electrolyse der Säuren gebildet hatte, mußte man aber auch ferner annehmen, daß in Salzlösungen die Zersetzung des Salzes in Säure und Basis von einer Zerlegung des Wassers in seine Bestandtheile begleitet sei. Im Sinne dieser Hypothese wandert z. B. bei der Electrolyse des schwefelsauren Kupfers SO_3 und O nach dem positiven Pole, CuO und H nach dem negativen Pole. Weil aber im Augenblicke der Ausscheidung an dem negativen Pole H und O des Kupferoxyds sich zu Wasser vereinigen, so erfolgt in der Regel nur ein Niederschlag von metallischem Kupfer.

Bei näherer Beleuchtung dieser Auffassungsweise gelangte man jedoch zu mehreren Fragen und Bedenken. Zuerst: wie kommt es, daß der electriche Strom proportionale Mengen von Salz und Wasser zersetzt, da doch im Vorgange der Electrolyse selbst keine innere Nothwendigkeit dazu geboten scheint; wie kommt es, daß gleiche Mischungsgewichte H und CuO neben einander herwandern, gleichwohl aber erst im Augenblicke der Ausscheidung an der Polfläche auf einander einwirken können? — Ferner, wenn man den Strom, der durch die Kupferlösung geht, zugleich durch geschmolzenes Chlorblei sendet, so ist, wie schon Daniell gezeigt hat, und ich wenigstens sehr annähernd bestätigt fand, das aus dem Bleisalze erhaltene Blei ein Aequivalent des aus der Kupferlösung abgesetzten Kupfers. Da nun in dieser Lösung (nach Annahme) zugleich ein Aequivalent Wasser zersetzt wurde, für dessen Electrolyse (in reinem Wasser) dieselbe Electricitätsmenge verbraucht wird, wie für die Electrolyse von einem Aequivalent Chlorblei oder einem Aequivalent Kupfervitriol, so folgt, daß durch die Lösung des Kupfervitriols noch einmal so viel Electricität gegangen sein muß, wie durch das geschmolzene Chlorblei. Wie kommt es nun, daß die leicht

zu prüfende und auch wiederholt geprüfte Wirkung nach Aufsen *) in dem flüssigen Stromleiter gleichwohl keine grössere Menge bewegter Electricität verräth, als in den festen Theilen des Schliessungsbogens? Wie kommt es endlich, muß man demnach fragen, daß dieselbe Stromkraft, welche in Chlorblei oder auch in Chlorkupfer nur 1 Aequivalent Salzmasse zersetzt, in der Auflösung des Kupfervitriols in Wasser ein Aequivalent dieses Salzes und zugleich ein Aequivalent Wasser zu zerlegen vermag **)?

Wenn eine Salzlösung in einem U förmigen Rohr zwischen zwei Schichten reinen Wassers eingeschlossen ist, in

*) Jahresbericht von Liebig und Kopp für 1856, S. 241.

***) Mehrere Chemiker, vielleicht durch das Gewicht dieser Gründe bewogen, gaben zu, daß in den Lösungen der schweren Metallsalze nur ein Aequivalent chemischer Masse durch den electricischen Strom zersetzt werde, daß folglich z. B. Kupfervitriol, in so weit dieses Salz dem directen Einflusse des Stromes unterliege, in Cu und SO₄ gespalten werde. Für die alkalischen und Erdsalze beharrten sie gleichwohl bei der früheren Auffassungsweise, einer Zerlegung in Säure und Salzbasis. Doch ist es leicht, zu zeigen, daß auch bei diesen alle vorher angedeuteten Bedenken in voller Kraft bleiben. Electrolysiert man z. B. schwefelsaures Kali in zweien durch eine poröse Wand getrennten Zellen, in der Art, daß als positive Electrode eine Kupferplatte, als negative Electrode ein Platindraht benutzt wird, dessen ganze freie Fläche unter eine graduirte Glocke geleitet ist; achtet man zugleich darauf, den Strom nicht so stark werden zu lassen, daß an der Kupferplatte sich Gas entwickeln kann, so wird man nach Beendigung des Versuchs finden, daß der Gewichtsverlust der Kupferplatte sehr nahe chemisch proportional ist dem unter der Glocke gesammelten Wasserstoff. Gießt man schliesslich die Flüssigkeiten beider Abtheilungen des Zersetzungsbehälters zusammen, so wird das in der einen erzeugte schwefelsaure Kupfer durch das in der andern gebildete Aetzkali vollständig niedergeschlagen und man erhält wieder eine neutrale Flüssigkeit. — Will man also nicht zugeben, daß das Kalisalz in K und SO₄ gespalten wurde, so bleibt nur die Annahme, daß die Bestandtheile von Salz und Wasser in gleichen Proportionen neben einander her wandern.

welche die Poldröhte tauchen, so erhält man an diesen anfangs nur Sauerstoff und Wasserstoff, indem die beiden Wasserschichten sich hier ähnlich verhalten, wie in dem vorhergehenden Beispiele das geschmolzene Chlorblei, d. h. im Sinne einer Zerlegung des Salzes in Säure und Basis müßte durch die Lösung desselben mehr Electricität gehen, als sich in den sie begrenzenden Wasserschichten wiederfindet. Die directe Betheiligung des Salzes an der Zersetzung und Leitung erkennt man daraus, daß Säure allmählig bis zum positiven Pole, die Basis, wenn sie im Wasser löslich ist, bis zum negativen Pole vordringt. Ist aber die Basis unlöslich im Wasser, wie Bittererde, Kupferoxyd u. s. w., so scheidet sie sich bekanntlich an der Grenze der Salzlösung ab, und dann würde, als Folge obiger Annahme, der sonderbare Umstand eintreten, daß nach dem positiven Pole 2 Aequivalente wägbarer Masse und Electricität neben einander ungestört hinwandern, während am negativen Pole nur ein Aequivalent ankommt.

Alle solche Schwierigkeiten und Widersprüche sind aber eingebildet, sie sind Ausflüsse einer unhaltbaren Theorie und verschwinden vollständig, wenn man, so wie es die Daniell'sche Hypothese verlangt, annimmt, daß die Sauerstoffsalze in der Art zerlegt werden, daß das Metall allein nach dem — Pole wandert, nach dem + Pole aber eine zusammengesetzte Atomgruppe, bestehend aus 1 Atom der trockenen Säure und 1 Atom Sauerstoff, daß ferner die Hydrate der Sauerstoffsäuren sich von den Salzen in electricischer Beziehung nur dadurch unterscheiden, daß das Metall durch eine proportionale Menge Wasserstoff vertreten ist. Unmöglich kann man als gültigen Einwurf gegen diese Vorstellungsweise betrachten, daß Verbindungen, wie z. B. SO_4 , im freien Zustande sich nicht erhalten lassen! Kennt man doch das hypothetische Metall-Ammonium auch nur in seinen Verbin-

dungen! auch sprach man von wasserfreier Salpetersäure, lange bevor man ein Mittel kannte, dieselbe darzustellen.

Zur Erklärung des electricischen Vorgangs ist es übrigens gar nicht nothwendig, Atomgruppen wie SO_4 den Rang besonderer Verbindungen beizulegen, nachdem es erwiesen ist, daß ihre Bestandtheile, nämlich trockene Säure und Sauerstoff, daß z. B. SO_3 und O als zusammengesetzter Träger derselben Electricitätsmenge, welche bei der Electrolyse des Wassers durch O, oder der Electrolyse der Salzsäure durch Cl fortgeführt wird, stets Schritt für Schritt neben einander herwandernd, nicht früher als an den Polen aus der gemeinschaftlichen Verbindung mit einer proportionalen Menge Wasserstoff oder Metall heraustreten können, daß folglich auch während der Wanderung keine Veranlassung zu einem Auseinanderfallen gegeben ist.

Diesem gleichmäßigen Fortschreiten der Bestandtheile, z. B. der Atomgruppe SO_4 , welches in allen Fällen, wo dieselbe sich mit der Substanz der negativen Electrode vereinigen kann, eine ausgemachte Thatsache ist *), wurde gleichwohl vor einiger Zeit von Magnus **) für den Fall widersprochen, daß die Salzlösung zwischen Platinelectroden zersetzt wurde. Er glaubte gefunden zu haben, daß die Säure langsamer fortschreite, als der Sauerstoff, und folgerte daraus die Unhaltbarkeit der Daniell'schen Hypothese, ohne gleichwohl zu berücksichtigen, daß er, um eine Schwierigkeit zu beseitigen, eine ganze Reihe anderer wieder als ungelöst zurückführte. Das von ihm beobachtete Zurückbleiben der Säure ist jedoch nur scheinbar, und erklärt sich, wie ich dargethan habe ***), gerade mit Hülfe der Daniell'schen

*) Vergl. S. 261, Anmerkung.

**) Pogg. Ann. CII, 9.

***) Diese Annalen CV, 171.

Hypothese in ganz ungerzwungener Weise. Gewiss hat Magnus seinen Einwurf seitdem zurückgenommen, wenn er es auch nicht ausdrücklich ausgesprochen hat; denn in einer neueren Arbeit *) erklärt er die Fortbewegung der Atomgruppe SO_4 unter dem Einflusse der Electrolyse ganz im Sinne der Theorie der Wasserstoffsäuren.

Man scheint somit jetzt allgemein einverstanden zu sein, daß die Function des Sauerstoffs im Wasser, oder des Chlors in den Chlorüren, beide als Leiter, oder beziehungsweise Träger des negativ-electrischen Fluidums, auch von zusammengesetzten Atomgruppen, von der Form wie SO_4 oder NO_6 u. s. w. übernommen werden kann.

Alle Electrolyte, welche in den vorstehenden Erörterungen in Betrachtung gezogen wurden, sind Verbindungen von 1 Aequivalent des einen mit 1 Aequivalent des andern Bestandtheils, von welchen allerdings wieder der eine oder der andere, oder auch beide zusammengesetzte Atomgruppen sein können, die aber dann doch nur die Rolle einfacher Atome vertreten.

Die höheren Verbindungsstufen betrachtete man früher als unzersetzbar durch den electricen Strom. Faraday **) bei der ersten Begründung des electrolytischen Gesetzes glaubte sogar, fast wie zum Wesen der Electrolyse gehörig, aussprechen zu sollen: daß unter Körpern aus denselben zwei Ionen zusammengesetzt, es nur einen Electrolyten gebe, so daß ihre höheren Verbindungsstufen wohl wieder Ionen, d. h. der Wanderung fähige Bestandtheile eines Electrolyten sein, aber nicht selbst der directen Zersetzung durch den Strom unterliegen könnten.

*) Pogg. Ann. CIV, 567.

**) Ebendaselbst XXXIII, 315 und 498.

Diese Vorstellungsweise, so ansprechend durch ihre Einfachheit, genügte in der That bis in die neueste Zeit zur Erklärung der Erscheinungen. An scheinbaren Ausnahmen von der Regel fehlte es zwar nicht, doch ließen sie sich ohne Schwierigkeit der Klasse der secundären chemischen Einwirkungen des Stromes einreihen.

Eine durch secundäre Einwirkungen nicht erklärbare Ausnahme glaubte Magnus in der electricischen Zersetzung der Jodsäure gefunden zu haben, deren wässerige Auflösung nach seiner Meinung durch den Strom direct in 1 Atom Jod und 5 Atome Sauerstoff zerlegt wird *). Jodsäure im Wasser gelöst muß man als Säurehydrat betrachten. Schon aus diesem Umstande sollte man erwarten, daß sie, ähnlich den anderen Säuren, in JO_6 und H gespalten werde. Diefs folgt aber auch ganz unzweideutig aus den Richtungen, nach welchen die Bestandtheile der wässerigen Jodsäure während der Electrolyse sich bewegen.

Wenn man Platinelectroden in eine Auflösung von Jodsäure eintaucht, kann es allerdings geschehen, daß an der negativen Electrode nur Jod ausgeschieden wird, während an der positiven Electrode 5 Proportionen Sauerstoff erscheinen. Diese Erfahrung giebt jedoch keinen Aufschluß über die Natur der Jodsäure als Electrolyt. Ganz deutlich spricht dagegen der folgende Versuch **).

In ein U förmiges Rohr wurde die Lösung der Jodsäure gebracht und darüber in den einen Schenkel reines Wasser, in welches dann der negative Pol als flache Spirale nur wenig eingetaucht wurde. Der positive Pol stand in dem andern Schenkel, in der Säure. Zersetzte sich die Jodsäure,

*) Pogg. Ann. CII, 39; CIV, 565.

***) Vergl. diese Annalen CV, 157.

so mußte Jod an der Grenze von Wasser und Säure entweder in Substanz auftreten, oder durch Sauerstoffaufnahme aus dem Wasser allmählig bis zur Polfläche vordringen. Aber keines von beiden geschah. Die Jodsäure wanderte vielmehr nach dem positiven Pole hin, denn wenn man dort die Polfläche von der Säure durch eine Wasserschicht trennte, so drang die Säure durch dieselbe bald bis zum Platin vor.

Hatte man das ganze Rohr bis zu den Polen hin mit Säure gefüllt, so wurde gleichwohl nur anfangs etwas Jod am negativen Pole abgesetzt. Die oberste Schicht war dadurch frei von Jodsäure geworden, und der Jodniederschlag vermehrte sich nicht weiter, selbst als der Versuch noch Tage lang fortgesetzt wurde. Durch Umkehrung der Pole, so daß an dem früheren — Pole jetzt Sauerstoff auftreten konnte, wurde das frei gewordene Jod rasch aufgelöst.

Die Jodsäure in Wasser aufgelöst unterscheidet sich also in keiner Weise von dem Verhalten anderer Säurehydrate, d. h. sie wird in H und JO_6 zerlegt, welches letztere als Träger der — E dient, während + E mit dem Wasserstoff wandert.

Die von Magnus beobachtete Jodabscheidung beruht auf der reducirenden Kraft des Wasserstoffs im Erzeugungszustande *). Chlorsäure wird unter ähnlichen Umständen

*) Magnus bestreitet dieses Vermögen des electrolytischen Wasserstoffs, d. h. des Wasserstoffs im Augenblicke seiner Ausscheidung, oder im Erzeugungszustande. Denn, sagt er, dem Wasserstoff werde dadurch eine Eigenschaft beigelegt, die nicht nachzuweisen sei (Pogg. Ann. CIV, 563). Vielleicht bezieht sich indess dieser Widerspruch mehr auf eine nicht genügende Sichtung der Begriffe: *primäre und secundäre Wirkung*, denn allerdings bekämpft Magnus jenes Verhalten des Wasserstoffs nicht unbedingt und in allen Fällen, sondern nur für solche Wasserstofftheilchen, die unmittelbar an der negativen Electrode aus dem Wasseratom, wovon sie früher einen Bestandtheil ausmachten, austreten. Da-

zuerst in unterchlorige Säure reducirt. Die Einwirkung schließt jedoch damit nicht ab, scheint vielmehr allmählig an Heftigkeit zu gewinnen; denn während anfangs die Reduction nur langsam vor sich geht, wird nach einiger Zeit, nachdem sich die Flüssigkeit gelb gefärbt hatte, fast aller Wasserstoff absorbirt. Endlich bemerkt man selbst den Geruch von freiem Chlor.

Gestützt auf alle im Vorhergehenden mitgetheilten Erfahrungen glaube ich als allgemein geltendes Gesetz aussprechen zu dürfen: *dass höhere Verbindungsstufen, in so weit sie als Atomgruppen, bekleidet mit der Eigenschaft einfacher Atome, Bestandtheile eines Electrolyten bilden, nicht zugleich selbst der directen Zersetzung durch den Strom unterworfen sein können.* In diesem Satze liegt aber keineswegs die Behauptung eingeschlossen, dass höhere Verbindungsstufen überhaupt nicht Electrolyte sein könnten. Es ist vielmehr meine Absicht, an einer Reihe von Beispielen in dem Folgenden darzuthun, dass diese Annahme gegenwärtig nicht mehr haltbar ist.

Kupferchlorür. Mehrere Physiker haben darauf aufmerksam gemacht, dass aus den Lösungen des Kupferchlorürs

gegen betrachtet er die Betheiligung des Wassers (als Lösungsmittel eines Salzes) an der Leitung der Electricität als unumgänglich nothwendig, und nimmt an, dass die Zersetzung von einer Electrode zur andern abwechselnd durch Salz- und Wassertheile fortschreite. Die negative Electrode steht aber nicht bloß mit Salztheilchen, sondern auch mit sehr vielen Wassertheilchen in Berührung. Diese, so scheint es wenigstens, werden hier so gut wie an entfernteren Stellen das Fortschreiten des Stromes verhältnißmäßig vermitteln müssen. Eine Ausscheidung von Wasserstoff an der Electrode wird also nicht ausbleiben können. Wenn dessenungeachtet in vielen Fällen nichts davon sichtbar wird, so bedarf dies einer Erklärung. So wird man selbst im Sinne der von Magnus adoptirten Anschauungsweise zu jener Eigenschaft des Wasserstoffs geleitet, welche ihm durch andere Beweise (vergl. diese Annalen CV, 154) nicht genügend festgestellt scheint.

durch den electricischen Strom auf 1 Atom Chlor 2 Atome Kupfer niedergeschlagen werden, während man durch denselben Strom aus Kupferchlorid auf dieselbe Menge Chlor nur halb so viel Kupfer erhalte. Das Kupferchlorür war zum Zweck dieser Versuche entweder in einem Ueberschusse von Salzsäure, oder in ätzendem Ammoniak aufgelöst. In beiden Fällen läßt sich der Verdacht nicht wegräumen, daß jenes Resultat der Electrolyse secundär sein konnte, das Kupferchlorür also nicht direct durch den Strom zersetzt wurde.

Indessen habe ich gefunden, daß auch geschmolzenes Kupferchlorür die Electricität ziemlich gut leitet und dabei zersetzt wird. Es ist also ohne Widerrede ein Electrolyt.

Das Kupfer wurde aus dieser flüssigen Masse in feinen glänzenden Blättchen abgeschieden, die sich rasch gegen den positiven Pol ausbreiteten und dadurch leicht zwischen beiden Polen eine metallische Verbindung herstellten. Die Bildung einer solchen Brücke liefs sich zwar durch häufige Bewegung des Drahts bei unausgesetzter Aufmerksamkeit auf die Stellung der Galvanometernadel sicher verhindern; aber nicht so die Ausbreitung des electrolytischen Kupfers, und ich fand dann kein Mittel, dasselbe ohne großen Verlust von dem Ueberreste des Chlorürs zu trennen. Die Natur der Electrolyse konnte gleichwohl aus dem Verhalten des positiven Poles beurtheilt werden. Es sind nämlich nur zweierlei Arten der Einwirkung des Stromes denkbar. Entweder wurde das Kupferchlorür in Kupfer, das nach dem negativen Pole, und Kupferchlorid, das nach dem positiven Pole wanderte, gespalten, oder es ging eine vollständige Zerlegung in Kupfer und Chlor vor sich. Wurde nun als positiver Pol ein Kupferdraht benutzt, so mußte im ersten Falle so viel Kupfer davon abgelöst werden, um das electrolytische Chlorid wieder in Chlorür umzuwandeln, im zweiten Falle aber noch einmal so viel.

Das Chlorür wurde in einem langen Glasrohr von 8 bis 9 Linien Weite geschmolzen und darin einige Zeit mit Kupfer digerirt, um etwa vorhandenes Chlorid vollständig zu entfernen. Ein kleiner Ueberrest des letzteren, wenn er geblieben sein sollte, konnte gleichwohl nicht viel schaden, indem eine Hülle weissen Chlorürs, womit sich der positive Pol unmittelbar nach dem Eintritt des Stromes überzog, den Angriff der übrigen Masse für die Folge sehr erschweren, wenn nicht ganz verhindern mußte. Beide eingetauchten Drähte gingen durch enge Glasröhren, die nur ein Stück der untersten Drahtenden frei ließen. Der zum negativen Pol bestimmte reichte bis zum Boden des Schmelzrohres, während der andere nur etwa 1 Zoll tief eingetaucht war. Der letztere wurde vor dem Beginn des Versuchs gewogen, und nach dem Schlusse desselben, nachdem man die Hülle feiner weisser Krystalle, womit er sich stets überzogen, trocken abgerieben hatte, sein Gewichtsverlust bestimmt.

Ungeachtet während der Dauer eines Versuches im Schließungsbogen immer eine Tangentenbussole eingeschaltet blieb, so wurde doch das Aequivalent der bewegten Electricität voltametrisch bestimmt, und zwar durch die Kupfermenge, welche sich aus einer Lösung von neutralem Kupfervitriol auf einer Platinplatte absetzte *).

Zwei Versuche wurden in dieser Weise ausgeführt. Der eine dauerte fünf Viertelstunden und es zeigte sich auf 0,155 Grm. voltametrisches Kupfer ein Gewichtsverlust von 0,312 Grm. des Kupferdrahts. Der andere bei viel größerer Stromstärke dauerte 1¹/₂ Stunden und lieferte 0,774 Grm.

*) Wenn der Strom im Vergleich zur Größe der Platinplatte nicht zu stark ist, hängt sich bekanntlich das Kupfer sehr fest an, und kann dann mit der Spritzflasche sehr leicht rein gewaschen werden. Schließlich wurde es unter der Luftpumpe getrocknet.

voltametrisches Kupfer; der gleichzeitige Gewichtsverlust des positiven Drahts und folglich der Kupferabsatz am negativen betrug 1,555 Grm. Aus beiden Versuchen ergibt sich also, dass das Kupferchlorür durch die Einwirkung von 1 Aequivalent Electricität in 2 Aequivalente Kupfer und 1 Aequivalent Chlor zerlegt wurde. Dieses nach den bisher am meisten verbreiteten Vorstellungen unerwartete Resultat machte mich begierig, das Verhalten des Quecksilberoxyduls kennen zu lernen.

Quecksilberoxydul. Die neutralen Quecksilberoxydulsalze, von welchen die meisten im Wasser nur wenig auflöslich sind, gestatten keine grosse Wahl. Ich versuchte zuerst das schwefelsaure Salz, welches Herr Dr. Engelbach die Gefälligkeit hatte, mir zu diesem Zweck chemisch rein und ganz oxydfrei darzustellen. Allein der Versuch scheiterte an der geringen Löslichkeit des Salzes, in Folge deren eine überwiegende Gasentwicklung am negativen Pole sich nicht ausschliessen liess. Durch überschüssige Säure konnte zwar die Löslichkeit vermehrt, jedoch der Gasstrom nicht vermindert werden.

Das salpetersaure Salz ist zwar hinlänglich auflöslich; leider aber oxydirt sich das daraus in reichlicher Menge niedergeschlagene Quecksilber ziemlich rasch auf Kosten der Säure des noch nicht zersetzten Salzes. Nach vielem vergeblichem Probiren erhielt ich endlich brauchbare Resultate mit anderthalb-basischem salpetersaurem Quecksilberoxydul, dessen Anwendung mir Professor Will empfohlen hat.

Eine concentrirte Lösung dieses Salzes wurde in ein weites Glasgefäß gebracht; in dieselbe tauchte als negativer Pol ein schmaler Platinstreifen, unter welchem zur Aufnahme des abtropfenden Quecksilbers ein Porcellanschälchen stand. Das so erhaltene und vom Platin getrennte flüssige Metall blieb in der Salzlösung unverändert und entwickelte keine

Spur von Gas. Am Platinstreif zeigten sich zwar einige Gasblasen, aber es war Wasserstoff. Um eine Vermischung der basischen Salzlösung mit freier Säure zu verhindern, stand der positive Pol in einem besonderen Glasrohr, das zwar von derselben Lösung enthielt, am eingetauchten Ende aber mit Blase umbunden war. Die Flüssigkeit in diesem Rohr enthielt nach Beendigung des Versuchs stets freie Säure und Quecksilberoxyd in Menge, während der außerhalb befindliche Theil der Lösung mit Aetzammoniak einen rein schwarzen Niederschlag gab.

Es wurden zwei Electrolysen ausgeführt. Die eine lieferte in 30 Minuten auf 0,699 Grm. voltametrisches Kupfer 4,311 Grm. Quecksilber, die andere in 90 Minuten auf 1,221 Kupfer 7,529 Quecksilber. Nimmt man das Verhältniß von 1 Atom Kupfer zu 2 Atomen Quecksilber, so hätten die ausgefallten Quecksilbermengen 4,408 Grm. und 7,702 Grm. betragen müssen. Der Unterschied ist sehr gering und ohnedies durch die oben erwähnte Entbindung von etwas Wasserstoffgas am negativen Pole zum größten Theile erklärt.

Quecksilberchlorid. Geschmolzener Sublimat war wegen seiner schlechten Leitfähigkeit, die diejenige des reinen Wassers nur wenig übertrifft, nicht brauchbar. Aus der heifs concentrirten wässerigen Lösung wurde auf 0,877 Grm. voltametrisches Kupfer 2,660 Grm. Quecksilber erhalten, in welchem 0,016 Grm. Calomel eingemengt war. Das Aequivalent von 0,877 Kupfer ist 2,766 Quecksilber. Der Versuch dauerte 1½ Stunden. Als — Pol diente ein Stift aus sehr dichter Gaskohle.

Die benutzte Lösung enthielt etwas Salzsäure. Eine von Säure ganz freie Lösung leitet anfangs nicht besser als geschmolzener Sublimat. Nach und nach nimmt aber die Leitfähigkeit zu, weil neben dem Chlorid auch Wasser zersetzt wird, dessen Wasserstoff sich aber nicht ausscheidet,

sondern eine proportionale Menge Quecksilber verdrängt und dadurch mehr und mehr Chlorwasserstoff in die Flüssigkeit bringt.

In der alkoholischen Lösung wird Salzsäure an dem positiven Pol durch die Einwirkung des Chlors auf den Alkohol erzeugt; ihr Einfluss wird aber viel später bemerkbar.

Eine Electrolyse dieser Lösung wurde 56 Stunden hindurch im Gange erhalten. Der Strom erreichte niemals eine große Stärke, wenn schon diese am Schlusse des Versuchs um das 10 fache des anfänglichen Werthes in die Höhe gegangen war.

Der Absatz an dem negativen Pole war anfangs ganz weiß, dem Ansehen nach nur Calomel, ohne eine Spur von metallischem Quecksilber. Bei zunehmender Stromstärke ging aber die Farbe in Grau über und zuletzt erschienen selbst kleine Quecksilberkügelchen.

Die ganze ausgefällte Masse wurde mit reiner Salpetersäure digerirt, bis der unlösliche Rückstand ganz weiß geworden war. Derselbe nach dem Auswaschen unter der Luftpumpe getrocknet wog 0,156 Grm., entsprechend 0,096 Quecksilberchlorid + 0,066 Quecksilber. Alle abgegossene Flüssigkeit wurde gesammelt und das Quecksilber durch Eisen daraus niedergeschlagen. Der Niederschlag mit Salzsäure, dann mit Wasser gewaschen, getrocknet, wog 0,276 Grm. Er verflüchtigte sich in der Hitze vollständig und war also reines Quecksilber. Es ist $0,066 + 0,276 = 0,342$.

Durch denselben Strom war aus neutralem salpetersaurem Silber zwischen Silberelectroden 0,356 Grm. Silber ausgeschieden worden, dessen Aequivalent in Quecksilber 0,330 beträgt.

Als man, um die Bildung von Salzsäure in der alkoholischen Lösung zu verhindern, als positive Electrode einen Silberdraht eintauchte, zeigte sich während 43 Stunden keine

Zunahme des Stromes und an der negativen Electrode wurde nicht eine Spur von metallischem Quecksilber erhalten. Der Silberdraht durch Ammoniak von anhängendem Chlorsilber befreit hatte nur 16 Milligramm seines Gewichtes verloren. Der voltametrische Silberniederschlag betrug 19 Milligramm.

Zinnchlorid. Die wasserfreie Verbindung ist ein absoluter Nichtleiter der Electricität. Wenn die Poldrähte einer Bunsen'schen Kette von 36 Paaren im Innern der Flüssigkeit einander so nahe gebracht wurden, wie nur immer möglich ohne sich zu berühren, so verrieth gleichwohl die Nadel eines empfindlichen Galvanometers selbst dann keinen Strom, als man die Temperatur bis zum Sieden des Wassers erhöhte. Auch dem Durchgange stark gespannter Electricität setzt das Zinnchlorid einen sehr bedeutenden Widerstand entgegen, und der endlich durchschlagende Funke scheint keine thermische Zersetzung zu bewirken.

Aus der Lösung des Zinnchlorids in Wasser werden nach Magnus *) auf 1 Atom Zinn 2 Atome Chlor durch den electricischen Strom ausgeschieden; aus der Lösung des Zinnchlorürs dagegen auf 1 Atom Zinn nur 1 Atom Chlor.

Aluminiumchlorid erhielt ich fast chemisch rein und wasserfrei durch die Gefälligkeit meines Collegen Will. In einem U förmigen Rohr geschmolzen zeigte es sich als sehr guter Leiter und wurde in Chlor und Aluminium zerlegt. Letzteres sammelte sich um den — Pol als ziemlich lockere, pulverige Masse. Erst durch Streichen oder Hämmern bekam es metallisches Ansehen. Obgleich reines Aluminium lief es an der Luft bald an und oxydirte sich im Wasser unter Wasserstoffentwicklung. Aus dieser zuletzt erwähnten Eigenthümlichkeit ist es leicht erklärlich, warum aus den in Wasser

*) Pogg. Ann. CII, 39.

gelösten Verbindungen des Aluminiums dasselbe nicht als Metall ausgeschieden werden kann.

Da das Aluminiumchlorid durch die directe Wirkung des electricen Stromes zersetzbar ist, so läßt sich nicht mehr in Abrede stellen, daß auch andere ähnlich zusammengesetzte Verbindungen, wie Eisenchlorid, Electrolyte sein können. Nach früheren Erfahrungen *) hielt ich mich zu der Annahme berechtigt, daß das in Wasser aufgelöste Eisenchlorid keine directe Zersetzung durch den Strom erfahre, weil für eine solche Zersetzungsweise kein unzweideutiger Beweis vorlag, alle bekannten Vorgänge aber sich ohne Schwierigkeit als Folgen secundärer Wirkungen betrachten ließen. Gegenwärtig trage ich kein Bedenken mehr, bei der electricen Zersetzung concentrirter Lösungen des Eisenchlorids die Bildung von Chlorür am negativen Pole wenigstens theilweise auf Rechnung directer Zersetzung zu bringen.

Antimonchlorür versuchte ich in einem U förmigen Rohr zu zersetzen, nachdem es durch Erwärmen ganz flüssig geworden war. Es leitete und am negativen Pole entstanden feine Fäden von Antimon. Wahrscheinlich war es nicht frei von Salzsäure, die bei mehrstündigem Erhitzen nach und nach abdestillirte. Denn der Strom von 16 Bunsen'schen Paaren verminderte sich zusehens und verschwand zuletzt fast vollständig. Wenn eine Auflösung von Antimonchlorür in Salzsäure durch eine Schicht reiner Salzsäure vom — Pol getrennt ist, so gelangt nichts desto weniger Antimon bis zu diesem Pole und scheidet sich daran ab. Umgekehrt verschwindet es aus der nächsten Umgebung des + Pols. Hiernach scheint Antimonchlorür einer directen Zersetzung durch den Strom fähig zu sein.

*) Diese Annalen XCIV, 22.

Phosphorsuperchlorid und *Phosphoroxychlorid*, selbst bei Erhitzung bis zum Sieden, zeigten sich unfähig, den Strom einer Kette von 16 Paaren zu leiten.

Arsenikchlorid, während zwei Tagen im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet und dann in einem geschlossenen Rohr der Einwirkung von 16 Bunsen'schen Paaren unterworfen, behauptete eine obwohl sehr geringe, doch bemerkbare Leitfähigkeit. Nach Verlauf von 204 Stunden hatte sich an der Spitze des als — Pol dienenden Platindrahts ein glänzender Arsenikspiegel abgesetzt. Die Gewichtszunahme des Drahts betrug gleichwohl nur 2,7 Milligramm. Aus salpetersaurer Silberlösung war in derselben Zeit und durch denselben Strom 13,6 Milligrm. Silber abgesetzt worden. Die diesem Silbergewichte chemisch proportionale Chlormenge beträgt 4,5 Milligrm. und ist im Arsenikchlorid mit 3,1 Arsenik verbunden. Am Wahrscheinlichsten erklärt sich diese Spur Arsenik aus einem Reste zurückgebliebenen Wassers. Ich halte das ganz wasserfreie Arsenikchlorid für einen Nichtleiter.

Molybdänsäure. — Die reine Säure im starren Zustande ist ein Nichtleiter; geschmolzen leitet sie sehr gut und wird unter Sauerstoffentwicklung zersetzt. Die Electrolyse wurde in einem U förmigen Rohr mit langen Schenkeln und zwischen Platindrähten vorgenommen. Um die Säure hinreichend dünnflüssig zu erhalten, mußte sie über Kohlenfeuer geschmolzen werden. Sublimation wurde durch Bedecken beider Oeffnungen des Rohrs fast vollständig verhindert. Nach einer Dauer von etwa fünf Viertelstunden wurde der Versuch unterbrochen, weil die geschmolzene Masse ihre anfängliche leichtflüssige Beschaffenheit verloren, und ungeachtet der Fortdauer des Stromes die Gasentwicklung fast ganz aufgehört hatte. — Der Rückstand nach dem Erkalten vom Glase getrennt hatte eine fast schwarze Farbe angenommen,

und zeigte sich von glänzenden Krystallen durchsetzt, die in einzelnen Drusenräumen in krystallinischen Blättchen hervortraten. Die so beschaffene Masse war schon bei gewöhnlicher Temperatur ein sehr guter Leiter. Da wo man die Poldrähle anlegte trat augenblicklich Entzündung ein und die verbrannten Stellen wurden blau. Professor Wöhler, der die Zusammensetzung dieser Masse untersucht hat, fand darin kein regulinisches Molybdän. Nachdem er die unzersetzt gebliebene Molybdänsäure durch Ammoniak entfernt hatte, blieben 3,577 Grm. eines in Ammoniak unlöslichen, grofskrystallinischen, schweren Krystallpulvers von fast vollkommener Kupferfarbe zurück. An der Luft beim Trocknen liefen die meisten Blättchen bläulich, stahlfarben an. 0,500 dieser Substanz mit Salpetersäure oxydirt gaben ihm 0,520 Molybdänsäure. Ihre Zusammensetzung stimmt hiernach am besten mit der Formel $\text{MoO}_2 + 2 \text{MoO}_3$; einer Verbindung, die bereits Berlin*) durch Erhitzung eines sauren molybdänsauren Ammoniaks im verschlossenen Tiegel erhalten hat. 0,500 hätten hiernach eigentlich 0,519 Molybdänsäure geben müssen. Wäre die Substanz blofs Molybdänoxid, so müfste 0,564 erhalten worden sein.

Hiernach war Molybdänsäure in Sauerstoff und Molybdänoxid zersetzt worden und letzteres hatte sich mit der überschüssigen Säure zu molybdänsaurem Molybdänoxid verbunden. Da diese Verbindung sich in Gestalt krystallinischer, die Electricität gut leitender Blättchen aus der übrigen Masse aussonderte, so mußte dadurch dem weiteren Fortgange der Zersetzung eine Grenze gesetzt werden.

Vanadinsäure ist, wie die Molybdänsäure, im starren Zustande ein Nichtleiter. In einem Platintiegel geschmolzen zersetzte sie sich beim Durchgange des Stromes unter starker

*) Jahresber. f. 1850, 308.

Gasentwicklung. Dabei nahm sie allmählig ohne veränderte Stärke der Gasflamme eine mehr teigartige als flüssige Beschaffenheit an. Diese Masse leitete jetzt, auch als sie wieder kalt und fest geworden war, ziemlich gut die Electricität. Unter der Einwirkung einer Kette von 16 Bunsen'schen Paaren erweichte sie in der Umgebung des Poldrahts und erhitze sich rasch bis zum Glühen. Eine geringe Gasentwicklung trat ein, obschon nach der Anzeige des Galvanometers bei weitem der größte Theil der circulirenden Electricität keine Zersetzung bewirkte.

Man muß hieraus schliessen, daß die noch nicht zersetzte Säure mit einer niederen Oxydationsstufe von geringerer Schmelzbarkeit vermenget war, und daß diese durch die ganze Masse verbreitet sowohl die teigige Beschaffenheit bewirkt, als auch vorzugsweise die Leitung des Stromes vermittelte.

Um den Ueberrest der Säure abzusondern kochte Wöhler die Masse mit caustischer Natronlauge, so lange sich etwas auflöste. Es blieb zuletzt ein aus glänzenden, dunkel stahlfarbenen Krystallen bestehendes schweres Pulver zurück. 0,566 Grm. dieser Substanz gaben durch Behandlung mit Salpetersäure 0,608 Vanadinsäure. Die diesem Verhältniß zunächst kommende Formel ist VO_2 . Eigentlich hätte hiernach 0,619 Vanadinsäure erhalten werden müssen. Die Differenz hat, wie Wöhler bei näherer Untersuchung der erhaltenen Vanadinsäure fand, darin ihren Grund, daß letztere noch eine kleine Menge Oxyd und Kieselerde enthielt.

In dieser krystallinischen Form ist dieses Oxyd bis jetzt nicht bekannt gewesen. Wollte man annehmen, dieser Körper sei der bei der Molybdänsäure erhaltenen Verbindung analog, nämlich $\text{VO}_2 + 2 \text{VO}_3$, so hätten aus 566 Theilen desselben 583 Vanadinsäure erhalten werden müssen.

Es ist also anzunehmen, dass Vanadinsäure gleich der Molybdänsäure durch den electricischen Strom in 1 Atom Oxyd auf 1 Atom Sauerstoff zerlegt wird.

Chromsäure. — Wasserfreie Chromsäure unter Abhaltung der atmosphärischen Luft geschmolzen, leitet und wird wahrscheinlich in Chromoxyd und Sauerstoff gespalten. Da aber die Zersetzung auch unter der bloßen Einwirkung der Hitze sehr rasche Fortschritte machte, so liefs sich die vom Strom allein abhängige Wirkung nicht mit Sicherheit nachweisen.

Saures chromsaures Kali. — Ueber das electricische Verhalten dieses Körpers ist meines Wissens nur eine einzige, übrigens nicht zu Ende geführte Untersuchung von Geuthner*) bekannt geworden. Eine neue, ausführliche Untersuchung schien mir daher nicht überflüssig zu sein. Da das zweite Säureatom in dem sauren chromsauren Kali bekanntlich als trockene Säure enthalten ist, da dieses Salz ziemlich leicht schmilzt und ungleich feuerbeständiger ist als die reine wasserfreie Chromsäure, so durfte man aus dem electrolytischen Verhalten des ersteren bestimmte und deutliche Aufschlüsse auch über das der letzteren erwarten.

Das saure chromsaure Kali, geschmolzen und nach dem Erkalten in Wasser aufgelöst, läfst stets einen kleinen Rückstand von Chromoxyd. Der hierdurch entstehende Verlust ist aber nicht beträchtlich. 25 Grm. des Salzes über der Gasflamme in einem Uförmig gebogenen Glasrohr und unter Abhaltung des Luftzugs geschmolzen, nach dem Erkalten im Rohr gewogen, wieder geschmolzen und 30 Minuten hindurch im flüssigen Zustande erhalten, verloren nur 5 Milligrm.

Eine eben so grofse Salzmenge in einem Uförmigen Rohr über derselben Gasflamme geschmolzen und während einer Stunde der Einwirkung des electricischen Stromes aus-

*) Diese Annalen XCIX, 331.

gesetzt, hatte durch fortgegangenen Sauerstoff einen Gewichtsverlust von 0,268 Grm. erlitten. Derselbe Strom durch das Voltameter geführt hatte darin 0,527 Kupfer niedergeschlagen, dessen Aequivalent in Sauerstoff nur 0,133 beträgt. Das Gewicht der wirklich entwichenen Sauerstoffmenge übersteigt diese Zahl um mehr als das Doppelte.

Ungeachtet diese starke Sauerstoffentwicklung fast ausschließlich an der positiven Electrode oder doch in ihrer nächsten Umgebung statt hatte, so konnte doch nur ein Theil davon primäre Wirkung des Stromes sein. Diefs leuchtete zunächst schon aus dem Umstande ein, daß das Verhältniß der Sauerstoffmenge bei verschiedenen Versuchen nicht ganz gleich blieb, insbesondere bei verstärkter Hitze zunahm.

Als nach Beendigung der Electrolyse die rückständige Masse näher untersucht wurde, zeigte sich die negative Electrode (ein schmaler Platinstreif) umhüllt mit einer zusammenhängenden, festen Kruste des grünen Chromoxyds. Viel schwerer schmelzbar als die übrige Masse, konnte sie, wie auch Geuther bemerkt hat, leicht herausgezogen oder jene davon abgegossen werden. Ihre Dicke vermehrte sich mit der Dauer und Stärke des Stromes, nicht ohne gleichzeitige Zunahme des Leitungswiderstandes, so daß, um die Stromstärke zu halten, die electriche Kette von Zeit zu Zeit vergrößert werden mußte. Die Chromoxydkruste nahm dadurch eine höhere Temperatur an, die sich in der nächsten Umgebung des negativen Pols zuweilen bis zum dunkelen Rothglühen steigerte. Wenn man den positiven Pol mit dem um den negativen abgelagerten Chromoxyd in unmittelbare Berührung brachte, wurde die berührte Stelle sogleich hellrothglühend und die Sauerstoffentwicklung hörte fast ganz auf, d. h. der größte Theil des Stromes circulirte jetzt durch eine Kette von festen Leitern.

Die um den negativen Pol abgelagerte feste Masse war nicht reines Chromoxyd, sondern ein Gemenge desselben mit neutralem chromsaurem Kali und Aetzkali; letzteres in solcher Menge, daß bei Behandlung des Absatzes mit wenig Wasser ein nicht unbeträchtlicher Theil des Chromoxyds aufgelöst wurde. Durch Uebergießen mit viel siedend heißem Wasser liefs sich das Chromoxyd leicht als ein grünes krystallinisches Pulver absondern. Dasselbe getrocknet und nach dem Glühen gewogen war immer nahezu in solchem Verhältnisse vorhanden, daß der Sauerstoff, den es zur Oxydirung in Chromsäure bedurft hätte, ein Aequivalent war des im Voltameter niedergeschlagenen Kupfers.

In der nächsten Umgebung der Chromoxydkruste fand man nach Beendigung der Electrolyse immer nur reines rothes chromsaures Kali, dagegen die im anderen Schenkel des Rohrs befindliche Masse hatte in Folge eingemengten Chromoxyds eine bräunliche Farbe angenommen. Dieses Chromoxyd konnte sich offenbar nicht vom negativen Pol aus so weit ausgebreitet haben; es konnte folglich auch nicht durch directe Wirkung des Stromes gebildet sein. Es ist vielmehr anzunehmen, daß durch Zersetzung des chromsauren Kali's am $+$ Pole neben Sauerstoff Chromsäure ausgeschieden wurde, die dann durch die Einwirkung der Hitze in Sauerstoff und Chromoxyd zerfiel.

Diese Annahme wurde dadurch bestätigt, daß die Sauerstoffentbindung am $+$ Pole sogleich sich verminderte, als man der geschmolzenen Masse auf dieser Seite etwas gelbes chromsaures Kali zusetzte und diesen Zusatz während des Ganges der Electrolyse von Zeit zu Zeit wiederholte. Das neutrale Salz schmolz sehr leicht mit dem sauren zusammen und hinderte die Zerstörung der durch den electricen Proceß frei gewordenen Chromsäure in dem Grade, daß der Sauerstoffverlust der electrolysirten Salzmasse die aus

dem gleichzeitigen Kupferniederschlage berechnete Sauerstoffmenge nur um $\frac{1}{5}$ überstieg.

Nachdem durch diese Voruntersuchung festgestellt war, dass der aus dem chromsauren Kali electrolytisch ausgeschiedene Sauerstoff durch den voltametrischen Kupferniederschlag gemessen werden kann, dass ferner alles durch die directe Wirkung des Stromes reducirte Chromoxyd sich um den — Pol ansammelt und dort als zusammenhängende Kruste festgehalten wird, während Chromoxyd, das sich ausserhalb dieser Kruste vorfindet, secundär gebildet ist und sogar ausser allem Zusammenhange mit der Stromwirkung steht; wurde schliesslich eine Electrolyse von reinem saurem chromsaurem Kali ausgeführt.

Das durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigte Salz wurde in einem Porcellantiegel geschmolzen, den man durch eine Scheidewand von weissem gebranntem Thon in zwei Abtheilungen gebracht hatte, die nur am Boden communicirten. Die Schmelztemperatur wurde während der ganzen Dauer des Versuchs, während 80 Minuten, möglichst gering gehalten, die Stromwirkung so weit möglich auf constante Stärke regulirt. Als — Pol diente ein schmales Platinblech, als + Pol eine flache Drahtspirale, welche nur einige Linien tief eintauchte. Die Menge des voltametrischen Kupfers betrug 1,525 Grm. Hiernach mussten am positiven Pole 0,386 Grm. Sauerstoff electrolytisch ausgeschieden worden sein. Dieser Sauerstoff war früher mit 1,241 Grm. Chromoxyd zu Chromsäure verbunden; eine eben so grosse Menge Chromoxyd musste sich folglich am negativen Pole wiederfinden.

Die flüssige Masse wurde nach Unterbrechung des Stromes ausgegossen, der negative Pol mit seiner Umhüllung, die jetzt ganz frei von anhängender Salzmasse war, aus dem Tiegel genommen und rasch gewogen. Das Gewicht der Chromoxydkruste nach Abzug des Platinblechs betrug 6,393

Grm. Nach dem Auslaugen mit viel heißem Wasser blieb ein Rückstand von 1,239 Chromoxyd.

Sämmtliche Auslauge- und Waschwasser zusammengewaschen, bis zum Volume von 135 CC. eingedampft und auf ihren Gehalt an freiem (d. h. nicht an Chromsäure gebundenem) Kali alkalimetrisch geprüft, enthielten nach zwei ganz übereinstimmenden Proben 0,296 Grm. Aetzkali.

Die alkalimetrische Prüfung liefs sich ziemlich sicher ausführen, indem ein Ueberschufs von 1 bis 2 Tropfen der Probesäure (1000 CC. = 49 CC. concentrirte Schwefelsäure) genügten, um die rein gelbe Farbe des neutralen chromsauren Kali's sehr merklich zu röthen.

Der ganze Ansatz des negativen Pols betrug 6,393. Hiervon abgezogen 1,239 Chromoxyd und 0,296 Aetzkali, blieb als Gewicht des eingemengten neutralen chromsauren Kali's 4,858 Grm.

Dieses neutrale Salz hatte sich aus saurem chromsaurem Kali gebildet, dem eine seinem Kaligehalte gleiche Gewichtsmenge Kali durch den electrolytischen Procefs zugetreten war, d. h. 1,171 Grm. Aetzkali. Aber auch die oben gefundenen 0,296 Grm. Aetzkali konnten nur durch die Electrolyse nach dem negativen Pole gelangt sein. Der ganze Betrag des electrolytischen Kali's war also 1,467 Grm. Dasselbe war, wie schon früher dargethan wurde, wie aber auch aus diesem Versuch selbst ganz unzweideutig hervorgeht, ursprünglich als Kalium aufgetreten, und letzteres konnte sich nur auf Unkosten von Chromsäure oxydirt haben, welche dadurch in Chromoxyd reducirt wurde. Die entsprechende Menge Chromoxyd ist 0,802 Grm. Diese Zahl von 1,241 abgezogen giebt 0,439 Grm., nämlich diejenige Menge Chromoxyd, welche durch electriche Zersetzung von Chromsäure entstanden war. Das Verhältnifs dieser Zahlen ist nicht nothwendig ein unveränderliches. Die Menge von

Chromsäure, welche durch die Hitze zerstört wird, kann nicht ohne Einfluss darauf bleiben.

Als Hauptergebnis dieses Versuchs ist zu betrachten der Nachweis, dass die zersetzende Kraft des Stromes sich auf die beiden Electrolyte der geschmolzenen Salzmasse, nämlich chromsaures Kali und Chromsäure, vertheilt, dass dadurch chromsaures Kali in CrO_4 und K, freie Chromsäure in O_3 und Cr_2O_3 zerlegt wurde, und dass die Summe dieser beiden Stromwirkungen genau gleich ist der Wirkung des chemischen Aequivalentes der in Thätigkeit gesetzten Electricität, gemessen z. B. durch den Kupferniederschlag.

Die hier vorliegenden Beispiele von Electrolysen höherer Verbindungsstufen würden mit den Mitteln eines erfahrenen Chemikers wahrscheinlich um eine ansehnliche Zahl vermehrt werden können; indessen auch diese wenigen schon lassen deutlich erkennen, dass die Eigenschaft eines Körpers, electricisch zerlegbar zu sein, eine Zusammensetzung desselben von 1 zu 1 Aequivalent seiner näheren Bestandtheile nicht als nothwendige Vorbedingung verlangt.

Aber widerspricht diese Erfahrung nicht geradezu einem Grundsatz des electrolytischen Gesetzes, dem Satze nämlich, dass der electricische Strom aus verschiedenen Electrolyten, durch welche er gleichzeitig wandert, chemisch proportionale Gewichtsmengen ihrer Bestandtheile absondert? Mit gleichem Rechte würde man vielleicht behaupten können, dass durch das Gesetz der multiplen Proportionen das der Aequivalente aufgehoben werde. Die neue Thatsache führt nur zu einer Erweiterung der früheren Auffassungsweise. Es ist die Einführung des Gesetzes der multiplen Proportionen in das electricische Gesetz, welches letztere in diesem Sinne erweitert etwa die folgende Ausdrucksweise gestattet.

Die näheren oder durch den electricischen Strom unmittelbar

trennbaren Bestandtheile eines Electrolyts sind je zu zwei oder binär gruppirt.

Das Gewichtsverhältnifs dieser beiden Bestandtheile ist das ihrer Atomgewichte, oder auch von Vielfachen ihrer Atome.

Wenn derselbe electriche Strom durch mehrere Electrolyte nach einander geleitet wird, so findet man, dafs die in diesen verschiedenen Flüssigkeiten gleichzeitig in gleicher Richtung nach den Electroden geführten Bestandtheile im Gewichtsverhältnisse ihrer Atome oder auch von Vielfachen ihrer Atome stehen.

In einem Punkte bleibt die frühere Anschauungsweise ganz unverändert : die aus verschiedenen Electrolyten an gleichgerichteten Electroden primär ausgefüllten Massen, wenn sie während des Ausscheidungsprocesses unter dem Einflusse desselben Stromes standen, waren die Träger gleicher Electricitätsmengen.

Derselbe Strom z. B., welcher aus Chloraluminium auf je 2 Atome Aluminium 3 Atome Chlor auszuschneiden vermag, wird aus Kupferchlorür 6 Aequivalente Kupfer, aus Kupfervitriol 3 Aequivalente Kupfer, aus Chromsäure 1 Aequivalent Chromoxyd ausscheiden müssen, d. h. die aus den betreffenden Electrolyten je an den negativen Electroden niedergeschlagenen Mengen von Aluminium, Kupfer u. s. w. verhalten sich wie die bezeichneten Vielfachen ihrer Atome. Diese in solchen Verhältnissen gleichzeitig aus den verschiedenen Flüssigkeiten ausgesonderten Massen waren gleichwohl während des Vorgangs der Zersetzung die Träger gleicher Electricitätsmengen.

Man nimmt an, dafs diejenigen chemischen Verbindungen, welche im flüssigen Zustande durch den Strom zersetzt werden können, Nichtleiter sind, so lange sie den festen Zustand beibehalten. Diese letztere Eigenschaft gilt indessen

nicht im strengen Sinne des Wortes *), jedenfalls fehlt es nicht an Ausnahmen von der Regel. So habe ich bemerkt, daß Kupferchlorür, saures chromsaures Kali, Bleioxyd, Bleichlorid schon bei gewöhnlicher Temperatur in geringem Grade leiten, daß ihr Leitungsvermögen durch Erwärmung bedeutend zunimmt, lange vor dem Eintritte ihrer Schmelzpunkte das des reinen Wassers überschreitet, und in der Nähe ihrer Schmelzpunkte, aber immer noch im festen Zustande, also bevor Zersetzung eintreten konnte, beträchtlich genug wird, um die Quantität der chemischen Wirkung des Stromes in meßbarem Grade herabdrücken zu müssen, wenn diese physikalische Leitung eben so in der flüssig gewordenen Masse fortdauern könnte. Wiederholte Electrolysen des chromsauren Kali's, wobei der Chromoxydabsatz am negativen Pole mit dem gleichzeitigen voltametrischen Kupferniederschlag verglichen wurde, so wie des Bleichlorids, rechtfertigten jedoch keineswegs diese Hypothese.

Bleichlorid wurde in einem kleinen Porcellantiegel geschmolzen, und ein Platindraht, der als negativer Pol dienen sollte und von welchem am unteren Ende nur ein kurzes Stück aus einem engen Glasrohr hervorragte, durch die flüssige Masse bis auf den Boden des Tiegels hinabgesenkt. Ein Stift aus Gaskohle, als positiver Pol, durchsetzte nur eben die Oberfläche der Flüssigkeit.

In diesem Zustande erstarrt und auf die gewöhnliche Temperatur abgekühlt leitete das Bleichlorid, unter dem Einfluß von 16 Bunsen'schen Paaren, eine Electricitätsmenge, durch welche aus salpetersaurem Silber in Zeit von 100 Stunden nicht mehr als 6 Milligramme Silber hätte niedergeschlagen werden können. Als dann die kleine Porcellanschale mit Quecksilber umgeben wurde, das man einige Zeit

*) Vgl. diese Annalen XCVI, 284.

auf einer seinem Siedepunkte nahen Temperatur erhielt, nahm die Leitfähigkeit des Chlorids in dem Grade zu, daß der correspondirende Silberniederschlag in 100 Stunden 10 Grm. betragen haben würde. Der Schmelzpunkt des Bleichlorids war unter diesen Umständen noch nicht erreicht, eben so wenig als die Grenze seiner Leitfähigkeit im festen Zustande.

Wenn man einen Platindraht, dessen unteres Ende mit einer Lage von erstarrtem Bleichlorid rings umgeben war, in die geschmolzene Masse zu einem Zeitpunkte eintauchte, da sie wieder zu erstarren begann, so verdickte sich begreiflich die den Draht umgebende Hülle. Wurde aber durch das Eintauchen desselben die electriche Kette geschlossen, so erhöhte sich in Folge des durch die feste Hülle dringenden Stromes die Temperatur, so daß die Hülle nach wenigen Augenblicken abschmolz.

Ungeachtet dieses so bedeutenden natürlichen Leitungsvermögens des Chlorblei's entsprach doch die Electrolyse durchaus nicht der Annahme einer Fortdauer desselben auch im flüssigen Zustande.

Allerdings zwar blieb die Menge des electrolytisch gewonnenen Blei's hinter dem gleichzeitigen voltametrischen Kupferniederschlage immer etwas zurück, und ein ähnliches Resultat zeigten auch die früheren von Faraday*) mitgetheilten Electrolysen. Allein diese kleinen Unterschiede erklären sich leicht durch andere Ursachen. Insbesondere wird ein nicht ganz unbedeutender Theil des Stromes direct durch die Masse des Glasrohrs geleitet, mit welchem der Platindraht umgeben werden mußte, um eine Bleiausscheidung an der Oberfläche der geschmolzenen Masse zu verhindern. Dieses Glas, selbst bei $\frac{1}{2}$ Linie Dicke, bildet bei der hohen Temperatur, die

*) Pogg. Ann. XXXIII, 485 u. 494.

man dem geschmolzenen Chlorblei geben mußte, damit das ausgeschiedene metallische Blei sich als Regulus am Boden des Tiegels sammeln konnte, keine genügend isolirende Scheidewand.

Wenn ein Stift aus Gaskohle durch ein Glasrohr in die geschmolzene Masse eindrang, so zeigte sich an solchen Stellen, wo sich Glas und Kohle berührten, nicht selten ein so starker Stromübergang, daß die betreffende Stelle des Glases, so wie die der im Innern anlehenden Kohle hellroth glühend wurde. Die heiße Glasmasse diente aber auch theilweise als Electrode, wie man daraus schliessen mußte, daß ihre Oberfläche nach Beendigung des Versuchs zuweilen ziemlich stark corrodirt war.

Bei einem Versuche stand ein Kohlenstift in einem Glasrohr, dessen unteres Ende zugeschmolzen war. Der Strom mußte also seinen Weg ausschließlich durch die Glaswand nehmen. Nach einer Stunde hatten sich im Kupfervoltmeter 49,5 Milligrm. Kupfer abgesetzt, entsprechend einem Bleiniederschlage von 161,6 Milligrm. An dem Glasrohr fand sich gleichwohl kein Blei; aber seine Außenfläche war sehr stark corrodirt und mit einer weissen Schicht bedeckt, aus der sich durch Schütteln mit Wasser weisse Flocken absonderten. Diese waren im Wasser unlöslich, lösten sich aber in Essigsäure und wurden daraus durch Ammoniak weifs, durch Schwefelammonium schwarz niedergeschlagen.

In der noch geschmolzenen Chloridmasse sah man gelbe Blättchen herumschwimmen, die sich anscheinend vom Glase abgesondert hatten. Einzelne gelbe Flecke von basischem Bleichlorid bemerkte man am Rande des Tiegels auch nach dem Erstarren. Offenbar hatte sich also am Glase Blei abgeschieden, das dann auf Kosten des Sauerstoffs der Luft und des Glases in Bleioxyd verwandelt worden war.

Alle diese Erfahrungen leiten zu dem Schlusse, daß auch solche zusammengesetzte Körper, welche die Fähigkeit be-

sitzen, im festen Zustande die Electricität zu leiten, dessenungeachtet, wenn sie flüssig geworden sind, nicht leiten können, ohne zersetzt zu werden.

Unter den höheren Oxydations- und Schwefelungsstufen der Metalle giebt es bekanntlich eine große Anzahl, welche, wie Braunstein, Eisenoxyd, Magneteisenstein, Schwefelkies, Bleiglanz, Zinnstein, Chromoxyd u. a. m. schon bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich gute Leiter sind. Bei allen diesen vermehrt sich die Leitfähigkeit, wenn sie erwärmt werden.

Manche unter ihnen leiten hinlänglich gut, um durch den Strom erwärmt zu werden und so wieder die Stromstärke zu steigern. Wenn man die beiden Pole einer starken Säule auf einer geebneten Fläche von Rotheisenstein nahe an einander setzt, so kommt die zwischen ihnen befindliche Strecke des Eisenoxyds nach wenigen Secunden zum Glühen. Durch langsames Fortrücken des einen Pols kann man dann hellleuchtende Linien auf die Oxydfläche ziehen, die das Eigenthümliche zeigen, dass sie, einmal hervorgebracht, später viel leichter und schneller wieder erhalten werden können. Der Grund liegt darin, dass die unter der Einwirkung des Stromes erglühenden Oxydtheile sich zu Eisenoxyduloxyd reduciren, dessen Leitfähigkeit diejenige des Oxyds weit übertrifft. Dieses Reductionsphänomen ist übrigens ein rein thermischer Effect, der Strom dient nur zur Erzeugung der nöthigen Temperaturhöhe.

Liefsen sich die Mittel ausfindig machen, solche bessere Leiter unter den höheren Verbindungsstufen im geschmolzenen Zustande in den Kreislauf des Stromes zu bringen, und zugleich die Stromwirkungen zu messen, so ist mit Wahrscheinlichkeit vorauszusehen, dass auch bei ihnen Leitung und Zersetzung gleichen Schritt halten würden.

Ueber eine neue Zersetzungsweise der Trinitrophenylsäure ;

von *Heinrich Hlasiwetz*.

Das Studium der Reductionsweisen organischer Nitroverbindungen hat sich bis jetzt vornehmlich auf die Einwirkung des Ammoniumsulfhydrats (Zinin), des essigsauren Eisens (Béchamp), des schwefligsauren Ammoniaks (Piria) und des Wasserstoffs (Geuther) beschränkt.

Ammoniumsulfhydrat, essigsaures Eisen und Wasserstoff haben den gleichen Erfolg; allgemein wird NO_2 zu NH_2 ; die Reductionsderivate, die man dadurch kennen gelernt hat, sind hauptsächlich Amidsäuren und Amide.

Etwas complicirter sind die Umwandlungen durch schwefligsaures Ammoniak, wobei Reduction und Substitution neben einander gehen. Nitrirte Kohlenwasserstoffe, die bis jetzt untersucht sind, werden zu (Ammoniaksalzen von) Säuren, und statt NO_2 der früheren Verbindung findet man $\text{NH}_2\text{S}_2\text{O}_6$ in der neuen.

Noch ganz unbekannt aber sind in diesem Betracht die Wirkungen des Cyans und seiner Verbindungen, die doch sonst auch kräftig reducirend sich gestalten.

Wie eine solche Wirkung bei organischen nitrirten Körpern verlaufen müßte, wäre gleichwohl bei der großen Beweglichkeit der Molecule der beiden Arten von Verbindungen, bei der Leichtigkeit, mit welcher namentlich der Stickstoff seine Rolle wechselt, a priori nicht leicht zu bestimmen. Um so versprechender erschien der Versuch, der hier allein entscheiden konnte, und in der That bin ich, indem ich einen solchen unternahm, zu einigen neuen Verbindungen gelangt,

die eigenthümlich genug in Constitution und Verhalten sind, um die Hoffnung zu hegen, daß diese Reaction, weiter ausgedehnt, noch mehr interessante Ergebnisse liefern werde.

Bei der Ausführung dieser Untersuchung hat sich Herr Ludwig Barth aufs thätigste betheilig, und ich drücke ihm hiermit meinen besten Dank aus.

Es wurde fürs erste eine hochnitrierte, leicht in größerer Menge bezuschaffende Verbindung gewählt, die Trinitrophenylsäure. Dadurch, daß diese mit Cyankalium in Wechselwirkung gebracht wurde, wurde das Kalisalz einer neuen Säure erhalten, welches als der Ausgangspunkt anderer Salze zunächst beschrieben sein möge.

Mischt man eine Lösung von Pikrinsäure mit einer von Cyankalium, beide concentrirt und heiß, so nimmt die Flüssigkeit sogleich eine intensiv blutrothe Farbe an und erfüllt sich mit feinen dunkeln Krystallen, die sie nach dem Auskühlen breiig erstarren machen. Nach mehrfachen Erfahrungen ist das beste Verhältniß der anzuwendenden Substanzen :

2 Theile Cyankalium (nach v. Liebig's Vorschrift bereitet) in 4 Theilen Wasser gelöst, und in die, auf etwa 60° erwärmte Flüssigkeit die heiße Lösung von 1 Theil Pikrinsäure in 9 Theilen Wasser unter stetem Umrühren einzutragen.

Die Masse riecht stark nach Ammoniak und Blausäure und wird beim Erkalten zu einem weichen Krystallbrei. Nach einigen Stunden wurde sie durch Linnen abgeseiht und dann zwischen Papier unter starkem Druck abgepresst. Die rothbraune bronzeartige rohe Krystallmasse wurde hierauf mit wenig Wasser zerrieben, in einer Schale erhitzt, auf ein Filter gebracht und mit kaltem Wasser nachgewaschen, hierauf neuerdings abgepresst, mit viel Wasser in einem Kolben siedend gelöst, durch ein warm gehaltenes Filter filtrirt und krystallisiren gelassen.

Das dunkelpurpurne Filtrat überzieht sich bald mit einer metallgrünen Haut und setzt kleine braunrothe schuppige Krystalle an, die das auffallende Licht grün reflectiren. Dieses *Kalisalz* besitzt folgende Eigenschaften. Es ist in kaltem Wasser wenig, in siedendem völlig löslich. Die Lösung zeigt eine reine Purpurfarbe und diese ist so sehr intensiv, dass einige Stäubchen, heiss gelöst, genügen, eine grosse Wassermenge noch schön roth zu färben. Verdünnter Alkohol löst es gleichfalls.

Auf Platin erhitzt verpufft es mit ziemlich starkem Knall, einer schwachen Feuererscheinung und einer grauen Wolke. Diese Zersetzung tritt bei etwa 215° C. ein. — In einer Röhre erhitzt wird der Knall sehr heftig. Auch concentrirte Schwefelsäure bringt es zum Verpuffen. — Die Lösung des Salzes wird gefällt von Silber-, Blei-, Quecksilber- und Barytsalzen. Keine Fällungen bringen hervor Kalk-, Strontian-, Zink-, Kupfersalze. Cyan lässt sich in der Lösung des Kalisalzes nicht auf gewöhnliche Art nachweisen.

Fügt man zu einer nur mässig concentrirten Lösung des Salzes eine concentrirte Lösung von kohlensaurem Kali, so fällt schnell ein braunrother krystallinisch-pulveriger Niederschlag heraus, der aber nach analytischen Versuchen nichts anderes ist, als dasselbe Kalisalz, welches durch diesen Zusatz einfach an Löslichkeit einzubüßen scheint. Wenn man das nach der oben gegebenen Vorschrift dargestellte rohe Kalisalz durch Auswaschen nicht schon gut gereinigt hat, so kann es kommen, dass es beim nachherigen Umkrystallisiren nur als braune krümliche, undeutlich krystallinische Masse mit grünem Glanz herausfällt.

In diesem Falle löst man diese neuerdings und versetzt die abgekühlte Lösung mit kohlensaurem Kali, sammelt den Niederschlag und wascht ihn mit kaltem Wasser. Siedend gelöst verwandelt er sich dann leicht in Krystalle.

Die Analysen sind mit bei 100° getrocknetem Salz von verschiedener Bereitung ausgeführt.

- I. 0,3045 Grm. Substanz gaben 0,355 CO₂ und 0,0432 HO.
 II. 0,3090 „ „ „ 0,358 „ „ 0,0400 „
 III. 0,3373 „ „ „ 69 CC. N bei 12° C. und 715^{mm} Bar. *).
 IV. 0,3525 Grm. Substanz gaben 70,7 CC. N bei 11° C. und 717,3^{mm} Bar.
 V. 0,3797 Grm. Substanz gaben 77 CC. N bei 12° C. und 716,2^{mm} Bar.
 VI. 0,2368 Grm. Substanz gaben 0,0693 KO, SO₃.
 VII. 0,3134 „ „ „ 0,090 „ „
 VIII. 0,300 „ „ „ 0,087 „ „
 IX. 0,320 „ „ „ 0,090 „ „
 X. 0,270 „ „ „ 0,077 „ „

In 100 Theilen :

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.	X.
C	31,79	31,59	—	—	—	—	—	—	—	—
H	1,57	1,42	—	—	—	—	—	—	—	—
N	—	—	22,81	22,52	22,68	—	—	—	—	—
KO	—	—	—	—	—	15,84	15,54	15,80	15,22	15,44

Hieraus berechnet sich :

	Theorie		Mittel der Versuche
C ₁₆	96	31,46	31,69
H ₄	4	1,31	1,49
N ₅	70	22,93	22,65
O ₁₁	88	28,83	—
KO	47,2	15,47	15,56
	<hr/>		
	305,2	100,00.	

Um wenigstens annähernd zu erfahren, wie viel Stickstoff in anderer, als in der Form von NO₄ in der Verbindung

*) Die Stickstoffbestimmungen sind mit Berücksichtigung der Erfahrungen Limpricht's (diese Annal. CVIII, 46) ausgeführt.

enthalten sei, wurde eine Bestimmung desselben durch Glühen mit Natronkalk gemacht. Man erhielt 14,8 pC. Stickstoff. Für 3 Aequivalente N ergibt die Rechnung 13,7 pC.

Natronsalz. — Es bildet sich bei der Einwirkung von Cyannatrium auf Pikrinsäure. Dieses Salz ist viel löslicher als das Kalisalz, die Ausbeute deshalb, und weil es wegen seiner geringen Krystallisationsfähigkeit schwer zu reinigen ist, gering. Es ist dunkelgrün mit Metallglanz, die Lösung roth.

Ammoniaksalz. — Eine concentrirte Lösung des Kalisalzes läßt auf Zusatz von Salmiaklösung bald metallglänzende dunkle Krystalle fallen, während sich die Flüssigkeit mit einer grünen Haut überzieht. Das Salz läßt sich leicht umkrystallisiren, und bildet namentlich aus nicht zu concentrirter Lösung sehr schöne kleine keilförmige Krystalle von braunrother Körper- und grüner Flächenfarbe. Es löst sich in kaltem Wasser sehr wenig, in siedendem völlig mit intensiver prächtiger Purpurfarbe. Auf Platin erhitzt blitzt es mit einer Feuererscheinung ab, wie Schiefspulver. Die Analyse ergab (bei 100° getrocknet) :

- I. 0,300 Grm. Substanz gaben 0,3725 Grm. CO₂ und 0,0845 Grm. HO.
- II. 0,300 Grm. Substanz gaben 0,367 Grm. CO₂ und 0,0635 Grm. HO.
- III. 0,253 Grm. Substanz gaben 0,3154 Grm. CO₂ und 0,0650 Grm. HO.
- IV. 0,276 Grm. Substanz gaben 71,5 CC. N bei 11° C. und 721,86^{mm} B.
- V. 0,326 Grm. Substanz gaben 82 CC. N bei 12° C. und 717,3^{mm} B.

Nach der Formel C₁₆H₄N₅O₁₁.NH₄O verhalten sich Rechnung und Versuch wie folgt :

	berechnet		I.	II.	III.	IV.	V.
C ₁₆	16	33,80	33,86	33,36	33,99	—	—
H ₈	8	2,82	3,12	2,35	2,85	—	—
N ₆	84	29,58	—	—	—	29,27	29,13
O ₁₂	96	33,80	—	—	—	—	—
	<hr/>	<hr/>					
	284	100,00.					

Die Stickstoffbestimmung mit Natronkalk gab 19,03 pC. Stickstoff. N₂ als 2 (NO₄) angenommen bleiben für N₄ berechnet 19,70 pC.

Barytsalz. — Die Lösung des reinen Kalisalzes giebt mit Chlorbaryum einen fast zinnoberrothen Niederschlag, der in kaltem Wasser wenig löslich ist, in heißem aber vollständig mit Purpurfarbe.

Getrocknet nimmt er einen prächtig lichtgrünen Metallglanz an, und erscheint beim Zerreiben, wobei er etwas electrisch wird, wieder roth. Er verpufft mit blendend grünem Licht.

Vermischt man concentrirte heiße Lösungen von Cyanbaryum und Pikrinsäure, so wird die Flüssigkeit eben so blutroth, wie bei Anwendung von Cyankalium. Alsbald scheidet sich ein dankler Niederschlag ab, der in kaltem Wasser wenig löslich ist. Er hat getrocknet eine schöne rothbraune Farbe, ist aber weder krystallinisch, noch in siedendem Wasser ganz löslich. Der aus der heißen Lösung herausgefallene Antheil ist ein purpurbraunes Pulver mit grünem Glanz, der ungelöste Theil braust mit Säuren auf, und enthält ohne Zweifel viel kohlen sauren Baryt.

Die analysirte Substanz war bei 100° getrocknet :

- I. 0,2985 Grm. Substanz gaben 0,3140 Grm. CO₂ und 0,042 Grm. HO.
- II. 0,2195 Grm. Substanz gaben 39 CC. N bei 8,5° C. und 726,38^{mm} B.

III. 0,3172 Grm. Substanz gaben 0,110 Grm. BaO, SO₃.

IV. 0,299 " " " 0,1052 " " "

	berechnet		I.	II.	III.	IV.
C ₁₆	96	28,69	28,69	—	—	—
H ₄	4	1,20	1,56	—	—	—
N ₅	70	20,92	—	20,41	—	—
O ₁₁	88	26,30	—	—	—	—
BaO	76,6	22,89	—	—	22,78	23,11
	<u>334,6</u>	<u>100,00.</u>				

Die Stickstoffbestimmung mit Natronkalk gab 12,87 pC. Stickstoff. Für N₃ berechnen sich 12,55 pC. Stickstoff.

Kalksalz. — Eine heisse gesättigte Lösung des Ammoniaksalzes mit einer Chlorcalciumlösung versetzt giebt keinen Niederschlag, sondern läßt nach etwa 24 stündigem Stehen außerordentlich schöne grüne metallglänzende Nadeln des Kalksalzes anschiefen, die oft eine Länge von einem halben Zoll erreichen. Sie halten bei 100° noch 3 Aequivalente Wasser zurück.

I. 0,274 Grm. Substanz gaben 0,306 Grm. CO₂ und 0,065 Grm. HO.

II. 0,2467 Grm. Substanz gaben 48 CC. N bei 12° C. und 715,1^{mm} B.

III. 0,300 Grm. Substanz gaben 0,0655 Grm. CaO, SO₃.

IV. 0,308 " " " 0,0675 " " "

Diese Zahlen entsprechen der Formel C₁₆H₄N₅O₁₁ · CaO

+ 3 aq.

	berechnet		I.	II.	III.	IV.
C ₁₆	96	30,67	30,45	—	—	—
H ₇	7	2,23	2,63	—	—	—
N ₅	70	22,36	—	21,73	—	—
O ₁₄	112	35,80	—	—	—	—
CaO	28	8,94	—	—	8,99	9,02
	<u>313</u>	<u>100,00.</u>				

Bei 140° verloren 0,449 Grm. Substanz 0,0395 Wasser = 8,79 pC. Für 3 aq. berechnen sich 8,62 pC.

Das *Strontiansalz* wurde durch Zersetzung einer Kalisalzlösung mit salpetersaurem Strontian in der Form einer getrocknet pulverigen, grünlänzenden, undeutlich krystallinischen Ausscheidung erhalten. Es verpufft mit rother Flamme.

Silbersalz. — Der braune Niederschlag, welcher in einer Lösung des Kalisalzes durch salpetersaures Silberoxyd entsteht, trocknet nach dem Auswaschen zu einer dunkelgrünen metallglänzenden Masse ein, verpufft beim Erhitzen und löst sich in viel siedendem Wasser mit Purpurfarbe.

Bei 100° getrocknet gaben :

	0,2147	Grm. Substanz	0,2035	Grm. CO ₂ .	
	0,247	„ „	0,094	„ AgCl.	
	0,400	„ „	0,153	„ „	
		berechnet		gefunden	
C ₁₆	96	25,67	25,85	—	
H ₄	4	1,07	—	—	
N ₅	70	18,72	—	—	
O ₁₁	88	23,53	—	—	
AgO	116	31,01	30,77	30,93	
	<hr/>	<hr/>			
	374	100,00.			

Bleisalz. — Eine Lösung des Kalisalzes wird von einer Bleizuckerlösung ziemlich vollständig gefällt. Der Niederschlag, zunächst braunroth und sehr voluminös, wird nach kurzer Zeit dunkelviolettbraun und pulverig (a). Er löst sich in kochendem Wasser mit Purpurfarbe; die Lösung überzieht sich bald mit einer bronzefarbigem glänzenden Krystallhaut, und setzt Krystalle an, die unter dem Mikroskop betrachtet aus äußerst feinen Nadeln bestehen. Nach dem Trocknen sind sie von lichtbraunrothem Aeufseren mit grünlichem Schimmer. Auf Platin erhitzt verpuffen sie sehr lebhaft.

Als der rohe Bleizuckerniederschlag (a) mit Wasser angerührt und Schwefelwasserstoff hineingeleitet wurde, war er, obschon die Flüssigkeit mit dem Gase gesättigt war, nur theilweise zersetzt. Beim Auskochen der Masse mit Wasser lief eine gelbrothe Flüssigkeit ab, die nach dem Erkalten braune blätterige Krystallbüschel ansetzte, deren Analyse zeigte, dafs sie dieselbe Zusammensetzung haben, wie die von a. Sie glänzen stark, aber ohne grünen Schimmer, verhalten sich in der Hitze wie die vorigen; ihre Lösung ist dunkelgoldbraun.

0,311 Grm. Substanz *) (a) gaben 0,2904 Grm. CO₂ und 0,043 Grm. HO.

0,3554 Grm. Substanz (a) gaben 0,1424 Grm. PbO, SO₃.

0,300 Grm. Substanz (b) gaben 48,5 CC. N bei 10° C. und 721,8^{mm} B.

0,301 Grm. Substanz (b) gaben 0,122 Grm. PbO, SO₃.

	berechnet		(a)	(b)
C ₁₆	96	25,98	25,46	—
H ₄	4	1,08	1,53	—
N ₅	70	18,94	—	18,36
O ₁₁	88	23,83	—	—
PbO	111,5	30,17	29,80	29,83
	<u>369,5</u>	<u>100,00.</u>		

Es ergibt sich also aus den vorstehend beschriebenen Salzen für die darin enthaltene Säure die Formel C₁₆H₅N₅O₁₂. Vor Allem muß es auffallen, dafs dies die Formel der aus der Harnsäure abstammenden Purpursäure ist, und dafs die Salze dieser Zusammensetzung nach — denn die freie Purpursäure ist ja nicht bekannt — mit den purpursäuren Salzen isomer sind.

*) Bei 100° getrocknet.

Es ist nun höchst interessant, zu vergleichen, wie weit bei dieser Gleichheit der Mengen der constituirenden Bestandtheile auch die chemische und physikalische Aehnlichkeit geht.

1) Die Säure der untersuchten Salze, die ich Isopurpursäure nennen möchte, scheint eben so wenig zu isoliren zu sein, wie die Harnpurpursäure.

Versetzt man eine concentrirte Lösung des Kalisalzes z. B. mit Schwefelsäure, so tritt bald eine Zersetzung ein, die Flüssigkeit verwandelt ihre Farbe in Braungelb, es entwickelt sich ein stechender Geruch, der dann der Essigsäure (Cyansäure?) gleicht, zugleich aber nimmt man auch eine Spur Untersalpetersäure wahr, und es scheiden sich braune amorphe Flocken aus, wie sie als Zersetzungsproduct von Cyanverbindungen häufig auftreten.

Filtrirt man ab und dampft ein, befreit dann den Rückstand durch Alkohol von schwefelsaurem Kali und verdunstet die alkoholische Lösung, so scheidet sich aus dieser eine gewisse Menge eines bräunlichen oder orangefarbigem Absatzes ab, welcher nichts Krystallinisches zeigt. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit kann sehr concentrirt werden, ohne zu krystallisiren; endlich erhält man eine dickliche gelbbraune unkrystallinische Masse.

Der Versuch, aus einem der Salze durch andere Säuren, unorganische wie organische (Weinsäure, Oxalsäure) die Säure abzuscheiden, wurde vielfach wiederholt und modificirt, hatte aber immer eine weitergehende Zersetzung zur Folge. (Aus diesem Grunde läßt sich auch, so prächtig die Farbe der Lösungen dieser Salze ist, mit denselben nicht färben; ohne Beizen sind sie nicht schön und haltbar, und auf gebeizten Zeugen werden sie rasch zerstört.) Die Reaction ferner zwischen Metallsalzen und Schwefelwasserstoff

führt auch nicht zum Ziele, denn sie trennt das Metall nicht vollständig ab, wie bei dem Bleisalz gezeigt ist.

2) Die Säure scheint, wie die Harnpurpursäure es ist, zweibasisch zu sein. — Die letzte über dieses Verhältniß der Purpursäure veröffentlichte Arbeit von Beilstein macht es ersichtlich, wie schwierig es dort ist, zweibasische Salze darzustellen. Aehnlich verhält es sich auch hier.

Neutrale isopurpursäure Salze scheinen sich zu bilden :

a) Beim Zusammenbringen der Lösung des Kalisalzes mit Aetzkalilösung. Die Flüssigkeit nimmt sogleich eine prächtig dunkelviolette Farbe an, und es fällt ein eben solcher Niederschlag heraus, eine Reaction also, die wieder durchaus mit der des purpursäuren Kali's oder des Murexids correspondirt. Es gelang aber nicht, die Verbindung schnell genug abzuscheiden. Nach kurzer Zeit, sehr schnell beim Erwärmen, wird sie misfarbig, endlich braun. — Dampft man ab, so erhält man eine zerfließliche Salzmasse, die sich in Alkohol nicht löst. Auf Zusatz einer stärkeren Säure treten die in 1) beschriebenen Erscheinungen ein.

b) Ganz wie das Kalisalz verhält sich das Ammoniaksalz gegenüber den ätzenden Alkalien.

c) Beim Zusammenreiben des Barytsalzes mit Barytwasser, wobei es augenblicklich eben so schön dunkelviolett wird, wie das Kalisalz. Darauf folgt aber auch eben so rasch eine Misfarbe und weitere Zersetzung.

d) Beim Vermischen einer Lösung des Kalisalzes mit ammoniakalischer Silberlösung entsteht ein braunvioletter gelatinöser Niederschlag eines basischen Salzes, der leider der Reinigung große Schwierigkeiten bot. Ein sehr basisches Salz entsteht auf diese Weise auch aus Murexid (Beilstein).

3) Das Aussehen ziemlich aller untersuchten Salze ist dem der purpursäuren in hohem Grade ähnlich. In den Löslichkeitsverhältnissen derselben ist, so weit das ohne

quantitative Versuche zu beurtheilen möglich ist, kaum ein Unterschied merklich. Die Farbe der Lösungen ist von derselben Schönheit wie die der purpursäuren. Die Zersetzung in höherer Temperatur ist nur beim purpursäuren Silberoxyd angegeben, welches verpufft. Wahrscheinlich thun das andere Salze auch. Die isopurpursäuren Salze verpuffen alle. (Dieser Umstand macht bei den Analysen oft grosse Vorsicht nöthig.)

4) Ueber Krystallform und optisches Verhalten einiger isopurpursäurer Salze hatte mein verehrter Freund, Professor Grailich, die Gefälligkeit, mir folgendes mitzutheilen: „*Isopurpursäures Ammoniak* und *Murexid* verhalten sich krystallographisch und optisch ganz gleich. Bei dem purpursäuren Ammoniak sind die Krystalle gröfser und an den Enden mehr entwickelt. Es ist aber bei einem wie bei dem andern gewagt, von einem bestimmten Krystallsystem zu sprechen. Die Umrisse machen das rhombische System am wahrscheinlichsten; dann müssen aber noch die dünnsten Lamellen für gewöhnliches zerstreutes Tageslicht, wie man es bei Mikroskopen anwendet, absolut undurchsichtig sein, denn ich konnte weder bei dem purpursäuren noch dem isopurpursäuren Salz beim Drehen der Krystalle zwischen den gekreuzten Nicol's eine Farbenerscheinung wahrnehmen.

Es ist dies nicht unwahrscheinlich, weil der ausgezeichnete grüne Flächenschiller ein sicheres Merkmal optischer Metallicität ist. Die braune Körperfarbe im diffusen Licht macht eine merkbare Durchsichtigkeit nicht nothwendig.

Die *Kaliverbindung* scheint der Ammoniakverbindung isomorph zu sein; die Blättchen sind aber minder gut krystallisiert, ihre Umrisse selten zu haben, und was sie alle auszeichnet ist eine tiefe Streifung, welche wirklich frappant an Schmetterlingsflügelschuppen erinnert. Einige sehr feine Blättchen, die im auffallenden Licht hellbraun erscheinen,

danken bei näherer Untersuchung ihre helle Farbe dem Zusammenwirken der braunen Körperfarbe mit dem metallischen grünen Schiller. Die eigentliche Entscheidung über das Krystallsystem des Murexids sowohl wie der beiden isopurpursäuren Salze kann erst geführt werden, wenn entweder noch viel feinere Blättchen, oder viel gröfsere Krystalle hergestellt werden.

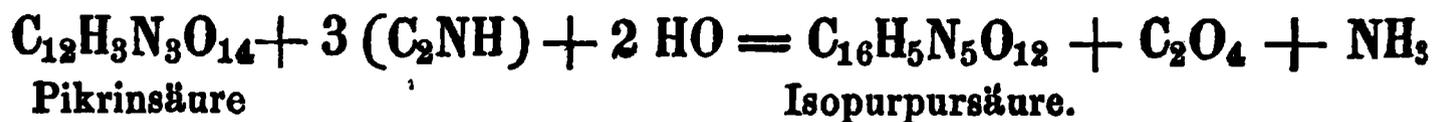
Der *isopurpursäure Kalk* gehört zum rhombischen System; ein rhombisches Prisma, dessen (wahrscheinlich makrodiagonale) Kanten durch breite Pinakoïdflächen abgestumpft erscheinen.

Die Enden der Krystalle sind niemals deutlich ausgebildet; gewöhnlich bricht das Prisma mit einer matten und splitterigen, rechtwinkelig aufgesetzten Endfläche ab, bei der man im Zweifel bleibt, ob sie wirklich Krystallfläche ist.

Doch zeigen sich Spuren von (wahrscheinlich Brachy-) Domen; ihnen entspricht auch die, an sehr kleinen Aggregaten häufig zu beobachtende Zwillingsbildung, in welcher zwei Prismen sich unter Winkeln von circa 60° kreuzen. Die Krystalle sind bis in die kleinsten Splitter fast absolut opak. Die Körperfarbe ist dunkelbraunroth mit einem Stich ins Violette; im reflectirten Licht zeigt sich metallischgrüner Schiller von fahlem Tone, ohne dafs eine bestimmte Orientirung der Polarisation derselben anzugeben wäre. Wird ein etwas breiteres und glänzendes Prisma aus einander gebrochen und werden die Bruchstücke rechtwinkelig gekreuzt neben einander gelegt, so zeigt die dichroskopische Loupe kaum eine Spur von Unterschied in den beiden Stücken; in beiden Fällen scheint das Licht, entsprechend den gewöhnlichen Reflexionsgesetzen, am intensivsten und gleich grün gefärbt für Schwingungen rechtwinkelig zur Reflexionsebene, sehr schwach und bräunlich gefärbt für Schwingungen in der Reflexionsebene. Doch mag die schuppige Oberfläche der

Krystallflächen wesentlich dazu beitragen, eine Abhängigkeit der Färbung des reflectirten Lichts von der Orientirung der reflectirenden Ebene zu verhüllen.“

Die Bildung der Isopurpursäure läßt sich einfach ausdrücken durch :



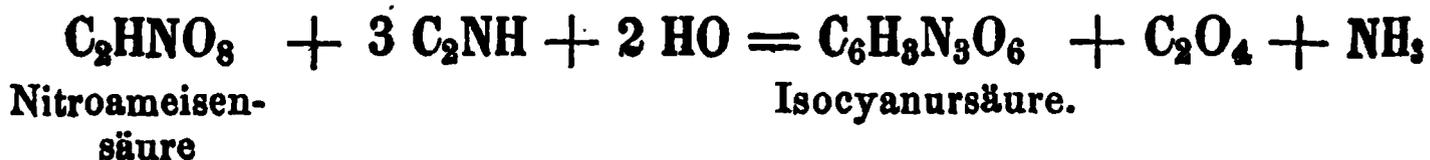
Freie Pikrinsäure wird übrigens weder in der Kälte noch in der Wärme von Blausäure verändert, wohl aber tritt die Reaction sogleich bei Gegenwart einer Basis ein.

Nicht so leicht wie über die Bildung scheint es, sich über die innere Zusammensetzung dieser Verbindungen Rechenschaft zu geben. Nach der Zersetzung zu schliessen, die dieselben mit Säuren erfahren, wobei jener stechende Geruch auftritt, der so sehr an Cyansäure erinnert, könnte man geneigt sein, Cyansäure in ihnen wirklich vorauszusetzen.

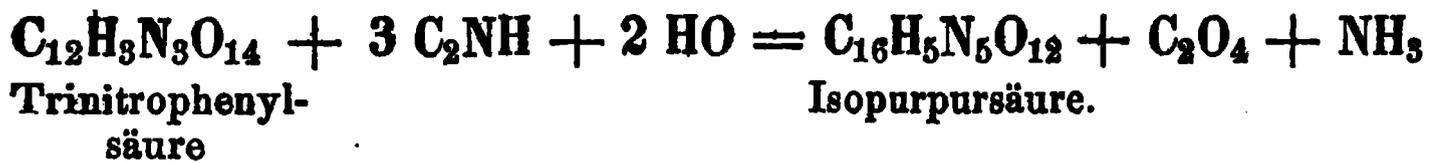
Unter dieser Annahme würde man eine Beziehung zur Isocyanursäure finden. Schischkoff betrachtet bekanntlich diese als eine, mit einem nitrosubstituirtten Nitril verbundene Cyansäure *). Man hätte dann :



und es ist denkbar, dafs, wäre eine nitrirte Ameisensäure bekannt, aus dieser unter ähnlichen Bedingungen Isocyanursäure entstehen könnte, wie aus nitrirter Phenylsäure Isopurpursäure.

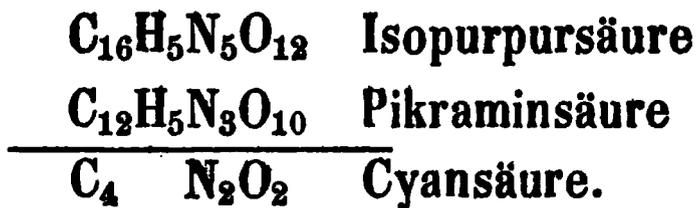


*) Diese Annalen CI, 213.

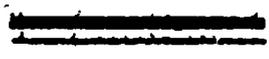


Andernteils liegt es nahe, einen Zusammenhang mit der Pikraminsäure zu suchen, die durch reducirende Agentien aus der Pikrinsäure entsteht.

In der That unterscheidet sich die Formel der Isopurpursäure von der der Pikraminsäure durch die Elemente der Cyansäure :



Pikraminsäure konnte jedoch trotz mehrerer Versuche unter den Zersetzungsproducten der Isopurpursäure nicht gefunden werden.



Ueber das sogenannte Cyanoform ;

von Dr. C. Nachbaur.

Eine dem Chloro-, Bromo- und Jodoform analoge Cyanverbindung C_2HCy_3 ist mit Sicherheit nicht bekannt. Doch vermuthete Bonnet*) eine solche in der Flüssigkeit, welche er durch Destillation von essigsaurem Kalk mit gleich viel Berlinerblau oder Cyanquecksilber erhielt, von der er angiebt, dass sie weder Aceton, noch Essigsäure, noch Blausäure enthalte, sondern bloß aus Cyanoform und Wasser bestehe, welches letztere durch Chlorcalcium abgetrennt werden könne.

*) Instit. 1837, 196, 47; Journ. f. pract. Chem. X, 207; Gmelin's Handb. IV, 509.

Das Cyanoforn beschreibt er als eine farblose, ziemlich flüchtige, nach Blausäure und Tabackrauch riechende, neutrale, nicht entflammbare, in Aether, Weingeist und Wasser lösliche Flüssigkeit.

Analysen liegen nicht vor.

Ein Körper dieser Art schien manches Interesse zu bieten und eines genauern Studiums werth zu sein.

Ich habe, durch Herrn Prof. Hlasiwetz dazu veranlaßt, die Reaction wiederholt, und nachdem sich bald gezeigt hatte, daß Bonnet's Angaben mehrfach irrig sind, die nachstehenden Versuche unter seiner freundlichen Leitung ausgeführt.

Das Gemenge von Cyanquecksilber und entwässertem essigsauerm Kalk wurde in kleinen Partien (etwa zu zwei Loth — grössere Mengen auf einmal angewendet geben eine kleinere Ausbeute und sind besonders ärmer an dem wichtigsten Product dieser Reaction) über der Weingeistlampe bei mässiger Hitze destillirt. Man erhält eine gelbliche, bald braun werdende, empyreumatisch und stark nach Blausäure riechende Flüssigkeit, es wird viel Quecksilber reducirt, gegen das Ende hin erscheinen Krystalle im Retortenhals, die sich wie Acetamid verhalten, und in der Retorte bleibt ein kohligter Rückstand.

Die Ausbeute ist gering.

Dieses Rohproduct ist ein ziemlich complicirtes Gemisch; es enthält Acetonitril, Aceton und Blausäure; das aber, was Bonnet für Cyanoforn hielt, ist eine eigenthümliche neue Basis, deren Beschreibung vornehmlich diese Zeilen gelten sollen und die man in folgender Weise gewinnt.

Es wird zunächst im Wasserbade rectificirt. Lange Zeit erhält sich hierbei der Siedepunkt der Flüssigkeit zwischen 77 und 80° C. und es geht etwa die Hälfte derselben vollkommen farblos über. Sie wird für sich aufgefangen. Weiterhin wird die Destillation langsam und man entfernt das Bad.

Von nun an prüft man von Zeit zu Zeit die fallenden Tropfen auf einem Uhrglase, indem man sie vorsichtig mit einem Tropfen gesättigter Oxalsäurelösung oder Schwefelsäurehydrat zusammenfließen läßt.

Wenn sie hierbei krystallinisch erstarren, so wechselt man die Vorlage neuerdings. Das nun Uebergehende enthält die flüchtige Basis, die für sich leider sehr unbeständig ist, aber doch einige Verbindungen giebt, die über ihre Natur ein Urtheil erlauben. Diese Partie hat folgende Eigenschaften.

Sie ist farblos, hat einen eigenthümlichen, unangenehmen, an Propylamin erinnernden Geruch und reagirt alkalisch. Mit der Zeit wird sie gelblich. Beim längeren Erhitzen für sich oder beim Kochen mit Wasser zersetzt sie sich unter Abgabe von Blausäure. Sie mischt sich mit Wasser, Alkohol und Aether.

Mit Platinchlorid entsteht ein spärlicher krystallinischer Niederschlag. Salpetersaures Silberoxyd giebt eine Fällung von Cyansilber, Eisenchlorid einen braunen Niederschlag, der, wenn die Verhältnisse passend getroffen, sich bläut, wenn die Flüssigkeit erhitzt wird. Eisenvitriol erzeugt einen gelbbraunen Niederschlag, der beim Kochen pulverig und lichtgrün wird; wird derselbe mit Cyankalium behandelt, so bringt Eisenchlorid im Filtrat die Reaction des Blutlaugensalzes hervor.

Mit Quecksilberoxyd erwärmt bildet sich Cyanquecksilber, es entwickelt sich vom Quecksilberoxyd aus ein Gas und neben einem ammoniakalischen nimmt man einen ätherähnlichen Geruch wahr. Die Reindarstellung dieser Basis für den Zweck der Analyse wurde vergeblich versucht. Ihre Salze allein können als Anhaltspunkte für ihre Zusammensetzung angeführt werden.

Oxalsaures Salz. — Bringt man mit der Vorsicht, einen Ueberschufs zu vermeiden, concentrirte Oxalsäurelösung mit

der Basis zusammen, so erstarrt sofort das Ganze zu einem Haufwerk blendendweißer nadelförmiger Kryställchen. Man drückt zwischen feiner Leinwand die Lauge ab, spült mit eiskaltem Wasser etwas nach, bringt sie sodann zwischen Papier und setzt sie in einer Presse einem solchen Druck aus, daß sie trocken und zerreiblich werden. Man muß sich mit dieser Reinigungsart begnügen, denn sie können aus warmem Wasser nicht ohne Zersetzung umkrystallisirt werden. Kocht man gar ihre Lösung, so entweicht viel Blausäure und es hinterbleibt eine Lösung von oxalsaurem Ammoniak.

Das Salz von mehreren Bereitungen unter der Luftpumpe getrocknet gab bei der Analyse :

I.	0,291	Grm. Substanz	gaben	0,491	CO ₂	und	0,2025	HO.
II.	0,2885	"	"	0,4923	"	"	0,194	"
III.	0,301	"	"	60	CC. N	bei	17°,5	C. und
				717,3 ^{mm}	B.			

Hieraus berechnet sich :

	berechnet		I.	II.	III.
C ₂₀	120	46,15	46,01	46,53	—
H ₂₀	20	7,69	7,73	7,47	—
N ₄	56	21,54	—	—	21,69
O ₈	64	24,62	—	—	—
	260	100,00.			

Es wurde auch der Cyangehalt des Salzes, so wie der an Oxalsäure direct bestimmt. Zur Fällung des ersteren wurde die Lösung des Salzes, schwach mit Salpetersäure angesäuert, längere Zeit mit Silbersolution digerirt. Die Oxalsäurebestimmung geschah mit einer ammoniakalischen Chlorcalciumlösung.

I.	0,286	Grm. Substanz	gaben	0,297	AgCy.
II.	0,5873	"	"	0,2244	CaO, CO ₂ .
III.	0,3056	"	"	0,118	"

Diesen Bestimmungen nach wird die Formel des Salzes zu :

	berechnet		I.	II.	III.
$C_{12}H_{18}N_2$	118	45,39	—	—	—
$C_4 N_2$	52	20,00	20,14	—	—
$C_4 H_2 O_8$	90	34,61	—	34,38	34,64
<hr/>					
$C_{20}H_{20}N_4O_8$	260	100,00.			

Schwefelsaures Salz. — Die Verbindung der Basis mit Schwefelsäure erfolgt unter denselben Bedingungen wie die mit Oxalsäure. Es entsteht sofort eine Krystallmasse, die man so behandelt wie die vorige. Zu bemerken ist nur, daß ein geringer Ueberschufs der Säure genügt, das Ganze wieder aufzulösen, weshalb man mit dem Zubringen derselben sehr vorsichtig sein muß, denn aus solcher Lösung ist das Salz nicht mehr zu erhalten.

Es ist auch in Wasser löslicher als das oxalsaure Salz. Beim Kochen zersetzt es sich wie dieses.

Die Analysen ergaben :

- I. 0,2894 Grm. Substanz gaben 0,384 CO_2 u. 0,1955 HO.
- II. 0,3175 „ „ „ 0,422 „ „ 0,2174 „
- III. 0,2598 „ „ „ nach der Methode von Pélilot 0,0535 N.
- IV. 0,2672 Grm. Substanz gaben nach der Methode von Dumas 51 CC. N bei 25° C. und 715^{mm} B.
- V. 0,2885 Grm. Substanz gaben nach der Methode von Dumas 57 CC. N bei 23° C. und 717^{mm} B.
- VI. 0,2498 Grm. Substanz gaben 0,228 BaO, SO_3 .
- VII. 0,3039 „ „ „ 0,2798 „

	berechnet		in 100 Theilen						
			I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
C_{16}	96	35,82	36,15	36,24	—	—	—	—	—
H_{20}	20	7,46	7,50	7,60	—	—	—	—	—
N_4	56	20,89	—	—	20,61	20,79	20,9	—	—
O_2	16	5,98	—	—	—	—	—	—	—
S_2O_6	80	29,85	—	—	—	—	—	31,57	31,62
	<hr/>	<hr/>							
	268	100,00.							

(Der Ueberschufs der Schwefelsäure rührt wohl davon her, dafs das Salz nicht umkrystallisirt werden konnte.)

Es ergab ferner die Bestimmung des Cyans :

0,4005 Grm. Substanz gaben 0,3913 AgCy.

	berechnet	gefunden
$C_{12}H_{18}N_2$	118	—
$C_4 N_2$	52	19,40
$H_2 O_8S_2$	98	—
<hr/>	<hr/>	
$C_{16}H_{20}N_4O_8S_2$	268.	

Mit Salzsäure und Salpetersäure wurden keine Salze erhalten, die für die Analyse brauchbar gewesen wären. Die mit diesen Säuren neutralisirte Basis liefert beim langsamen Verdunsten eine dickliche zerfließliche Masse. Auch Bernsteinsäure verhielt sich nicht wie die homologe Oxalsäure.

Verbindung mit Jodquecksilber. — Die Basis löst Quecksilberjodid bei gelindem Erwärmen in beträchtlicher Menge. Hierbei bildet sich, namentlich wenn man sie unverdünnt anwendet, mehr als eine Verbindung.

Das hauptsächlichste Product dieser Reaction erhält man rein, wenn man eine mäfsig concentrirte wässerige Lösung der Basis mit Jodquecksilber in der Wärme sättigt, die klare Flüssigkeit abgiesst und erkalten läßt. Es bilden sich bald Krystalle der Verbindung, die endlich die ganze Flüssigkeit

erstarren machen. Es sind silberglänzende Blätter von größter Schönheit, nur leider auch nicht sehr beständig. An der Luft liegend werden sie bald roth, Wärme ertragen sie gar nicht und selbst unter der Luftpumpe nehmen sie wenigstens eine gelbe Farbe an. In kaltem Wasser lösen sie sich sehr wenig. Die Analyse führte zu dem empirischen Ausdruck $C_{16}H_{18}N_4Hg_8J_4$.

- I. 0,9911 Grm. Substanz gaben 0,2347 CO_2 u. 0,095 HO.
 II. 0,6661 " " " 0,4127 HgS.
 III. 0,697 " " " 0,404 "
 VI. 0,6331 " " " mit Soda geglüht 0,3982 AgJ *).

	berechnet		in 100 Theilen			
			I.	II.	III.	IV.
C_{16}	96	6,49	6,45	—	—	—
H_{18}	18	1,22	1,07	—	—	—
N_4	56	3,78	—	—	—	—
Hg_8	800	54,13	—	53,41	53,65	—
J_4	508	34,37	—	—	—	33,98
	<u>1478</u>	<u>100,00.</u>				

Höchst wahrscheinlich ist in dieser Verbindung ein Theil des Quecksilbers an Cyan gebunden anzunehmen.

Die beschriebenen Eigenschaften und Verbindungen der Basis werden hinreichen, sie vorkommenden Falls wieder zu erkennen, oder sich ihrer zu erinnern, wenn die Synthese zu einem Körper von der Formel $C_{16}H_{18}N_4$ geführt haben wird. Bis dahin läßt sich über ihre Constitution nur vermuthungsweise etwas aussprechen. Dafs sie C_4 und N_2 als Cyan enthält, scheint aufser Zweifel. Nach Abzug dessen

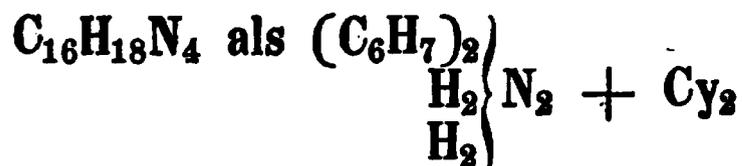
*) Mit Benutzung der Methode von Neubauer und Kerner; diese Annalen CI, 344.

bleibt $C_{12}H_{18}N_2$, das ist der Ausdruck für zwei Aequivalente Trimethylamin.

Vielleicht gehört der Körper in die Klasse der mit Cyan gepaarten Ammoniakderivate, davon ein Repräsentant Hofmann's Cyananilin ist, z. B. :



Ganz vollständig würde die Uebereinstimmung in der Constitution sein, wenn man



schreiben und dem Körper der Propylreihe zuzählen dürfte.

Man weiß, daß die Salze des Cyananilins die Zersetzbarkeit der beschriebenen theilen und größtentheils nicht umzukrystallisiren sind.

Leitet man in Trimethylamin Cyangas, so wird es schnell absorbirt, erwärmt sich und färbt sich dunkelbraun. Nach kurzer Zeit scheidet sich eine große Menge eines braunen paracyanähnlichen Niederschlages ab. Die Reaction konnte nur mit kleinen Mengen angestellt werden, und es wurde versucht, das ziemlich charakteristische Quecksilbersalz zu erhalten. Mit Wasser verdünnt, von dem braunen Körper abfiltrirt, löste die Flüssigkeit in der Wärme Jodquecksilber auf und gab eine Verbindung, welche dem freien Auge der beschriebenen sehr ähnlich schien, unter dem Mikroskop betrachtet jedoch zerschlitzte Formen zeigte, die sich von denen der anderen wesentlich unterschieden.

Es ist oben gesagt, daß die flüchtigere Parthie des Destillationsproductes von essigsaurem Kalk mit Cyanqueck-

silber Aceton und Acetonitril enthalte. Für die Gegenwart des letzteren lassen sich nur Reactionen anführen; es rein abzuscheiden ist nicht gelungen.

Das flüchtige Gemisch, ursprünglich farblos, bräunt sich nach kurzem Stehen und läßt einen braunen Absatz fallen. Es reagirt alkalisch. Mischt man es mit einer concentrirten Lösung von Oxalsäure und rectificirt, so erhält man ein nach Aceton und Blausäure riechendes, säuerliches Destillat. Das Acetonitril scheint dabei ganz zersetzt zu werden.

Stellt man das Destillat über kohlen-saures Kali und rectificirt wieder, so geht eine Flüssigkeit über von allen Eigenschaften des Acetons, die auch mit zweifach-schwefligsaurem Alkali die bekannte Doppelverbindung giebt.

Eine andere Parthie des ursprünglichen Gemisches wurde mit verdünnter Kalilösung gewaschen, um die Blausäure zu binden, und zeigte dann abgezogen und getrocknet sehr entschieden den eigenthümlichen Geruch des Acetonitrils, neben welchem der des Acetons sehr zurücktritt. Sie brannte mit der von Hofmann zuerst beobachteten charakteristischen Cyanflamme.

Die Siedepunkte des Acetonitrils und Acetons liegen einander zu nahe, als daß eine Trennung durch fractionirte Destillation möglich gewesen wäre. Als man in der Weise mit Schwefelsäure behandelte, wie Hofmann und Buckton verfahren, um das Acetonitril in Disulfometholsäure zu verwandeln, traten zwar die dieser Reaction entsprechenden Erscheinungen ein, allein das erhaltene Barytsalz schien seinem Gehalt an Basis zufolge nur methylschwefelsaurer Baryt zu sein.

Ueber die Einwirkung des Wasserstoffs unter verschiedenem Druck auf einige Metallösungen;
von *N. Beketoff* *).

Die Rolle eines Metalls, welche der Wasserstoff in seinen Verbindungen spielt, wird durch die physikalischen Eigenschaften desselben im freien Zustande so zu sagen maskirt, so dass sich für ihn in der Reihe, nach welcher die metallischen Elemente sich ersetzen, kein Platz bestimmen lässt; und die Entwicklung von Wasserstoff aus den Säuren durch Metalle hängt in der Art von dem Druck ab, dass sie ganz und gar aufhören kann, wenn dieser Druck eine gewisse Stärke erreicht hat, wie dies von Babinet dargethan worden ist **). Man könnte erwarten, dass auch umgekehrt der

*) Compt. rend. XLVIII, 442.

***) Babinet hatte (Ann. chim. phys. [2] XXXVII, 183) angegeben, aus verdünnter Schwefelsäure werde durch Zink kein Wasserstoff mehr entwickelt, wenn der Druck des Gases bei 10° 13, bei 25° 33 Atmosphären betrage. Faraday (New Quarterly Journal of Science, III, 474) hatte bereits bemerkt, dass unter diesen Umständen die chemische Einwirkung nicht aufhört, sondern nur verlangsamt wird. Dasselbe schien auch aus L. Gmelin's Versuchen (dessen Handb. d. Chemie, 4. Aufl., I, 126) hervorzugehen. In neuerer Zeit fand Lothar Meyer (Pogg. Ann. CIV, 189) bei Versuchen, wo, wie bei denen von Gmelin, Zink mit wässriger Säure in Glasröhren eingeschmolzen wurde, dass bei den verschiedensten Concentrationen der Schwefelsäure, auch bei Gegenwart grosser Mengen verschiedener schwefelsaurer Salze, und selbst bei Anwendung von Citronen- und Essigsäure der Druck des durch Zink ausgeschiedenen Wasserstoffgases weitaus die von Babinet angegebenen Grenzen überschritt. Den Grund dieser Abweichung sucht Meyer darin, dass Babinet kupferne, durch einen Hahn verschlossene Gefässe anwandte. Eine Grenze scheint auch ihm die Zersetzung allerdings zu finden; wenigstens reagierte auch nach

Wasserstoff in stark comprimirtem Zustand gewisse Metalle aus ihren Auflösungen in Säuren ausscheiden könne. Ich habe hierüber, in Dumas' Laboratorium und durch seinen Rath unterstützt, Versuche unternommen, deren Resultate ich hier mittheile.

Diese Versuche habe ich hauptsächlich mit Silbersalzen angestellt, namentlich da bereits einige Fälle bekannt sind, wo Silber aus seinen Salzen durch Wasserstoff reducirt wird. Man hatte beobachtet, daß salpetersaures Silber selbst durch reines Wasserstoffgas zersetzt wird, obgleich letzteres auf das schwefelsaure Salz desselben Metalls keine Einwirkung ausübt. Osann hat angegeben, daß der electrolytisch entwickelte Wasserstoff in gewissen Fällen selbst das schwefelsaure Silber reducirt, während der gewöhnliche Wasserstoff diese Eigenschaft nicht hat, und er hatte geschlossen, der Wasserstoff könne, wie der Sauerstoff, auch in einer activen Modification auftreten, welche er als Ozonwasserstoff bezeichnete.

Die Art, wie ich meine Versuche anstellte, ist sehr einfach. Man bringt in die verschiedenen Schenkel einer mehrmals umgebogenen Glasröhre die Metalllösung, die Säure und gereinigtes Zink, und schmilzt die Röhre dann zu. Man läßt durch leichtes Neigen der Röhre das gekörnte Zink in die Säure fallen, und beobachtet von Zeit zu Zeit, welche Wir-

monatelangem Liegen die Flüssigkeit bei überschüssigem Zink noch sehr stark sauer. Das Maximum des Druckes liefs sich, da die Enge der solchen Druck aushaltenden Röhren die Einführung eines Manometers nicht gestattete, nicht bestimmen. Der größte noch direct beobachtete Druck betrug 66 Atmosphären; bei diesem Versuch bestand die Säure aus 1 Vol. Schwefelsäurehydrat und 3 Vol. Wasser, und die Temperatur war 0°; sehr bald nach Beobachtung jenes Drucks wurde die Röhre zerschmettert.

D. R.

kungen eintreten. Bei einigen Versuchen durchstrich das entwickelte Wasserstoffgas, bevor es auf die Metalllösung einwirken konnte, eine Schichte desselben Salzes, die in einem zwischen der Säure und der Metalllösung angebrachten Schenkel befindlich war; doch habe ich niemals einen Unterschied wahrgenommen, mochte ich die Versuche in dieser oder in der anderen Art anstellen. Alle Versuche wurden bei Abschluss des Lichtes angestellt. Im Folgenden gebe ich die dabei erhaltenen Resultate.

Eine ammoniakalische Auflösung von Chlorsilber bräunt sich bei Einwirkung von comprimiertem Wasserstoffgas da, wo sie mit diesem in Berührung ist; dann pflanzt sich die Einwirkung durch die ganze Masse der Flüssigkeit fort, und nach einigen Tagen setzt sich an den Wandungen und am Boden der Röhre ein grauliches Pulver ab, welches bei der nach Eröffnung der Röhre vorgenommenen Untersuchung alle Kennzeichen des metallischen Silbers ergab. Ich habe nicht wahrgenommen, daß Wasserstoffgas auf dieselbe Lösung unter gewöhnlichem Druck eine reducirende Einwirkung ausübt.

Salpetersaures Silber gab unter denselben Umständen bald eine Abscheidung von weißem metallischem Silber in Form eines dünnen, aus krystallinischem Netzwerk bestehenden Häutchens. Die zuvor neutral gewesene Flüssigkeit war sauer geworden. Wasserstoffgas wirkt auch unter gewöhnlichem Druck mit der Länge der Zeit auf eine Lösung von salpetersaurem Silber ein.

Das schwefelsaure Silber gab mir die bemerkenswerthesten Resultate. Eine gesättigte Lösung dieses Salzes ergab mit comprimiertem Wasserstoffgas zusammengebracht auch nach Verlauf mehrerer Tage keine Spur von Reduction. Aber dieselbe Lösung, mit ihrem dreifachen Gewichte Wasser verdünnt, begann mit dem Wasserstoffgas zusammengebracht schon

nach mehreren Stunden sich zu zersetzen; an einigen Stellen hatte sich reducirtes Silber als metallischer Spiegel abgesetzt, während an anderen Stellen ein dunkelgraues Pulver sich abgeschieden hatte. Letzteres verlor bei gelindem Erwärmen seine dunkle Farbe und verwandelte sich unter Entwicklung eines Gases in metallisches Silber; bei der geringen Menge der Substanz liefs sich eine erschöpfendere Untersuchung derselben nicht vornehmen, aber die Umstände, unter welchen sie sich bildete, könnten vermuthen lassen, dafs sie eine Verbindung von Silber mit Wasserstoff sei; Silberoxyd konnte sie nicht sein, da die sie umgebende Flüssigkeit saure Reaction zeigte.

Essigsäures Silber wird durch Wasserstoff schon unter gewöhnlichem Druck zersetzt.

Mehrere Versuche mit salpetersaurem Quecksilberoxydul unter starkem Druck ergaben mir positive Resultate: kleine Kügelchen von Quecksilber zeigen sich an der Berührungsfläche und sammeln sich dann am Boden der Röhre zu gröfseren Kügelchen; die Flüssigkeit behielt ihre ursprüngliche Farbe und Durchsichtigkeit.

Aus allen diesen Thatsachen glaube ich folgende Schlussfolgerungen ziehen zu können:

1) Der gewöhnliche Wasserstoff kann, im gasförmigen Zustand oder in einer Flüssigkeit gelöst, einige Metalle aus ihren Lösungen in Säuren ausfällen.

2) Diese Wirkung des Wasserstoffs hängt ab von dem Druck, unter welchem das Gas sich befindet, und von der Verdünnung der Metalllösung; oder mit anderen Worten von der chemischen Masse des reducirenden Körpers, wie dies auch bei anderen Vorgängen der Art der Fall ist.

3) Es ist wahrscheinlich, dafs unter stärkerem Druck, als der bei meinen Versuchen angewendete war, andere

Metalle als Silber und Quecksilber durch Wasserstoff ausgefällt werden. Ich beabsichtige, dieses durch Versuche zu entscheiden, mit welchen ich jetzt beschäftigt bin.

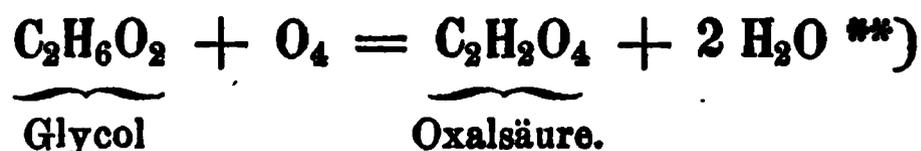
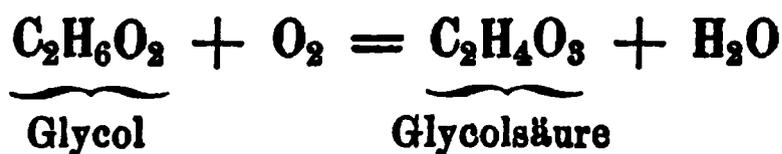
Ueber die Oxydation des Glycols und einige Salze der Glyoxylsäure;

von *Heinrich Debus*.

(Gelesen vor der Royal Society zu London).

—

Wurtz erhielt durch Oxydation des Glycols mit verdünnter Salpetersäure *) Glycolsäure und Oxalsäure :



Da die Bildung dieser Säuren aus Glycol der Entstehung der Essigsäure aus gewöhnlichem Alkohol analog ist, so kann man annehmen, daß die zweibasische Oxalsäure zum zweisäurigen Glycol in demselben Verhältniß steht, wie die fetten Säuren zu den ihnen entsprechenden Alkoholen. Ehe aber der Alkohol in Essigsäure übergeht, bildet sich als Zwischenglied Aldehyd. Es liefs sich die Bildung eines ähnlichen Körpers bei der langsamen Oxydation des Glycols erwarten. Das letztere könnte durch Verlust von 2 Atomen Wasserstoff ein Aldehyd von der Zusammensetzung der Essigsäure, und

*) Compt. rend. XLIV, 1806; diese Annalen CIII, 366.

***) C = 12, H = 1, O = 16.

durch Verlust von 4 Atomen Wasserstoff ein solches von der Formel $C_2H_2O_2$ geben. Das Glyoxal, welches durch Oxydation des gewöhnlichen Alkohols mit Salpetersäure entsteht, hat in der That diese Zusammensetzung und die charakteristischen Eigenschaften der als Aldehyde bezeichneten Körper. Durch Oxydation geht dasselbe in Oxalsäure über. Glycol, Glyoxal und Oxalsäure verhalten sich also in ähnlicher Weise zu einander, wie Alkohol, Aldehyd und Essigsäure.

$\underline{C_2H_6O}$	$\underline{C_2H_4O}$	$\underline{C_2H_4O_2}$
Alkohol	Aldehyd	Essigsäure
$\underline{C_2H_6O_2}$	$\underline{C_2H_2O_2}$	$\underline{C_2H_2O_4}$
Glycol	Glyoxal	Oxalsäure.

Glycol und Glyoxal sind ferner durch die Glycolsäure mit einander verwandt; diese entsteht aus dem ersteren durch Oxydation und aus dem letzteren durch Wasseraufnahme. Ich habe schon früher diese Verhältnisse ausführlich erörtert *).

In der Erwartung, unter den Oxydationsproducten des Glycols Glyoxal oder Glyoxylsäure aufzufinden, stellte ich die folgenden Versuche an.

Zur Darstellung des Glycols diente das von Atkinson entdeckte einfach-essigsäure Glycol. 150 Grm. desselben wurden in eine Retorte gegeben und die äquivalente Menge Kalihydrat zugesetzt. Das letztere löste sich leicht unter starker Wärmeentwicklung auf. Nachdem die Mischung einen Tag gestanden hatte, wurde sie mittelst des Oelbads bis 250° erhitzt. Das Glycol ging sehr langsam über und es dauerte 4 bis 5 Stunden, bis die Destillation vollendet war. Es scheint sich eine Verbindung zu bilden, die sich bei 250° langsam in Glycol und essigsäures Kali zersetzt.

*) Diese Annalen CII, 30; Phil. Mag. Jan. 1857.

Das Destillat wog 45 Grm., also noch nicht die Hälfte der berechneten Menge, und da es aufser Glycol noch Essigsäure enthielt, so mußte es noch einmal mit Kali destillirt und nachher rectificirt werden.

Die folgende Methode ist mühsamer, giebt aber eine grössere Ausbeute. Das mit seinem gleichen Volum Wasser gemischte essigsäure Glycol wurde in einer starken und wohlverkorkten Flasche 12 bis 16 Stunden der Temperatur des kochenden Wassers ausgesetzt. In Folge dieser Behandlung zersetzt sich der größte Theil in Essigsäure und Glycol. Der Inhalt der Flasche wurde nun destillirt und die unter 150° , von 150° bis 190° , und über 190° übergehenden Portionen besonders aufgefangen. Die zuerst übergegangene Menge wurde nicht weiter benutzt, da sie fast ganz aus Essigsäure und Wasser bestand. Die zweite unter 190° übergegangene Portion enthielt noch viel essigsäures Glycol; sie wurde noch einmal mit Wasser erhitzt und darauf destillirt. Zuerst entwich das Wasser und die Essigsäure, von 150° bis 190° nur wenig essigsäures Glycol, und über 190° ein zum größten Theil aus Glycol bestehendes Destillat, welches mit der bei der ersten Destillation erhaltenen, gleichartigen Flüssigkeit vereinigt wurde. Die so dargestellte Substanz hatte keinen constanten Siedepunkt, derselbe stieg von 190° bis 197° ; sie enthielt noch Essigsäure. Eine gewogene Menge derselben wurde daher mit Barytwasser 24 Stunden einer Temperatur von 100° ausgesetzt und der gebildete essigsäure Baryt bestimmt. In dieser Weise fand man nahe 15 pC. Essigsäure in derselben. Das Destillat wurde darauf mit einer zur Neutralisation der Essigsäure gerade hinreichenden Menge trockenen Kalihydrats versetzt und das Glycol bei 245° abdestillirt. Das letztere ging sehr schnell über und in der Retorte blieb ein fester, weißer, schwach alkalisch reagirender Rückstand. Das Destillat wurde noch

einmal rectificirt und die bei 196° übergehende Flüssigkeit, welche alle Eigenschaften des Glycols zeigte, besonders gesammelt.

18 Grm. derselben wurden in einem kleinen Glaszylinder mit dem vierfachen Volumen Wasser verdünnt. Unter diese Mischung liefs man mittelst einer ausgezogenen Trichterröhre 20 Grm. rothe rauchende Salpetersäure fliefsen, in der Weise, dafs Säure und Glycol zwei getrennte Schichten bildeten. Der Glaszylinder wurde in ein theilweise mit Wasser gefülltes Becherglas gestellt, und so vorgerichtet auf ein kleines Sandbad gebracht, das mit einer Gaslampe erhitzt werden konnte. Diese Einrichtung machte es möglich, während der Versuchsdauer die Temperatur der Flüssigkeiten constant bei 30° zu erhalten. Die Salpetersäure färbte sich blau, indem sie sich allmählig mit dem übergelagerten verdünnten Glycol mischte, es entstand eine schwache Gasentwicklung und nach 24 Stunden sammelte sich auf dem Boden des Gefäßes ein gelbliches Oel. Diefs war wahrscheinlich salpetrigsaures Glycol. Unter schwacher Gasentwicklung verschwand es wieder nach und nach. Nachdem die Säure und das Glycol sich vermischt und die Gasentwicklung aufgehört hatte, was nach ungefähr 4 oder 5 Tagen der Fall war, wurde die jetzt schwach gelblich gefärbte und stark saure Flüssigkeit auf dem Wasserbad in kleinen Portionen zur Syrupconsistenz abgedampft. Die vereinigten Rückstände löste man in Wasser auf und neutralisirte die stark saure Auflösung mit Kreide. Zur Fällung der Kalksalze wurde die Flüssigkeit mit etwas mehr als ihrem gleichen Volum Alkohol gemischt und der entstandene Niederschlag nach mehreren Stunden auf ein Filter von Leinwand gebracht und wohl ausgepresst. Derselbe wurde hierauf mit Wasser gekocht, die Auflösung von dem ungelösten kohlen-sauren und oxalsauren Kalk abfiltrirt und zur Krystallisation hingestellt.

Die erhaltenen Krystalle wurden mehrere Male umkrystallisirt.

Die so bereitete Kalkverbindung bildete, wie der glycolsaure Kalk, aus Nadeln bestehende Büschel, und zeigte auch in ihrem sonstigen Verhalten die größte Aehnlichkeit mit demselben; sie schmolz schon in gelinder Wärme auf dem Platinblech, quoll bei höherer Temperatur stark auf und verbrannte zu grauem kohlensaurem Kalk.

Wenn Alkohol C_2H_6O durch Salpetersäure oxydirt wird, dann bildet sich neben der Glyoxylsäure, je nach den Versuchsbedingungen, mehr oder weniger Glycolsäure. Der glyoxylsaure Kalk kann von einer kleinen Quantität glycolsaurem Kalk leicht durch Krystallisation getrennt werden. Diefs Mittel läßt sich aber nicht anwenden, wenn der glycolsaure Kalk im Ueberschuß vorhanden ist, weil dann beide Salze zusammen krystallisiren. Der oben erwähnte aus dem Glycol dargestellte glycolsaure Kalk konnte daher glyoxylsauren Kalk enthalten. Durch folgende charakteristische Reaction läßt sich letzterer leicht erkennen. Klares Kalkwasser bringt in einer kalten Lösung von glyoxylsaurem Kalk sogleich einen starken Niederschlag hervor. Dieser Niederschlag löst sich, gleich nach seiner Bildung, mit großer Leichtigkeit in Essigsäure. Läßt man denselben aber längere Zeit stehen, oder besser kocht man ihn einige Augenblicke mit der Flüssigkeit, dann wird er unlöslich in Essigsäure. Das gefällte Kalksalz zersetzt sich nämlich, langsam bei gewöhnlicher Temperatur, aber schnell in der Kochhitze, in glycolsauren und oxalsauren Kalk :



Eine Lösung von reinem glycolsaurem Kalk bleibt auf Zusatz von Kalkwasser klar. — Zu einer kalten und concentrirten Lösung des oben erwähnten glycolsauren Kalks, welcher aus dem Glycol bereitet war, wurde Kalkwasser zu-

gefügt. Es entstand sogleich ein starker Niederschlag, der in zwei gleiche Theile getheilt wurde. Der eine Theil löste sich sogleich auf Zusatz von Essigsäure zu einer vollkommen klaren Flüssigkeit. Der andere Theil wurde ein paar Minuten gekocht und dann erst mit Essigsäure behandelt; er zeigte sich nun vollkommen unlöslich in dieser Säure. Dieser Versuch wurde mit mehreren Proben des Kalksalzes von verschiedenen Darstellungen gemacht und in allen glyoxylsauren Kalk gefunden. Die Reinheit der benutzten Reagentien wurde durch Gegenversuche dargethan. Die Zersetzung, welche der glyoxylsaure Kalk mit Alkalien erleidet, lässt sich zur quantitativen Bestimmung desselben anwenden*). Von 222 Theilen $C_2HCaO_3 + H_2O$ erhält man 128 Theile wasserfreien oxalsauren Kalk.

0,498 Grm. über Schwefelsäure bei 10^0 getrockneter und aus Glycol dargestellter glycolsaurer Kalk wurden in Wasser aufgelöst, mit klarem Kalkwasser stark alkalisch gemacht und einige Zeit gekocht. Nachdem die Flüssigkeit mit Essigsäure stark sauer gemacht war, wurde der gebildete oxalsaure Kalk abfiltrirt und als kohlensaurer Kalk gewogen; man erhielt 0,046 Grm. Diese entsprechen 0,058 Grm. wasserfreiem oxalsaurem Kalk oder 0,102 Grm. glyoxylsaurem Kalk. Mithin enthielt der über Schwefelsäure getrocknete glycolsaure Kalk 20,4 pC. glyoxylsauren Kalk.

Zur Kalkbestimmung wurden 0,754 Grm. derselben Substanz in Wasser gelöst und mit oxalsaurem Ammoniak gefällt. Der Niederschlag nach der gewöhnlichen Methode behandelt gab 0,284 Grm. kohlensauren Kalk, demnach in 100 Theilen 15,0 Theile Calcium. Nun sind nach der vorigen Bestimmung 3,69 Theile dieses Calciums als glyoxylsaures und der

*) Diese Annalen C, 8; Phil. Mag. Novbr. 1856.

Rest als glycolsaures Salz vorhanden. Mithin enthielt das untersuchte, aus dem Glycol dargestellte Salz in 100 Theilen :

79,6 glycolsauren Kalk $2 (C_2H_3CaO_3) + 5 H_2O$.

20,4 glyoxylsauren Kalk $C_2H_3CaO_3 + H_2O$.

Wie man bemerkt, berechnet sich für den in dem Salzgemenge enthaltenen glycolsauren Kalk die Formel $2 (C_2H_3CaO_3) + 5 H_2O$. Das Kalksalz der durch Gährung gewonnenen Milchsäure enthält dieselbe Anzahl Wasseratome : $2 (C_3H_5CaO_3) + 5 H_2O$. In früheren Versuchen fand ich in dem über Schwefelsäure getrockneten Kalksalz der aus Alkohol dargestellten Glycolsäure nur 3 Atome Wasser. Ob die Gegenwart des glyoxylsauren Kalks, oder der Temperatur- und Sättigungsgrad der krystallisirenden Lösungen diesen Unterschied bedingen, habe ich nicht ermittelt. Das Salz mit 5 Atomen Wasser scheint bei längerem Verweilen über Schwefelsäure einen Theil desselben zu verlieren, denn die Krystalle verlieren ihren Glanz und werden matt.

Essigsaures Blei fällt nicht eine verdünnte Lösung von reinem glycolsaurem Kalk, giebt aber mit glyoxylsaurem Kalk einen krystallinischen Niederschlag. Als zu einer verdünnten Auflösung von glycolsaurem Kalk, welcher aus Glycol dargestellt war, essigsaures Bleioxyd zugefügt wurde, entstand sogleich ein krystallinischer Niederschlag. Die Mutterlaugen, aus denen der glycolsaure Kalk mit glyoxylsaurem Kalk zugleich auskrystallisirt war, gaben, nachdem sie durch Abdampfen concentrirt worden waren, Krystalle, die mit den zuerst aus ihnen erhaltenen vollkommen übereinstimmten.

Die alkoholische Flüssigkeit, aus der der glycolsaure und der glyoxylsaure Kalk sich niedergeschlagen hatten, wurde auf dem Wasserbade zur Syrupconsistenz abgedampft, der Rückstand in absolutem Alkohol aufgelöst und nach dem Filtriren der Alkohol auf dem Wasserbade verdampft. Es blieb eine syrupartige Flüssigkeit von schwach saurer Reaction

in der Abdampfschale zurück. Ein Theil derselben wurde mit saurem schwefligsaurem Natron und ein anderer mit saurem schwefligsaurem Ammoniak zusammengestellt; selbst nach mehreren Wochen hatten sich keine Krystalle gebildet. Es scheint demnach, daß kein Glyoxal in derselben enthalten ist. Ich glaube aber durch die folgenden Reactionen die Gegenwart einer Substanz, welche mehrere Eigenschaften des Glyoxals besitzt, in derselben nachgewiesen zu haben.

Ein paar Tropfen des Rückstands mit etwas Wasser und salpetersaurem Silberoxyd-Ammoniak gemischt, färbten sich schon in der Kälte von reducirtem Silber schwärzlich und gaben bei dem Erwärmen einen sehr starken Silberspiegel. Glycol reducirt unter denselben Bedingungen die Silberlösung nicht, und reine Glycolsäure bewirkt eine kaum bemerkbare Reduction derselben. Ameisensäure und Glyoxylsäure konnten nicht zugegen sein.

Eine andere Portion des Rückstands, in dem man das Glyoxal zu suchen hatte, wurde ein paar Minuten mit dünner Kalkmilch gekocht, darauf die Flüssigkeit von dem nicht aufgelösten Kalk durch Filtriren befreit und aus dem Filtrat der freie Kalk mit Kohlensäure entfernt. Die so erhaltene Flüssigkeit reducirte das salpetersaure Silberoxyd-Ammoniak nicht, gab aber nach passender Concentration eine reichliche Menge von glycolsaurem Kalk.

Das Glyoxal wird durch warme Kalkmilch in glycolsauren Kalk verwandelt.



Ich muß es unentschieden lassen, ob der Rückstand Glyoxal oder eine andere ähnliche Substanz enthält. Es fehlte an der nöthigen Menge Material, um diese Frage zu entscheiden. Die Reactionen mit Kalkhydrat und salpetersaurem Silberoxyd - Ammoniak stimmen für und die mit schwefligsaurem Natron gegen die Anwesenheit des Glyoxals.

Dagegen aber ist mit Sicherheit die Anwesenheit der Glyoxylsäure unter den Oxydationsproducten des Glycols nachgewiesen worden.

Ehe ich mich zu den theoretischen Betrachtungen wende, die sich an diese Thatsachen anknüpfen, will ich mehrere noch nicht beschriebene Salze der Glyoxylsäure erwähnen.

Glyoxylsaurer Silberoxyd $C_2HAgO_3 + H_2O$.— Diese Verbindung konnte nicht durch Auflösung des Silberoxyds in der Säure rein erhalten werden, indem sich während des Abdampfens selbst im Dunkeln ein schwarzes Pulver ausscheidet. Nach der folgenden Methode liefs sich das Salz leicht in reinem Zustand erhalten. Zu einer gesättigten Lösung von glyoxylsaurem Ammoniak fügt man eine kalte concentrirte Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd, so lange als ein Niederschlag entsteht. Nach einigen Augenblicken fällt ein schweres weifses Krystallpulver nieder, welches auf einem Filter gesammelt und im Dunkeln mit kaltem Wasser gewaschen und im leeren Raum über Schwefelsäure getrocknet wird. Diefs ist die verlangte Verbindung, die man sorgfältig gegen das Licht schützen mufs, indem sie sich mit der gröfsten Leichtigkeit zersetzt und geschwärzt wird.

- I. 0,491 Grm. derselben gaben 0,340 Grm. Chlorsilber und 0,01 Grm. metallisches, der Filterasche anhängendes Silber.
- II. 0,336 Grm. von einer anderen Darstellung gaben 0,234 Grm. Chlorsilber und 0,005 Grm. Silber.

In Procenten :

	I.	II.	Berechnet nach der Formel $C_2HAgO_3 + H_2O$
Silber	54,1	53,9	54,2.

Das Salz ist farblos und schwerlöslich in kaltem Wasser. Erhitzt man es mit Wasser, bis das letztere kocht, dann färbt es sich schwarz.

Glyoxylsaurer Baryt. — Kohlensaurer Baryt wird in verdünnte Glyoxylsäure eingetragen und in der Kälte damit digerirt, bis die Säure gesättigt ist. Die Flüssigkeit wird alsdann von dem ungelösten Barytsalz abfiltrirt und im luftleeren Raum zur Trockne abgedampft. Aus der trockenen Salzmasse zieht man den glyoxylsauren Baryt mit kaltem Wasser aus und verdunstet die vorher filtrirte Lösung im luftleeren Raum über Schwefelsäure. In dem Grade, als das Wasser verdampft, scheidet sich der glyoxylsaure Baryt in kleinen, undeutlichen, farblosen Krystallen ab.

Diese Verbindung löst sich leicht in lauwarmem Wasser auf. Aus einer in gelinder Wärme gesättigten Lösung setzen sich nach dem Erkalten derselben Krystalle ab. Kocht man die Auflösung des glyoxylsauren Baryts, oder verdampft man dieselbe auf dem Wasserbade, dann zersetzt sich ein kleiner Theil des Salzes in Glycolsäure und oxalsauren Baryt. Die Verbindung wird in gleicher Weise zersetzt, wenn man sie zu 120° erhitzt. 0,245 Grm. glyoxylsaurer Baryt, welcher 4 Stunden einer zwischen 100° und 120° schwankenden Temperatur ausgesetzt gewesen war, hatte ungefähr 10 pC. an Gewicht verloren und hinterließ nach dem Behandeln mit warmem Wasser einen beträchtlichen, sehr schwerlöslichen Rückstand. Dieser war oxalsaurer Baryt, wie die folgenden Reactionen beweisen. Essigsäure löste nur sehr wenig davon auf; in dieser Lösung erzeugte Kalkwasser sogleich einen Niederschlag von oxalsaurem Kalk. Der Rest des Rückstands wurde in wenig Salzsäure gelöst und der Baryt sorgfältig mit verdünnter Schwefelsäure ausgefällt. Die von dem schwefelsauren Baryt getrennte und durch Abdampfen concentrirte Lösung gab Krystalle von Oxalsäure; ihr Verhalten bei dem Erhitzen und zu Kalksalzen diente zur Erkennung.

Der glyoxylsaure Baryt quillt stark auf, wenn er auf dem Platinblech erhitzt wird, und verbrennt leicht zu kohlen-

saurem Salz; seine wässerige Lösung ist neutral, wird aber durch längeres Kochen oder Abdampfen in Folge der oben erwähnten Zersetzung schwach sauer. Mit salpetersaurem Silberoxyd giebt er einen krystallinischen Niederschlag, wenn die Lösungen concentrirt sind, und zu anderen Reagentien verhält er sich wie der glyoxylsaure Kalk.

0,647 Grm. gaben 0,434 Grm. schwefelsauren Baryt; mithin 39,4 pC. Baryum. Berechnet nach der Formel $C_2H_2BaO_3 + 2 H_2O$, 38,59 pC. Baryum.

Glyoxylsaures Zinkoxyd. — Chlorzink bringt in einer Auflösung von glyoxylsaurem Kalk selbst nach längerem Stehen keinen Niederschlag hervor.

Kohlensaures Zinkoxyd wird zwar unter Aufbrausen von der Glyoxylsäure zersetzt; es entsteht aber eine unlösliche Verbindung, die dem überschüssig zugesetzten kohlensauren Zinkoxyd beigemischt bleibt.

Glyoxylsaures Zinkoxyd wird aber als weisses krystallinisches Pulver erhalten, wenn man Lösungen von glyoxylsaurem Kalk und essigsaurem Zinkoxyd zusammenmischt. Es ist sehr schwer in Wasser löslich, wird aber leicht von Essigsäure, Salzsäure und Kali aufgenommen.

Da sich die glyoxylsauren Salze so leicht in oxalsaure und glycolsaure Verbindungen zerlegen, so war es nöthig, die vorliegende Verbindung auf Oxalsäure zu untersuchen. Eine kleine Quantität derselben wurde in Salzsäure gelöst, mit etwas Chlorcalcium und Ammoniak im Ueberschuss versetzt. Es entstand keine Fällung. Zu einem Theil dieser Flüssigkeit setzte man eine Spur Oxalsäure, worauf sogleich ein bleibender Niederschlag zum Vorschein kam. Gegenversuche mit oxalsaurem Zinkoxyd gaben in allen Fällen starke Niederschläge von oxalsaurem Kalk. Das untersuchte glyoxylsaure Zinkoxyd war demnach rein.

Zur Zinkbestimmung wurde das Salz in Salzsäure aufgelöst, die Lösung mit Ammoniak stark alkalisch gemacht und Schwefelwasserstoff durchgeleitet. Das Schwefelzink wurde auf die gewöhnliche Weise in basisch-kohlensaures Zinkoxyd verwandelt und als Zinkoxyd gewogen.

I. 0,276 Grm. der über Schwefelsäure getrockneten Substanz gaben 0,131 Grm. Zinkoxyd.

II. 0,342 Grm. gaben 0,165 Grm. Zinkoxyd.

Demnach in 100 Theilen :

	I.	II.
Zink	38,09	38,73.

Die Formel $C_2Zn_2O_3 + 2 H_2O$ verlangt 37,64 pC. Zink.

Der Wassergehalt liefs sich nicht ohne Zersetzung des Salzes entfernen.

Glyoxylsaures Ammoniak $C_2H(NH_4)O_3$. — Zur Darstellung dieser Verbindung wurde eine Lösung von glyoxylsaurem Kalk mit der äquivalenten Menge von oxalsaurem Ammoniak gefällt und die von dem gebildeten oxalsauren Kalk abfiltrirte Flüssigkeit auf dem Wasserbade bis zum Eintreten einer schwach gelblichen Färbung abgedampft. Die concentrirte Auflösung liefs man nun im luftleeren Raum über Schwefelsäure weiter verdunsten, bis sich Krystalle von glyoxylsaurem Ammoniak in derselben gebildet hatten. Zur weiteren Reinigung werden dieselben getrocknet, gepulvert und in der geringsten Menge lauwarmem Wasser aufgelöst. Die Lösung wird über Schwefelsäure gestellt, wo sie bald krystallisirt.

Das glyoxylsaure Ammoniak setzt sich in der Regel in aus kleinen prismatischen Krystallen bestehenden Krusten ab; es ist farblos und leicht löslich in Wasser. Die Auflösung färbt sich gelb, wenn sie gekocht oder in concentrirtem Zustand auf dem Wasserbade abgedampft wird. Dieselbe giebt mit essigsaurem Bleioxyd und salpetersaurer

Silberoxyd sogleich, mit schwefelsaurem Kupferoxyd nach einiger Zeit einen krystallinischen Niederschlag. Mit Kalilauge entwickelt sie schon in der Kälte Ammoniak.

Das zu den folgenden Analysen benutzte glyoxylsaure Ammoniak war mehrere Mal umkrystallisirt, vollkommen farblos, und verflüchtigte sich auf dem Platinblech, ohne den geringsten Rückstand zu hinterlassen. In verdünnter Lösung wurde es von Chlorcalcium nicht gefällt.

I. 0,263 Grm. über Schwefelsäure im luftleeren Raum getrocknet und mit chromsaurem Bleioxyd bei vorgelegten Kupferspähen verbrannt gaben 0,260 Grm. Kohlensäure und 0,135 Grm. Wasser.

II. 0,206 Grm. von einer anderen Darstellung gaben 0,202 Grm. CO_2 und 0,108 Grm. H_2O .

In Procenten :

	I.	II.
Kohlenstoff	26,96	26,74
Wasserstoff	5,70	5,82
Stickstoff	—	—
Sauerstoff	—	—

Berechnet nach der Formel $\text{C}_2\text{H}(\text{NH}_4)\text{O}_3$:

Kohlenstoff	26,37
Wasserstoff	5,49
Stickstoff	—
Sauerstoff	—

Von diesem Ammoniaksalz liefs sich der glyoxylsaure Kalk in folgender Weise wieder erhalten. Concentrirte Auflösungen von glyoxylsaurem Ammoniak und salpetersaurem Kalk wurden gemischt und dann mehrere Tage sich selbst überlassen. Zuerst bildete sich eine dicke Gallerte, sehr ähnlich der durch eine stärkere Säure abgeschiedenen Kieselsäure; nach und nach verwandelte sich diese Gallerte in ein Haufwerk von einzelnen prismatischen Krystallen, von der Form des gly-

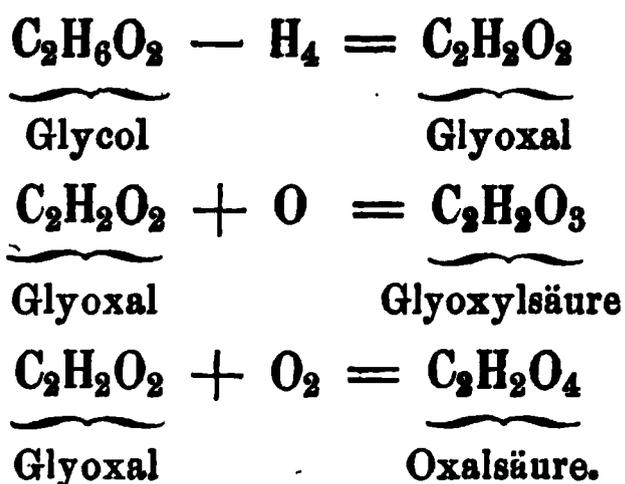
oxylsauren Kalks. Diese Krystalle wurden auf Papier gelegt und über Schwefelsäure getrocknet.

0,165 Grm. derselben gaben 0,075 Grm. kohlen-sauren Kalk oder 18,18 pC. Calcium. Nach der Formel $C_2H_2CaO_3 + H_2O$ berechnen sich 18,01 pC. Calcium.

Dieses Salz verhielt sich zu den gewöhnlichen Reagentien wie der auf anderem Wege erhaltene glyoxylsaure Kalk.

Von der Zusammensetzung des glyoxylsauren Ammoniaks leitet sich für die Glyoxylsäure die Formel $C_2H_2O_3$ ab *). Bemerkenswerth ist, daß die anderen analysirten Salze ein oder zwei Atome Wasser enthalten, welches ohne Zersetzung nicht ausgetrieben werden kann.

Das Glyoxal $C_2H_2O_2$ geht durch Behandlung mit verdünnter Salpetersäure zuerst in Glyoxylsäure und darauf in Oxalsäure über. Obgleich nun das erstere bis jetzt nicht mit Sicherheit unter den Oxydationsproducten des Glycols nachgewiesen worden ist, so läßt sich doch mit der größten Wahrscheinlichkeit seine Bildung aus diesem Alkohol voraussehen. Denn es verhält sich zur Glyoxylsäure und Oxalsäure, die durch Oxydation des Glycols erhalten werden, wie der gewöhnliche Aldehyd zur Essigsäure **).



Die Glyoxylsäure steht in einem ähnlichen Verhältniß zur Oxalsäure, wie die schweflige Säure zur Schwefelsäure.

*) Diese Annalen CII, 29 u. 30; on Glyoxal Phil. Mag. Jan. 1857.

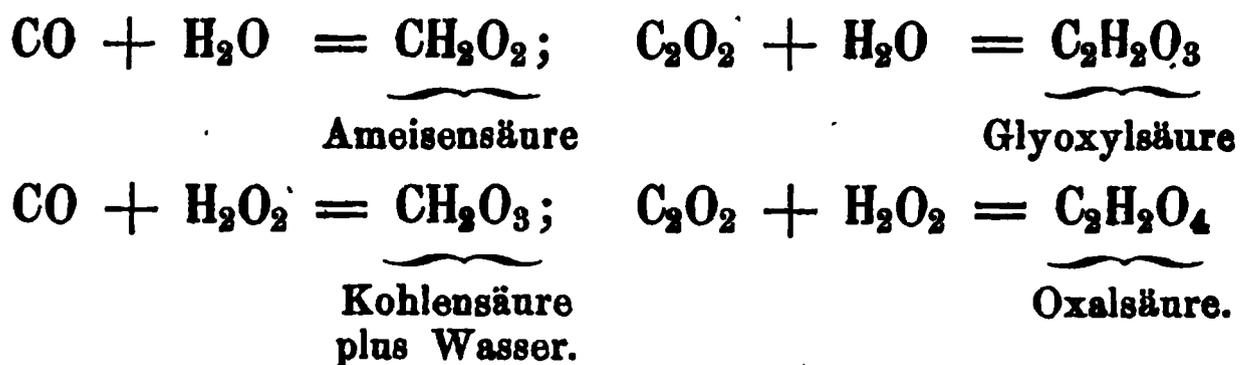
***) Phil. Mag. Jan. 1857; diese Annalen CII, 30 u. 31.

Die Glyoxylsäure gleicht in vieler Beziehung der Ameisensäure. Concentrirte Schwefelsäure scheidet von den ameisensauren Salzen Kohlenoxyd ab, während sie sich mit den übrigen Bestandtheilen derselben verbindet. Glyoxylsaurer Kalk löst sich in einem Ueberschufs von Schwefelsäure auf, und diese Flüssigkeit entwickelt schon in gelinder Wärme, ohne sich zu schwärzen, reines Kohlenoxyd in großer Menge. Gegen das Ende des Versuchs, wenn die Temperatur erhöht werden muß, kommt indess auch etwas schweflige Säure.

Wie man sich, gestützt auf Berthelot's Versuche, die Ameisensäure durch Zutritt von Carboxyl zu dem Typus Wasser, so kann man sich die Glyoxylsäure durch Vereinigung von Oxalyl C_2O_2 mit einem Atom Wasser H_2O entstanden denken.

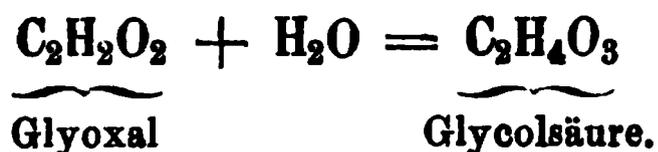


Da nun beide Säuren mit großer Leichtigkeit, die eine zu Kohlensäure und die andere zu Oxalsäure oxydirt werden, so kann man sagen, daß hinsichtlich der Zusammensetzung die Ameisensäure zur Kohlensäure in demselben Verhältniß steht, wie die Glyoxylsäure zur Oxalsäure.

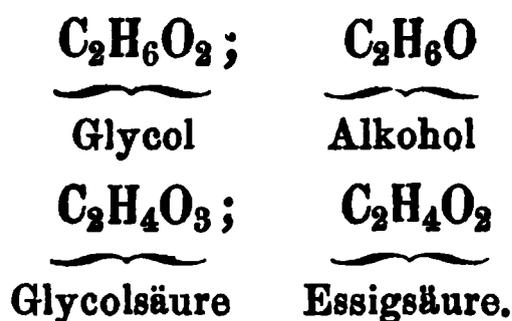


Aber in anderen Eigenschaften entsprechen sich diese Säuren nicht; so ist die Ameisensäure einbasisch und die Kohlensäure zweibasisch, während beide, die Glyoxylsäure und die Oxalsäure, zweibasisch sind. Ferner gehören die beiden letzteren zu derselben Gruppe und leiten sich von demselben Alkohol ab, was mit der Ameisensäure und Kohlensäure nicht der Fall ist.

Unter den Oxydationsproducten des Glycols findet sich auch die Glycolsäure, die aus dem Glyoxal durch Wasseraufnahme entsteht



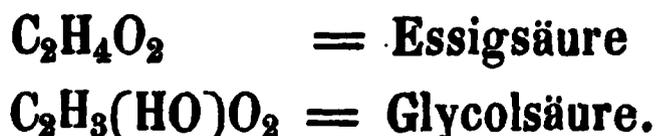
Einige betrachten die Glycolsäure als eine zweibasische Säure nach der Formel $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_3$. Sie würde sich nach dieser Ansicht zum Glycol, wie die Essigsäure zum Alkohol verhalten :



Hiermit steht aber die Sättigungscapacität der Glycolsäure nicht im Einklang, denn sie verbindet sich nach der bis jetzt gemachten Erfahrung, wenn man die Formel $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_3$ annimmt, nur mit 1 Atom Basis.

Ehe wir Verbindungen von der Form $\text{C}_2\text{H}_2\text{M}_2\text{O}_3$ aufgefunden haben, darf man meiner Ansicht nach der Glycolsäure nicht dieselbe Stelle unter den Säuren, wie dem Glycol unter den Alkoholen einräumen. Nach unseren gegenwärtigen Kenntnissen ist die Oxalsäure diejenige Substanz, welche sich zum Glycol wie die Essigsäure zum Alkohol verhält.

Die Glycolsäure kann von der Essigsäure in der Weise abgeleitet werden, dass man sich in der letzteren 1 Atom Wasserstoff durch 1 Atom Wasserstoffsuperoxyd vertreten denkt.

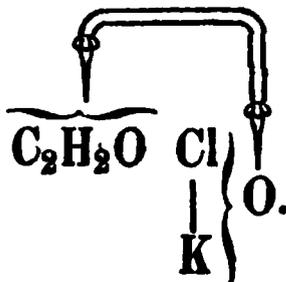


Eine solche Auffassung ist wenigstens in diesem Fall nicht zulässig. Denn wie man sich erinnert, kann sich die Glycolsäure aus Glycolid und Wasser bilden, und wahrscheinlich auch wieder in Glycolid und Wasser zerlegen. Gerade

wie aus Lactid und Wasser Milchsäure, und aus letzterer rückwärts wieder Wasser und Lactid entstehen kann. Wenn also Wasserstoffsperoxyd in der Glycolsäure anzutreffen ist, dann muß dasselbe im Glycolid enthalten sein. Nach Kekulé entsteht bei der Zersetzung des monochloressigsäuren Kali's neben Glycolsäure auch Glycolid, dessen Bildung also der der Glycolsäure vorhergeht, und man kann wohl annehmen, daß wenn das monochloressigsäure Kali wasserfrei wäre, nur Glycolid entstehen würde. Das monochloressigsäure Kali kann man sich aus drei Theilen, aus Acetyl, in dem 1 Atom Wasserstoff durch Chlor vertreten ist, aus Kalium und Sauerstoff nach der Formel :



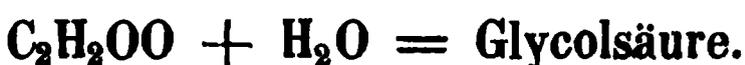
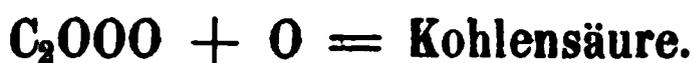
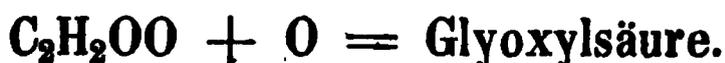
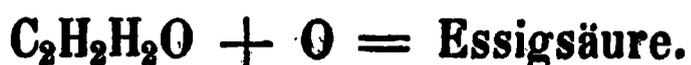
zusammengesetzt denken. Bei höherer Temperatur verbindet sich Chlor mit Kalium zu Chlorkalium. Das gechlorte Acetyl wird aber nach dem Abgang des Chlors in das zweibasische Radical $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}$ verwandelt, welches sich sogleich mit dem Sauerstoff zu Glycolid verbindet.



Das Glycolid kann also seiner Bildung nach kein Wasserstoffsperoxyd enthalten, und folglich auch nicht die Glycolsäure.

Schließlich erlaube ich mir, noch eine empirische Ableitung der hierhergehörenden Verbindungen von dem Aethylhydrür beizufügen :





Untersuchungen aus dem akademischen Laboratorium in Göttingen;

Abtheilung des Prof. *H. Limpricht.*

27. Beiträge zur Kenntnifs der Chinongruppe; von *O. Hesse.*

III. *Die Chinasäure und ihre Salze.*

Vor etwa 20 Jahren beschäftigte sich Liebig zum dritten Male mit der Chinasäure, und gelangte zu dem Resultate, dafs diese Säure $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_{12}$ zusammengesetzt sei. Seine Schüler *Woskresensky*, *Thaulow* und *Kremers* bestätigten diese Angabe, und damit schienen alle Zweifel über die Formel der Chinasäure, die vordem von Liebig, *Baup* und *Henry* erhoben wurden, beseitigt zu sein. Indefs hatte *Gerhardt* Ursache, diese Formel nicht anzunehmen. Er schuf für selbe durch Rechnung eine neue von der Gestalt $\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{O}_{22} + \text{H}_2\text{O}_2$, die alle bis zum Jahre 1854 bekannten Thatsachen recht gut erklärte und nur das Unwahrscheinliche für sich hatte,

dafs das Silbersalz Krystallwasser enthalten sollte. Auch in Bezug der Basicität war man im Zweifel, denn man konnte die Chinasäure nach der neuen Formel eben so mehrdeutig auffassen, wie nach der alten.

Unter solchen Umständen lag mir die Untersuchung der chinasuren Salze um so mehr ob, als die Chinasäure hauptsächlich den Ausgangspunkt meiner Untersuchungen der Chinongruppe bildet. Diefs veranlafste mich, wenigstens die theoretisch wichtigsten Verbindungen aus dieser Reihe von Körpern zu untersuchen, wodurch es mir gelang, die Kenntniss dieser Säure um einen Schritt weiter zu bringen.

Freie Säure (Wasserstoffsalz). Zur Darstellung dieser Substanz wurde das von Hrn. Zimmer in Frankfurt a. M. bezogene Calciumsalz mit einer etwas mehr als äquivalenten Menge Oxalsäure zersetzt, die letztere aus der Lösung durch essigsäures Blei gefällt, aus dem Filtrate durch Schwefelwasserstoff das Blei entfernt und die Lösung zur Krystallisation eingedampft. Die erhaltenen Krystalle wurden in möglichst wenig kochendem Wasser gelöst und daraus die Säure bei gestörter Krystallisation als ein weisses krystallinisches Pulver erhalten, das hauptsächlich zu den folgenden Versuchen diente. Die Säure hinterliefs trotzdem beim Verbrennen eine Asche von gelblicher Farbe und ohne Reaction gegen Pflanzenfarben, die aber weniger als 0,08 pC. betrug und deshalb vernachlässigt werden konnte.

0,3555 Grm. über Schwefelsäure getrockneter Substanz gaben 0,572 Grm. Kohlensäure und 0,196 Grm. Wasser.

Berechnet nach $C_{14}H_{12}O_{12}$		Versuch
C_{14}	43,75	43,8
H_{12}	6,25	6,1
O_{12}	50,00	—
<hr/>		
100,00.		

Die Chinasäure hindert die Fällung mehrerer Metalloxyde, wie Liebig bereits angegeben hat. Sie verhält sich also der Weinsäure analog, ist ihr aber nicht homolog, wie es scheinen könnte, insofern eine Zusammensetzungsdifferenz von C_6H_6 stattfindet. Sie zeigt mit Eisenoxydlösungen keine Farbenscheinung. Sie schmilzt nach W o s k r e s e n s k y bei 155° und verliert dabei 4,7 bis 5,2 pC. Wasser. Ich war nicht so glücklich, diese Säure bei jener Temperatur auf ein constantes Gewicht zu bringen. Indefs liefs sich aus der Zeit und dem dabei entwickelten *Verlust an Wasser* beurtheilen, dafs 10 pC. lose gebunden sein mufsten. Gewöhnlich setzte ich dabei die Säure einer Temperatur von 165° aus. Steigerte man aber die Temperatur auf 220° , so zeigte sich ein Verlust von mehr als 13 pC., ohne dafs sich die Säure gebräunt hatte. Die geschmolzene Säure wurde an feuchter Luft pechartig weich, und hatte sie etwa 10 pC. Wasser verloren, so erschienen beim Uebergiefsen der Schmelze mit Wasser nach kurzer Zeit Krystalle von saurer Reaction (Analyse I.). Dieselben erhielt ich sehr schön, als ich Chinasäure auf 250° erhitzt hatte, wobei allerdings Bräunung eingetreten war. Die Schmelze wurde in kochendem Weingeist gelöst, die braune Lösung erkalten gelassen, wobei sich eine braune zähe Masse in unbedeutender Menge abschied, die zunächst entfernt wurde. Bei der spontanen Verdunstung der alkoholischen Lösung schieden sich salmiakähnliche Krystallgruppen ab, die gesammelt und beim Umkrystallisiren aus Wasser farblos erhalten wurden. Sie waren leicht löslich in kaltem und heifsem Wasser, weniger löslich in verdünntem Alkohol, besafsen saure Reaction, und ihre Lösung gab mit Eisenchlorid keine Färbung, während die Mutterlauge mit diesem Reagens eine dunkelgrüne Färbung zeigte. Die Krystalle, von 5,9 Grm. Säure nur wenige Decigramme betragend, dienten zur Analyse II.

- I. 0,0895 Grm. lieferten (bei 100° getrocknet) 0,160 Grm. Kohlensäure und 0,049 Grm. Wasser.
- II. 0,1735 Grm. lieferten (bei 100° getrocknet) 0,3075 Grm. Kohlensäure und 0,0935 Grm. Wasser.

Es ergibt sich also, dafs man es in diesem Falle mit einer Substanz zu thun hat, die 2 Atome Wasser weniger als die Chinasäure enthält. Hierfür sprechen auch die oben beschriebenen Facta.

	Berechnet		Gefunden in	
	I.	II.	I.	II.
C ₁₄	84	48,28	48,7	48,3
H ₁₀	10	5,75	6,0	5,9
O ₁₀	80	45,97	—	—
	174	100,00.		

Obgleich diese Substanz saure Reaction besitzt, bildet sie keine eigenthümlichen Salze, sondern verwandelt sich Basen gegenüber in C₁₄H₁₂O₁₂, unter Aufnahme von 2 HO. Baup *) hatte jedenfalls mit einer gleichen Substanz zu thun, denn er führt für die Zusammensetzung der freien krystallisirten Chinasäure

C	47,619
H	5,820
O	46,561
	100,000

an, und fügt hinzu, dafs man durch Erhitzen dieser Säure kein Wasser bekommen könne. Die Salze findet Baup aber nach der Formel C₁₄H₁₂O₁₂ zusammengesetzt, so dafs ebenfalls eine Wasseraufnahme stattgefunden hat.

Calciumsalz. Dasselbe erscheint nach Gerhardt als C₂₈H₂₀Ca₂O₂₂ + 20 HO, also das wasserfreie Salz C₂₈H₂₀Ca₂O₂₂,

*) Ann. chim. phys. [2] LVII, 56; diese Annalen VI, 1.

und darnach mußte sich ein saures Salz von der Formel $C_{28}H_{21}CaO_{22}$ darstellen lassen.

I. Käuflicher chinasaurer Kalk wurde mehrmals aus Wasser umkrystallisirt, die Krystalle zwischen Fließpapier so schnell wie möglich von der anhängenden Mutterlauge befreit und dann der Analyse unterworfen.

{ 1,727 Grm. gaben bei 120° 0,516 Grm. Wasser ab.
 { 0,830 " " 0,1900 Grm. $S_2Ca_2O_8$.

II. Das Kalksalz wurde in Wasser gelöst und mit Alkohol gefällt, darauf die Flüssigkeit in's Kochen gebracht und so lange Salzsäure zugetröpfelt, bis sich der schleimige Niederschlag gelöst hatte. Beim Erkalten der Flüssigkeit schieden sich stark glänzende kleine Prismen aus.

{ 0,4865 Grm. gaben 0,1115 Grm. $S_2Ca_2O_8$.
 { 0,4045 " " 0,1210 " Wasser bei 100 bis 120° .

III. Das Kalksalz wurde in überschüssiger Chinasäure gelöst. Nach längerer Zeit schieden sich lange concentrisch gruppirte Prismen aus, die nochmals aus schwach saurem Wasser umkrystallisirt wurden.

0,584 Grm. lieferten bei 120° getrocknet 0,173 Grm. Wasser und nach dem Verbrennen 0,1325 Grm. $S_2Ca_2O_8$.

Aus diesen Resultaten geht hervor, daß ein saures Salz nicht darstellbar ist. Die erhaltenen Zahlen führen zu der Formel $C_{14}H_{11}CaO_{12} + 10 HO$, stimmen jedoch auch einigermaßen mit Gerhardt's Formel :

	Berechnet für		Gefunden in		
	$C_{14}H_{11}CaO_{12}$ + 10 HO	$C_{28}H_{20}Ca_2O_{22}$ + 20 HO	I.	II.	III.
Calcium	6,64	6,84	6,7	6,7	6,6
Krystallwasser	29,90	30,61	29,8	29,9	29,6.

Das Calciumsalz verliert vollständig sein Krystallwasser bei 120°. Das so getrocknete Salz gab bei der Analyse folgende Zahlen :

I. 0,191 Grm. lieferten 0,0615 Grm. $S_2Ca_2O_8$.
 0,239 „ „ 0,3495 „ Kohlensäure und
 0,1175 Grm. Wasser.

II. Geschmolzene Chinasäure, welche bei 165° 11,1 pC. Verlust gezeigt hatte, wurde mit kohlensaurem Kalk behandelt. Die Lösung concentrirt gab das Kalksalz in concentrisch gruppirten Prismen. Sie wurden bei 130° getrocknet.

0,552 Grm. lieferten 0,178 Grm. $S_2Ca_2O_8$.

	Berechnet für		Gefunden in	
	$C_{14}H_{11}CaO_{12}$	$C_{23}H_{20}Ca_2O_{22}$	I.	II.
C	39,81	41,58	39,8	—
H	5,21	4,95	5,4	—
Ca	9,47	9,90	9,4	9,4
O	45,31	43,57	—	—
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00.		

Das bei 120° getrocknete Calciumsalz verliert bis auf 180° nichts am Gewicht und bräunt sich selbst bei 200° nicht, während es nach Baup kaum die Temperatur von 130° vertragen soll. Nach Liebig *) soll es zwei Atome Krystallwasser enthalten, die nicht austreibbar wären. Für den Fall solches stattfände, war zu vermuthen, daß sich dieselben wenigstens bei der beginnenden Zersetzung des Salzes entwickelten. Bei etwa 215° begann das Salz zu schmelzen und bräunte sich; der Verlust betrug 1,2 pC. und rührte offenbar nur von den flüchtigen Zersetzungsproducten des Salzes her. Die Entwicklung von 2 At. Wasser hätte 8,6 pC. Verlust bedingt.

*) Diese Annalen VI, 14.

Wird das Salz $C_{14}H_{11}CaO_{12} + 10 HO$ rasch auf 100° erhitzt, so schmilzt es in seinem Krystallwasser, welches mit verschiedener Stärke gebunden ist. Es entweichen nämlich 7 HO im Exsiccator. Eben so verliert das Salz $C_{14}H_{11}CaO_{12} + 10 HO$ sehr rasch 1 HO an der Luft, geht somit über in $C_{14}H_{11}CaO_{12} + 9 HO$, das seinerseits, wenn auch langsam, wieder Wasser verliert.

Zuckerkalk bringt zu einer mässig concentrirten Lösung von chinasauerm Kalk tropfenweise gesetzt einen weissen schleimigen Niederschlag hervor, der aber beim Schütteln der Flüssigkeit verschwindet. Ueberschufs von Zuckerkalk bringt die Lösung zum Erstarren. Die weisse kleisterartige Masse läfst beim Zerdrücken mit einem Glasstab deutlich ein Geräusch erkennen und ist nichts anderes als ausgeschiedener Zuckerkalk. Eine Verbindung, etwa von der Formel $C_{14}H_{10}Ca_2O_{12}$, war nicht darzustellen.

Silbersalz. — Dasselbe wurde bereits von Baup und Woskresensky analysirt. Es soll nach Gerhardt 2 Atome Krystallwasser enthalten. Das Salz wurde durch Auflösen von kohlensaurem Silber in Chinasäure, so dafs ersteres prädominirt, erhalten. Das weisse Salz ist ziemlich indifferent gegen zerstreutes Licht. Es verträgt eine Temperatur von 100° ohne sich zu zersetzen und verliert dabei nichts am Gewicht, wenn es schon über Schwefelsäure getrocknet war.

0,281 Grm. lieferten 0,1005 Grm. Silber.

0,363 „ „ 0,376 „ Kohlensäure und 0,122 Grm. Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C_{14}	28,09	28,2
H_{11}	3,67	3,7
Ag	36,12	35,7
O_{12}	32,12	—
	<hr/> 100,00.	

Das Salz entspricht mithin der Formel $C_{14}H_{11}AgO_{12}$ und ist frei von Krystallwasser.

Aethylsalz. — Die Darstellung dieses Salzes gelang nur durch Behandlung des Silbersalzes mit Jodäthyl. Man bringt dazu reines chinasaures Silber mit Jodäthyl zusammen in ein Kölbchen, welches mit einem Apparat verbunden ist, der das Zurückfliessen des destillirenden Jodäthyls gestattet. Das Kölbchen wird im Wasserbade etwa eine Stunde lang erhitzt, um sicher zu sein, dass die Einwirkung durch die ganze Masse stattgefunden habe, darauf das unzersetzte Jodäthyl abdestillirt, der Rückstand mit möglichst wasserfreiem Alkohol ausgekocht, filtrirt und aus dem Filtrate durch Destillation im Wasserbade der Alkohol entfernt. Das gesuchte Aethylsalz bleibt als ein gelblich gefärbter Syrup zurück, der noch im Exsiccator getrocknet werden muss. Er ist bei gewöhnlicher Temperatur zähflüssig, bei etwa 50° leicht beweglich, dünnflüssig, besitzt einen schwachen, aromatischen Geruch und einen auferordentlich bitteren Geschmack. Er löst sich leicht in Wasser und Alkohol, schwieriger in Aether, und wird durch Wasser langsam zersetzt. Auf dem Platinbleche erhitzt verdampft ein grosser Theil unter Bildung eines weissen Rauches; die letzten Reste verbrennen mit hellleuchtender Flamme. Bei etwa 240 bis 250° scheint der Aether im Kohlensäurestrom zu destilliren, indess tritt schon wenige Grade über 100° ein lebhaftes Schäumen und bedeutender Verlust auf. Chinasäureäther an der Luft bei 140° erhitzt verlor beträchtlich an Gewicht, reagirte alsdann sauer und enthielt 49,3 pC. C und 6,8 pC. H.

. Die Analyse des reinen Aethers gab folgende Zahlen :

0,213 Grm. lieferten 0,3815 Grm. Kohlensäure und 0,1455 Grm. Wasser.

	Berechnet nach $C_{14}H_{11}(C_4H_5)O_{12}$	Gefunden
C	49,09	48,8
H	7,27	7,5
O	43,64	—
	<hr/> 100,00.	

Basisches Kupfersalz. — Dasselbe enthält nach Liebig und Kremers 4 Atome Krystallwasser, nach Baup und Woskresensky aber 5 aq. Gerhardt giebt dem Salze die Formel $C_{28}H_{20}Cu_2O_{22} + 2 CuO + 8 HO$.

Das Salz wurde einentheils durch Behandlung der China-säure mit Kupferoxydhydrat erhalten und mühsam aus Wasser umkrystallisirt, andernteils nach der viel vortheilhafteren, von Liebig a. a. O. angegebenen Methode mittelst china-saurem Baryum, schwefelsaurem Kupfer und Barytwasser. Das Salz auf beiderlei Weise dargestellt hält lufttrocken 1 bis 2,5 pC. hygroskopisches Wasser zurück, von welchem es im Exsiccator zu befreien ist. Alsdann besitzt es die von Liebig angegebene Zusammensetzung.

0,384 Grm. lieferten 0,4055 Grm. Kohlensäure.

0,165 „ „ 0,175 Grm. Kohlensäure und 0,0745 Grm. Wasser.

0,343 Grm. lieferten (bei 130° getrocknet) 0,042 Grm. Wasser und 0,0935 Grm. Cu_2O_2 .

1,407 Grm. lieferten 0,174 Grm. Wasser bei 128°.

	Berechnet nach $C_{14}H_{10}Cu_2O_{12} + 4 HO$	Gefunden	
C	29,03	28,9	28,8
H	4,83	5,0	—
Cu	21,91	21,7	—
O	44,23	—	—
	<hr/> 100,00		
4 At. Krystallwasser	12,46	12,2	12,3.

Ich nehme an, dafs das beschriebene Kupfersalz bei gewöhnlicher Temperatur die Formel $C_{14}H_{11}CuO_{12} + CuHO_2 + H_2O_2$ besitze, dafs es sich aber über 100 Grad in $C_{14}H_{10}Cu_2O_{12}$ umwandle. Es tritt also hier eine Anomalie auf, die sich sehr häufig bei anderen basischen Salzen wiederfindet. Aus solchen Salzen aber auf die Polybasicität einer Säure zu schliessen, ist jedenfalls verfehlt, wie sich bei der Betrachtung der basisch-schwefelsauren Ferricum-(Eisenoxyd-) Salze sehr schlagend herausstellt.

Um indess den letzten Schein für die Bibasicität unserer Säure zu beseitigen, habe ich versucht eine Anilsäure darzustellen.

Wird Chinasäure mit einem Ueberschufs von Anilin bei etwa 180° erhitzt, so destillirt Wasser und ein Theil Anilin ab. Beim Erkalten erstarrt die Masse mit blätterigkrystallinischer Structur. Durch Behandlung mit Aether läfst sich der noch unverbundene Theil Anilin extrahiren und nach dem Auflösen der Krystalle in einem Gemisch von Alkohol und Aether erhält man theils beim Erkalten der Flüssigkeit, theils bei langsamer Verdunstung derselben kleine concentrisch gruppirte, weisse, seideglänzende Nadeln, die sich leicht in Wasser und Alkohol, schwer in Aether lösen und über Schwefelsäure getrocknet noch Wasser enthalten, das sie bei 90° abgeben, ohne zu schmelzen. Die bei 90° getrocknete Substanz schmilzt bei 174° ohne an Gewicht zu verlieren und erstarrt bei gleicher Temperatur zu einer Masse von blätterigem Gefüge. Sie scheint eine Temperatur von 240° vertragen zu können, kann aber nicht unzersetzt sublimirt werden.

Analyse der bei 90° getrockneten Substanz :

0,217 Grm. lieferten 0,4655 Grm. Kohlensäure und 0,1275 Grm. Wasser.

	Berechnet für $C_{26}H_{17}NO_{10}$	Gefunden
C	58,42	58,5
H	6,33	6,5
N	5,24	—
O	30,01	—
	<hr/>	
	100,00.	

Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Verbindung :

0,205 Grm. gaben 0,410 Grm. Kohlensäure und 0,1245 Grm. Wasser.

0,203 Grm. gaben bei 90° 0,0135 Grm. Verlust.

0,235 „ „ „ „ 0,0150 „ Wasser.

	Berechnet für $C_{26}H_{17}NO_{10} + 2 HO$	Gefunden
C	54,74	54,5
H	6,66	6,7
N	4,91	—
O	33,69	—
	<hr/>	
	100,00.	
2 HO	6,32	6,6 6,4.

Da diese Verbindung neutral reagirt und ein chinasaures Salz minus 2 HO darstellt, ist sie als ein Anilid zu betrachten, das für den Fall, daß die Chinasäure zweibasisch gewesen wäre, $C_{38}H_{22}N_2O_8$ sein mußte, welche Formel 66,66 pC. C und 6,43 pC. H verlangt, was mit den gefundenen Zahlen nicht übereinstimmt.

Göttingen, 22. März 1859.



Neues Verfahren zur Darstellung der Unterchlorsäure;

nach *F. C. Calvert* und *E. Davies* *).

Unterchlorsäure ClO_2 läßt sich gefahrlos, jedoch mit Kohlensäure gemischt, durch Einwirkung von Oxalsäure auf chlorsaures Kali darstellen. Calvert und Davies empfehlen, 1 Aeq. reines chlorsaures Kali und 9 Aeq. krystallisirte Oxalsäure fein gepulvert und innig gemengt in einem Oel- oder Wasserbad auf etwa 70°C . zu erhitzen, wo sich das gelbe Gas, von Kohlensäure begleitet, stetig entwickelt. Wird stärker erhitzt, so zersetzt sich die Unterchlorsäure zu Chlor und Sauerstoff; Zusatz von Wasser liefs die Menge der sich entwickelnden Unterchlorsäure kleiner ausfallen. Calvert und Davies betrachten es als wahrscheinlich, dafs die Entstehung der Unterchlorsäure auf der Bildung eines sauren oxalsauren Kalisalzes und der Zersetzung der dabei freiwerdenden Chlorsäure durch die überschüssig vorhandene Oxalsäure beruhe. Bei Anwendung von Oxalsäure und chlorsaurem Kali in dem oben angegebenen Verhältnisse werden $\frac{5}{6}$ des Chlorgehalts des letzteren Salzes in Form von Unterchlorsäure erhalten, während $\frac{1}{6}$ als Chlorkalium im Rückstande bleibt. Dafs das sich entwickelnde Gas ClO_2 ist, wurde ermittelt durch Einleiten desselben in Wasser, Einleiten von schwefliger Säure in die wässerige Lösung und Bestimmung der hierbei entstehenden Mengen Salzsäure und Schwefelsäure; auf je 1 Aeq. ClH wurden 5 Aeq. SO_2 gefunden, speciell folgende zusammengehörige Mengen Chlor-

*) Im Ausz. aus Chem. Soc. Qu. J. XI, 193.

silber und schwefelsaurer Baryt, für welchen letzteren auch die nach dem angegebenen Aequivalentverhältnifs sich berechnenden Mengen angeführt sind :

	Chlorsilber, gefunden :	Schwefelsaurer Baryt gefunden : berechnet :
I.	0,192	0,776 0,780
II.	0,221	0,882 0,865
III.	0,235	0,955 0,955.

Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium in Gießen.

I. Ueber Chinasäure ;

von *Aug. Clemm* aus Gießen.

Die bis jetzt vorliegenden Untersuchungen über die Chinasäure und ihre Salze lassen es unentschieden, ob diese merkwürdige Säure zu den ein- oder mehrbasischen Säuren gehört. Auf Veranlassung und unter Leitung des Hrn. Prof. Will habe ich die Untersuchung der Chinasäure nochmals aufgenommen und theile in Nachstehendem die vorerst durch die Analyse der wichtigeren Salze gewonnenen Resultate mit.

Als Entdecker der Chinasäure (1790) wird Hofmann, Apotheker in Leer, genannt. Vauquelin, dann Henry und Plisson, untersuchten sie zuerst und diese beiden letzteren gaben als Formel $C_2H_2O_3$ an. Kurz nachher analysirte Liebig *) das Kalksalz und stellte als Formel $C_{15}H_{12}O_{12}$

*) Annal. der Physik XXI, 35.

auf, während Baup *) $C_{15}H_{10}O_{10}$ für die richtige hielt. Später nahm Liebig **), auf ein basisches Kupfersalz gestützt, für das Aequivalent der Säure im wasser- und basenfreien Zustande $C_{15}H_9O_9$ an, bis er für die krystallisirte Säure $C_{14}H_{12}O_{12}$ fand; diese letzte Formel wurde auch durch Woskresensky's Untersuchungen bestätigt und ist nach allen späteren Resultaten unzweifelhaft die richtige.

Das Material zu vorliegender Arbeit, aus der bekannten Fabrik des Hrn. Dr. C. Zimmer in Frankfurt a. M., bestand theils in reinem krystallisirtem, theils in rohem syrupförmigem chinasurem Kalk; aus dem letzteren wurde durch Abpressen und Umkrystallisiren des darin enthaltenen Krystallbreies das Kalksalz vollkommen rein erhalten. Die Säure selbst wurde nach der Angabe Woskresensky's dargestellt, welche eine Quantität Schwefelsäure vorschreibt, die der Kalkmenge in dem mit 10 Aeq. Wasser krystallisirten Salz entspricht. Aus der mittelst Alkohol von Gyps befreiten und durch Verdunsten im Wasserbade mässig concentrirten Flüssigkeit krystallisirte die Säure langsam aus. Das so erhaltene Product, durch Abwaschen mit Wasser von der anhängenden Schwefelsäure befreit, hinterliess beim Verbrennen keinen Rückstand. Zur vollständigen Sicherheit wurde eine Verbrennung der trockenen krystallisirten Säure im Sauerstoffstrom mit Kupferoxyd vorgenommen.

0,3965 Grm. Säure lieferten 0,6305 Grm. CO_2 und 0,2320 Grm. HO.

*) Diese Annalen VI, 1.

**) Daselbst VI, 14.

***) Daselbst XXVII, 257.

	Aeq.	berechnet :	gefunden :
C ₁₄	84	43,75	43,38
H ₁₂	12	6,25	6,51
O ₁₂	96	50,00	50,11
	<hr/>	<hr/>	<hr/>
	192	100,00	100,00.

Diese Säure diente zur Darstellung aller nachstehend beschriebenen Salze.

Die chinasuren Salze lassen sich im Allgemeinen mit Leichtigkeit durch Neutralisiren der wässerigen Lösung der Säure mit den kohlen-sauren Salzen der betreffenden Metalloxyde gewinnen; die Einwirkung der Säure unterstützt man dabei zweckmäfsig durch Erwärmen im Wasserbade. Die resultirenden Salze der Chinasäure zeigen eine grofse Verschiedenheit in Beziehung auf Krystallisationsfähigkeit, Wassergehalt und Löslichkeit. Einige sind ziemlich schwer löslich und krystallisiren wasserfrei; sie erfordern zu ihrer Bildung eine ihrer Löslichkeit entsprechende Menge Wasser, damit das kohlen-saure Salz nicht von einer Schichte des gebildeten schwerlöslichen Salzes überzogen und vor der Einwirkung der noch vorhandenen freien Säure geschützt werde. Beim Verdampfen der Flüssigkeit scheiden sich diese Salze in krystallinischen Krusten leicht ab. Andere sind leicht löslich, krystallisiren leicht und mit verschiedenem Wassergehalt; noch andere sind, bei leichter Löslichkeit, nur sehr schwierig und langsam zur Krystallisation zu bringen, während es endlich bei mehreren gar nicht gelang, sie in fester Form zu erhalten. Alkohol scheidet die chinasuren Salze aus ihren concentrirten Lösungen aus, doch besitzen sie immer eine klebrige Beschaffenheit und sind deshalb nicht zur Analyse brauchbar.

Mehrere der folgenden Salze sind schon längere Zeit bekannt und theilweise beschrieben, der Vollständigkeit wegen wurden auch diese nochmals untersucht. Nur von dem

chinasäuren Silberoxyd wurde der Kohlenstoff und Wasserstoff bestimmt, und da sich die Uebereinstimmung mit der Zusammensetzung der Säure deutlich zeigte, in den anderen Salzen nur der Gehalt an Basis und bei einigen das Krystallwasser ermittelt, das Aequivalent der Verbindung aber hier nach berechnet.

Von den Salzen der Alkalien war weder das neutrale chinasäure Kali, noch das Ammoniaksalz*) krystallisirt zu erhalten; selbst unter einer Glocke über Schwefelsäure aufbewahrt behielten sie syrupförmige Consistenz bei.

Nur das *chinasäure Natron* nahm feste Form an. Dieses Salz scheidet sich aus der concentrirten, der freiwilligen Verdunstung überlassenen Lösung oft erst nach wochen- bis monatelangem Stehen in großen, perlmutterglänzenden, weißen Krystallen aus, welche dem rhombischen Systeme angehören. Die mitunter bis zum tafelförmigen Habitus verkürzten prismatischen Krystalle zeigen die Flächen : $\infty P . \infty \check{P} \infty . \check{P} \infty$, manchmal auch $\infty \bar{P} \infty$; es ist die Neigung $\infty P : \infty P = 70^\circ$ und 110° , $\check{P} \infty : \check{P} \infty$ an der Hauptaxe = 144° . Die Krystalle zeigen auf den Flächen $\check{P} \infty$ starke Streifung in der Richtung der Brachydiagonale, auf ∞P in der Richtung der Hauptaxe. Die Bestimmung der Neigung der Flächen konnte nur eine approximative sein.

Beim Verbrennen des Salzes lieferten :

- I. 0,9290 Grm. Salz 0,1950 Grm. NaO, CO₂, welche 0,2145 Grm. NaCl gaben.

*) Vielleicht läßt sich dieses Salz in einer andern Weise in fester Form erhalten. Beim Zusammenreiben der krystallisirten Säure mit festem kohlensaurem Ammoniak entweicht nämlich unter Brausen CO₂ und die Substanz ballt sich zu einer feucht werdenden Masse zusammen, welche, in einer gebogenen Röhre im Wasserbade erhitzt, das überschüssige kohlen-säure Ammoniak verliert und zu einem neutral reagirenden Körper, wahrscheinlich dem Ammoniaksalz der Säure, zusammenschmilzt.

II. 0,6565 Grm. Salz gaben 0,1385 Grm. NaO, CO₂.

	Aeq.	berechnet :	gefunden :	
			I.	II.
C ₁₄ H ₁₁ O ₁₁	183	73,20	—	—
NaO	31	12,40	12,27	12,34
4 HO	36	14,40	—	—
	<u>250</u>	<u>100,00.</u>		

Das Salz schmilzt bei 100° C. zu einer klaren, farblosen Masse, indem es anfängt, sein Krystallwasser zu verlieren; bei 190° ist es noch vollkommen unzersetzt, hält aber noch einen geringen Theil seines Krystallwassers zurück. Beim Verbrennen bläht es sich sehr stark auf.

Dasselbe Verhalten bezüglich des Verlustes des Krystallwassers zeigen die chinasauren Salze der alkalischen Erden. Sie schmelzen ebenfalls bei 100° C. und sind bei 190° C. noch nicht zersetzt, aber stark aufgebläht; diese letzte Erscheinung zeigt das chinasaure Natron bei dieser Temperatur noch nicht *).

Chinasaurer Kalk krystallisirt leicht und in rhombischen Blättchen, deren spitze Winkel meist abgestumpft sind. Das Salz verwittert, wenigstens in grösseren Krystallen, an der Luft nicht, nur nimmt die Oberfläche ein perlmutterglänzendes Aussehen an.

2,0335 Grm. Salz hinterliessen 0,3330 Grm. CaO, CO₂.

	Aeq.	berechnet :	gefunden :
C ₁₄ H ₁₁ O ₁₁	183	60,80	—
CaO	28	9,30	9,17
10 HO	90	29,90	—
	<u>301</u>	<u>100,00.</u>	

*) Baup, welcher, wie schon oben bemerkt, 15 Atome Kohlenstoff in der Chinasäure annahm, giebt für das chinasaure Natron ebenfalls 4 Aeq. Krystallwasser an; auch seine Angaben über den Wassergehalt der Salze des Kalks, Baryts und Strontians (mit Ausnahme des mit 15 Aeq. HO krystallisirten) habe ich bestätigt gefunden.

Chinasaurer Strontian ist wie das vorhergehende Salz leicht krystallisierbar, enthält aber bei verschiedener äußerer Form verschiedene Mengen Wasser. Das eine Salz ist dem vorher beschriebenen Kalksalz äußerst ähnlich und besitzt dieselbe Zusammensetzung; der Perlmutterglanz ist noch deutlicher ausgesprochen und das Salz nimmt an der Luft allmählig etwas an seinem Gewichte ab.

I. 1,5985 Grm. Salz gaben 0,3652 Grm. SrO, CO₂.

II. 1,4590 " " " 0,3330 " " "

	Aeq.	berechnet :	gefunden :	
			I.	II.
C ₁₄ H ₁₁ O ₁₁	183	56,34	—	—
SrO	51,8	15,95	16,03	16,02
10 HO	90	27,71	—	—
	<hr/>	<hr/>		
	324,8	100,00.		

Gar keine Aehnlichkeit mit dem oben beschriebenen hat ein zweites Salz. Es bildet nadelförmige Krystallaggregate, die an der Luft rasch verwittern. Zwischen Fließpapier möglichst trocken geprefst gaben :

I. 1,4270 Grm. Salz 0,2800 Grm. SrO, CO₂.

II. 1,2755 " " 0,2515 " " "

	Aeq.	berechnet :	gefunden :	
			I.	II.
C ₁₄ H ₁₁ O ₁₁	183	49,49	—	—
SrO	51,8	14,01	13,77	13,85
15 HO	135	36,50	—	—
	<hr/>	<hr/>		
	369,8	100,00.		

Beide Salze entstanden beim freiwilligen Verdunsten wenig verschieden concentrirter Lösungen.

Chinasaurer Baryt. Es gelang mir nicht, dieses Salz in wohlausgebildeten Krystallen, wie sie Baup beschreibt, zu erhalten; die Flüssigkeit trocknete jedesmal zu einer nur

theilweise krystallinischen Masse ein. Durch rasches Abspülen mit Wasser von den amorphen Theilen getrennt und getrocknet gaben :

I.	1,1015 Grm.	Krystalle	0,3420 Grm.	BaO, CO ₂ .		
II.	1,1050	„	0,3445	„	„	„
					gefunden :	
		Aeq.	berechnet :		I.	II.
C ₁₄ H ₁₁ O ₁₁		183	58,37		—	—
BaO		76,5	24,40		24,11	24,22
6 HO		54	17,23		—	—
		313,5	100,00.			

Chinasaure Magnesia krystallisirt ziemlich leicht in weissen, radialfaserigen Warzen.

1,2983 Grm. über Schwefelsäure getrocknetes Salz verloren bei 100 C. im Luftbade 0,2680 Grm. HO; bis 180° C. zeigte sich keine weitere Gewichtsabnahme mehr; sie hinterliessen beim Glühen 0,1013 Grm. MgO.

	Aeq.	berechnet :	gefunden :
C ₁₄ H ₁₁ O ₁₁	183	71,21	—
MgO	20	7,78	7,80
6 HO	54	21,01	20,65
	257	100,00.	

Die chinasaure Magnesia unterscheidet sich von den vorhergehenden Salzen wesentlich dadurch, dass sie bei 100° C. ihr Krystallwasser leicht und vollständig verliert, ohne bei dieser Temperatur noch bei dem Verbrennen zu schmelzen.

Chinasaures Kobaltoxydul gehört zu den am schwierigsten krystallisirenden Salzen der Chinasäure. Die prächtig dunkelroth gefärbte Lösung trocknete mehrmals zur dicken Syrupconsistenz ein und musste wieder mit Wasser verdünnt werden, ehe das Salz anfang, sich in kleinen, zarten, rothen Würzchen auszuscheiden. Sobald diese Warzen nicht mehr

von Flüssigkeit bedeckt sind, fangen sie an zu verwittern und sich heller zu färben. Das Verwittern findet beim Trocknen an der Luft wie über Schwefelsäure statt.

- I. 1,1020 über Schwefelsäure getrocknetes Salz verloren, im Luftbade nach und nach bis 150° C. erhitzt, 0,1870 Grm. Wasser, indem die vorher hellrothe Farbe sich in eine schön blaurothe verwandelte; bei fortgesetzter Temperaturerhöhung verloren sie nicht mehr an ihrem Gewichte; sie lieferten 0,3210 Grm. CoO , SO_3 .
- II. 0,5880 Grm. lufttrockenes Salz gaben 0,1710 Grm. CoO , SO_3 .

	Aeq.	berechnet :	gefunden :	
			I.	II.
$\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_{11}$	183	68,93	—	—
CoO	37,5	14,12	14,09	14,07
5 HO	45	16,95	16,97	—
	<hr/>	<hr/>		
	265,5	100,00.		

Das Salz verliert sein Krystallwasser in hoher Temperatur vollständig, aber nicht so leicht als das Magnesiasalz, schmilzt dabei nicht und eben so wenig beim Verbrennen. Die Analyse des frisch krystallisirten und zwischen Fließpapier abgepressten Salzes gab kein genaues und zuverlässiges Resultat, weil sich schon verwitterte Partien dabei befanden; gewiss ist, dass es in diesem Zustande mehr Wasser enthält.

Chinasaures Nickeloxydul verhält sich in Zusammensetzung und Eigenschaften dem vorhergehenden Salze ganz analog. Die schön dunkelgrüne Lösung krystallisirt fast noch schwieriger und die Krystallwarzen verwittern unter heller werdender Farbe eben so schnell. Das Salz schmilzt beim Verbrennen nicht.

0,8705 Grm. lufttrockenes Salz hinterliessen beim Glühen 0,1240 Grm. NiO .

	Aeq.	berechnet :	gefunden :
$C_{14}H_{11}O_{11}$	183	68,90	—
NiO	37,6	14,16	14,24
5 HO	45	16,94	—
•	<hr/> 265,6	100,00.	

Chinasaures Manganoxydul. Man erhält dieses ziemlich schwer lösliche Salz durch Abdampfen der Lösung in krystallinischen, schwach rosenroth gefärbten Krusten. Ein Theil Salz löst sich in ungefähr 200 Theilen Wasser von gewöhnlicher Temperatur.

0,1487 Grm. Salz hinterließen beim Glühen 0,1996 Grm. Mn_3O_4 .

	Aeq.	berechnet :	gefunden :
$C_{14}H_{11}O_{11}$	183	83,71	—
MnO	35,6	16,29	16,17
	<hr/> 218,6	100,00.	

Das Salz erleidet, bis 180° C. erhitzt, noch keine Veränderung und schmilzt beim Verbrennen nicht.

Chinasaures Zinkoxyd wird in der nämlichen Art, wie das chinasaure Manganoxydul, in fester Form erhalten. Die Krusten sind weiß und verändern sich bei 180° C. noch nicht. Beim Verbrennen schmilzt das Salz ebenfalls nicht.

0,8850 Grm. gaben 0,1590 Grm. ZnO.

	Aeq.	berechnet :	gefunden :
$C_{14}H_{11}O_{11}$	183	81,88	—
ZnO	40,6	18,12	17,95
	<hr/> 236,6	100,00.	

Chinasaures Cadmiumoxyd gleicht in Aussehen, Eigenschaften und Zusammensetzung dem vorhergehenden Salz; es löst sich in ungefähr 230 Theilen Wasser von gewöhnlicher Temperatur, ist bei 180° C. noch nicht zersetzt und schmilzt beim Verbrennen nicht. Die Bestimmung des Cadmiums geschah als Schwefelcadmium, welches auf einem ge-

wogenen Filter gesammelt und durch Auswaschen mit Schwefelkohlenstoff von anhängendem Schwefel befreit wurde.

0,8710 Grm. Salz gaben 0,2545 Grm. CdS.

	Aeq.	berechnet :	gefunden :
$C_{14}H_{11}O_{11}$	183	74,09	— •
CdO	64	25,91	25,97
	<hr/>	<hr/>	
	247	100,00.	

Chinasaures Silberoxyd. — Die unter Abschluss des Lichts erhaltenen, weissen, warzenförmigen Krystalle färben sich sehr leicht dunkler; beim Verbrennen schmelzen sie.

0,6098 Grm. über Schwefelsäure getrocknetes Salz hinterliessen beim Verbrennen 0,2203 Grm. Ag.

0,5255 Grm. Salz im Sauerstoffstrome mit Kupferoxyd verbrannt lieferten 0,5330 Grm. CO_2 und 0,1795 Grm. HO.

	Aeq.	berechnet :	gefunden :
C_{14}	84	28,09	27,67
H_{11}	11	3,68	3,80
O_{12}	96	32,11	32,40
Ag	108	36,12	36,13
	<hr/>	<hr/>	
	299	100,00	100,00.

Diese Zahlen stimmen mit den von Woskresensky gefundenen überein.

Alle im Vorstehenden beschriebenen Salze der Chinasäure sind neutral reagirende; Krystallisationsversuche mit sauren und-Doppelsalzen führten zu keinem Resultat. Auch der Zusatz eines weiteren Aequivalents Baryt zu dem neutralen chinasauren Baryt bewirkt nicht, wie bei der Salicylsäure, die Abscheidung eines neuen Salzes. Es fragt sich nun, ob diese neutral reagirenden Salze, deren Zusammensetzung im wasserfreien Zustande unzweifelhaft $MO, C_{14}H_{11}O_{11}$

ist, auch als normale zu betrachten sind. Die Salze, welche die Chinasäure mit Kupferoxyd und Bleioxyd bildet, wurden als bei der Entscheidung dieser Frage unwesentlich erachtet, weil diese beiden Metalloxyde bekanntlich grofse Neigung besitzen, basische Salze zu bilden. Eine Vergleichung mit anderen organischen Säuren, deren mehrbasische Natur genau bekannt ist, konnte in dieser Beziehung einen Anhaltspunkt für die Basicität der Chinasäure geben. Zu diesem Zwecke wurden Weinsäure und Citronensäure gewählt und, auf das Princip der Acidimetrie gestützt, folgende Versuche angestellt.

16,6965 Grm. krystallisirte Chinasäure wurden in Wasser gelöst und auf 87 CC. verdünnt, so dafs 1 CC. 0,192 Grm. Säure oder 1 Aeq. in Milligrammen ausgedrückt enthielt.

18,2605 Grm. krystallisirte Weinsäure wurden in Wasser gelöst und auf 121 CC. verdünnt; 1 CC. enthielt 0,150 Grm. Säure oder 1 Aeq. in Milligrammen.

13,7130 Grm. krystallisirte, bei 100° C. getrocknete Citronensäure wurden in Wasser gelöst und auf 72 CC. verdünnt; 1 CC. entsprach 0,192 Grm. Säure oder 1 Aeq. in Milligrammen.

Diese drei Probesäuren wurden nun mit Natronlauge, von welcher 1 CC. 0,031 Grm. Natron enthielt, titirt, und es erforderten zum Umschlag der Farbe der zugesetzten Lackmustinktur aus Roth in Blau :

CC.	CC.		
30,0 Chinasäure	30,6 Natron, oder 1 Aeq. Chinasäure	1 Aeq. Natron	
30,0 Weinsäure	61,0 Natron, oder 1 Aeq. Weinsäure	2 Aeq. Natron	
30,0 Citronensäure	91,2 Natron, oder 1 Aeq. Citronensäure	3 Aeq. Natron.	

Hiernach ist, da die Weinsäure eine zweibasische, die Citronensäure eine dreibasische Säure ist, die Chinasäure, wenn nicht ihr Aequivalent vervielfacht werden mufs, wahrscheinlich eine einbasische Säure.

Woskresensky und Andere, wahrscheinlich auf dessen Angabe gestützt, nehmen an, daß der Schmelzpunkt der Chinasäure bei 155° C. liege; die Säure verliere bei dieser Temperatur 1 Aeq. Wasser und sei bei 240° C. noch nicht zersetzt. Meine Versuche stimmen hiermit nicht überein. Die Bestimmung des Schmelzpunktes wurde anfangs in einem Luftbade vorgenommen, in welchem sich die Säure in einem Platintiegel befand; ein Thermometer tauchte in gleicher Tiefe mit der Substanz ein. Hierbei hatte ich Gelegenheit, die Unsicherheit zu beobachten, von welcher die Bestimmung einer Temperatur im Luftbade begleitet ist. Mehrere Bestimmungen des Schmelzpunktes lieferten nämlich um einige Grade verschiedene Resultate, und hierdurch aufmerksam gemacht senkte ich ein zweites Thermometer in gleicher Tiefe mit dem ersten durch eine andere Oeffnung in das Luftbad ein. Selten zeigten beide Instrumente absolut gleiche Temperaturen an, und ein nur geringes Verrücken der Lampe aus dem Centrum des Apparates bewirkte Differenzen, welche sich manchmal bis zu 7° und 8° C. steigerten. Die verschiedene Dicke des Glases der beiden Thermometer und andere geringfügige Umstände konnten die Ursache dieser Erscheinung nicht allein ausmachen. — Zur genaueren Ermittelung der gesuchten Temperatur wurde nun ein Quecksilberbad gewählt, bestehend in einem mit Quecksilber gefüllten Glaskölbchen, in welches durch einen doppelt durchbohrten Kork ein Thermometer und ein Röhrchen mit der Säure so weit eintauchten, daß sie hinreichend von dem Metall umgeben waren. Es ergab sich als Schmelzpunkt der Chinasäure 140° C. (nicht corrigirt). Die Säure schmilzt nicht plötzlich, sondern schon bei einer Temperatur, die 100° wenig übersteigt, fängt sie an weich zu werden und etwas festzubecken; sie verliert beim Schmelzen Wasser, welches, wenn die Einwirkung der Hitze lange genug gedauert hat, nahezu

zwei Aequivalenten entspricht. Die Säure färbt sich indessen sehr bald dunkler und bei 160° ist sie schon beinahe braun, bei 170° ist unter Blasenwerfen ein Theil derselben entschieden zersetzt. Die bei 140° bis 145° längere Zeit geschmolzene Masse erstarrt beim Erkalten wieder, doch behält die Oberfläche eine klebrige Beschaffenheit; in Wasser löst sie sich ohne merkliches Erwärmen mit saurer Reaction auf. Dafs die Chinasäure für sich in niederer Temperatur als in ihren Salzen, welche fast alle bei 190 bis 200° C. noch nicht zersetzt sind, zerstört wird, steht nicht isolirt da; andere organische Säuren, z. B. Essigsäure, zeigen Aehnliches.

Die Mutterlauge des rohen chinasauren Kalks wurde zur Darstellung von Chinon verwendet. Dieser Körper wird durch Reductionsmittel bei Gegenwart von Wasser in grünes und weiterhin in farbloses Hydrochinon verwandelt; gewöhnlich wendet man dazu, wie es auch hier geschehen, schweflige Säure an. Fährt man mit dem Einleiten von schwefligsaurem Gas in eine Lösung von Chinon, nachdem dieses ganz in farbloses Hydrochinon verwandelt worden ist, weiter fort, so wird die farblose Flüssigkeit wieder gelb und es krystallisirt (bei hinreichender Concentration schon während des Einleitens der Säure) ein gelber Körper in rhomboëdrischen Krystallen aus; es ist dies eine Verbindung von schwefliger Säure mit farblosem Hydrochinon. Treibt man die schweflige Säure durch Erwärmen aus, so scheidet sich beim Erkalten wieder farbloses Hydrochinon aus. Die Verbindung läfst sich ohne einen Verlust an Säure nicht trocknen, es entweicht immer ein Theil derselben, während man die feuchten Krystalle zwischen Fließpapier abtrocknet; gröfsere Krystalle lassen sich nach dieser Operation ohne weitere Veränderung über Schwefelsäure aufbewahren. Beim Auflösen der trockenen Verbindung, wie beim Zerreiben der

Krystalle, macht sich ein Geruch nach schwefliger Säure bemerkbar. In trockenem Zustande und bei gewöhnlicher Temperatur wirken schweflige Säure und Hydrochinon nicht auf einander ein; es ist zu ihrer Verbindung die Gegenwart eines Lösungsmittels nothwendig, welches sowohl Wasser, als auch Alkohol oder Aether sein kann.

Es darf bei der leichten Zersetzbarkeit dieses Körpers nicht befremden, dafs durch die Analyse der Gehalt an Schwefel zu niedrig und dadurch die anderen Elemente theilweise zu hoch gefunden wurden.

1) 0,4413 Grm. gelbe Krystalle gaben, mit Chlorwasser im Ueberschufs behandelt und mit BaCl gefällt, 0,2382 Grm. BaO, SO₃.

2) 0,2394 Grm. gelbe Krystalle gaben 0,1295 Grm. BaO, SO₃.

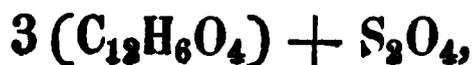
3) 0,3338 Grm. gelbe Krystalle gaben 0,1805 Grm. BaO, SO₃.

I. 0,5630 Grm. gelbe Krystalle, im Sauerstoffstrome mit Kupferoxyd bei vorgelegtem PbO₂ verbrannt, gaben 1,1370 Grm. CO₂ und 0,2467 Grm. HO.

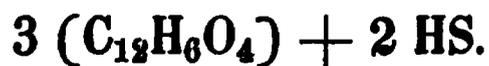
II. 0,4760 Grm. gelbe Krystalle, im Sauerstoffstrome mit PbO, CrO₃ verbrannt, lieferten 0,9535 Grm. CO₂ und 0,2145 Grm. HO.

	Aeq.	berechnet :	gefunden :	
			I.	II.
C ₃₆	216	54,82	55,08	54,62
H ₁₈	18	4,57	4,86	5,00
S ₂	32	8,12	7,43	7,43
O ₁₆	128	32,49	32,63	32,95
	394	100,00	100,00	100,00.

Die Verbindung besitzt hiernach die Zusammensetzung :



analog dem von Wöhler*) beschriebenen rhomboëdrischen Hydrochinon-Sulfhydrat von der Formel :



II. Ueber die Zusammensetzung des Athamantins;

von Dr. A. Geyger.

In ihrer Untersuchung über das Athamantin, den von Winckler entdeckten krystallisirbaren stickstofffreien Bestandtheil der Samen von *Athamanta Oreoselinum*, stellen Winckler und Schnedermann**), gestützt auf die Analyse und die Zersetzung durch salzsaures Gas in Valeriansäure und in Oreoselon; für diesen merkwürdigen Körper die Formel: $\text{C}_{24}\text{H}_{15}\text{O}_7 = \text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_4 + \text{C}_{14}\text{H}_5\text{O}_3$ auf. Gerhardt***) verdoppelte diese Formel und folgerichtig auch die des Oreoselons, um der von ihm aufgefundenen Regelmäßigkeit bezüglich der paaren Anzahl der Sauerstoffatome zu genügen.

Auf Veranlassung des Hrn. Prof. Will versuchte ich, mit einer mir zu diesem Zwecke von ihm †) überlassenen Probe rohen Athamantins durch Darstellung einiger substituirtten Verbindungen das noch zweifelhafte Aequivalent desselben festzustellen. Das mir zu Gebote stehende Athamantin war hellbraun, von weicher salbenartiger Consistenz; es wurde durch wiederholtes Pressen zwischen Fließpapier und Um-

*) Diese Annalen LXIX, 294.

**) Diese Annalen LI, 315.

***) Traité de chim. org. IV, 269.

†) Ich verdanke dieses Athamantin der Güte des Hrn. Dr. Winckler in Darmstadt.

krystallisiren aus verdünntem heißem Alkohol so lange gereinigt, bis es rein weiß war. Es zeigte dann die schon von Winckler und Schnedermann beobachtete wavellit-ähnliche Gruppierung der Krystalle. Durch Verbrennung im Platinschiffchen in Sauerstoffgas wurden mit dem bei 60° geschmolzenen und bei 110° getrockneten Athamantin die nachstehenden Resultate erhalten :

I. 0,5403 gaben 0,3740 Wasser und 1,3183 Kohlensäure,
 II. 0,5548 „ 0,3717 „ „ 1,3591 „
 entsprechend in 100 Theilen :

	I.	II.	Schnedermann u. Winckler	berechnet $C_{24}H_{15}O_7$
Kohlenstoff	67,36	66,81	66,6 bis 66,8	67,0
Wasserstoff	7,68	7,44	6,9 „ 7,1	7,0
Sauerstoff	24,96	25,75	— „ —	26,0.

Trägt man Athamantin allmählig in kalt gehaltene rauchende Salpetersäure ein, so färbt sich letztere zuerst dunkel rothbraun, dann grün und nach einiger Zeit, wenn sich alles Athamantin gelöst hat, wieder gelb. Durch Zusatz von Wasser wird aus dieser Lösung ein gelber pulveriger Körper abgeschieden, der sich durch Waschen mit Wasser von aller Salpetersäure befreien läßt. Nach dem Trocknen über Schwefelsäure im leeren Raum ist derselbe vollkommen amorph, schwer durch Wasser benetzbar, leicht löslich in Alkohol, in Aether und in Ammoniak, auch etwas löslich in verdünnter Salpetersäure, was bei der Darstellung stets einen beträchtlichen Verlust veranlaßt. Oxalsäure findet sich erst dann in der salpetersauren Lösung, wenn dieselbe in der Wärme verdampft wird. Der gelbe Körper enthält Stickstoff, verpufft schwach beim Erhitzen und verhält sich überhaupt wie eine Nitroverbindung; seine Farbe wechselt von Citrongelb bis Orangegelb; der durch Wasser anfangs ausgefällte Antheil ist stets dunkeler gefärbt, als die spätere Fällung, was dar-

auf hindeutet, dafs die salpetersaure Lösung des Athamantins mehrere Substitutionsproducte enthält, deren ähnliche Eigenschaften eine genaue Trennung nicht zulassen. Auch sprechen hierfür die von mir gewonnenen analytischen Resultate. Zur Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs wurde der Körper mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt; die Stickstoffbestimmung wurde nach dem Verfahren von Dumas ausgeführt.

- I. 0,3978 gaben 0,1557 Wasser und 0,778 Kohlensäure.
 0,5094 „ 35 CC. Stickgas bei 27°10' B. und
 bei 18°,5 C.
- II. 0,265 Substanz von einer anderen Bereitung gaben
 0,1200 Wasser und 0,522 Kohlensäure.

Dies entspricht :

	I.	II.
Kohlenstoff	53,34	53,72
Wasserstoff	4,35	5,03
Stickstoff	8,00	—
Sauerstoff	34,31	—

Von der Voraussetzung ausgehend, dafs die Formel $C_{48}H_{30}O_{14}$ das Aequivalent des Athamantins ausdrücke, berechnet sich für die von mir analysirte Nitroverbindung die Formel $C_{48}H_{27}(NO_4)_3O_{14}$, welche verlangt :

	In 100 Theilen :	
48 At. Kohlenstoff	288	50,97
27 „ Wasserstoff	27	4,78
3 „ Stickstoff	42	7,43
26 „ Sauerstoff	208	36,81
	<hr/> 565	<hr/> 100,00.

Die Differenz im gefundenen und berechneten Kohlenstoffgehalt dieser Nitroverbindung, bei deren Bildung kein

weiteres Zersetzungsproduct beobachtbar ist, möchte sich leicht daraus erklären, daß sich mehrere substituirte Verbindungen bilden, welche zusammen durch Wasser ausgefällt werden.

Trägt man Athamantin in starkes Bromwasser ein, so verwandelt es sich rasch in eine gelbe klebrige Masse, in welcher nach dem Auswaschen mit Wasser ein Bromgehalt nachweisbar ist. Auch wenn man das Athamantin in Wasser vertheilt und dann allmählig verdünntes Bromwasser zufügt, entsteht ein hellgelbes, harzartiges, schon in der Wärme der Hand erweichendes Product, welches sich zur Analyse nicht eignet. — Versetzt man eine concentrirte alkoholische Lösung von Athamantin mit Wasser und dann die entstandene Emulsion vorsichtig mit verdünntem Chlorwasser, bis sich ein schwacher Chlorgeruch zeigt, so erhält man ebenfalls eine hellgelbe harzartige Substanz, welche nur schwierig über Schwefelsäure im leeren Raum sich trocknen und dann zerreiben läßt. Die Analyse dieser Substanz gab die nachstehenden Resultate, welche annähernd mit der Formel $C_{48}H_{29}ClO_{14}$ übereinstimmen. Der zu hoch gefundene Wasserstoffgehalt erklärt sich aus einer Verflüchtigung von Chlorkupfer, welches sich im Chlorcalciumrohr ansammelte.

0,3771 gaben 0,2610 Wasser und 0,8758 Kohlensäure;

0,303 gaben 0,1015 Chlorsilber,

entsprechend :

	gefunden	berechnet $C_{48}H_{29}ClO_{14}$
Kohlenstoff	63,32	62,02
Wasserstoff	7,68	6,24
Chlor	8,28	7,34
Sauerstoff	20,72	24,40.

In trockenem Chlorgas backt das Athamantin unter Gewichtszunahme zusammen, wird gelb, zuletzt dunkel und

dickflüssig. In der ersten Zeit der Einwirkung hat das Product das Aussehen und die Eigenschaften des durch wässriges Chlor entstandenen; später entwickelt sich der Geruch der Valeriansäure, welche sich in kleinen Tropfen in der Röhre absetzt.

Ueber ein dem Amphibol ähnliches Mineral von Waldheim in Sachsen;

von Dr. A. Knop.

Im Serpentin von Waldheim kommt ein lauchgrünes, durchscheinendes Mineral auf etwa einen Zoll mächtigen Gängen vor, welches durch seine äußeren Beschaffenheiten an manche Abänderungen des Strahlsteins erinnert. Der Glanz ist glasig, und wo die stänglichen Aggregate ins Faserige verlaufen, seidartig. Die Härte etwa 5. Spec. Gewicht = 2,957. Parallel grad- bis krummfaserig. Die den Gang ausfüllende Parallelmasse ist durch Klüfte fast kubisch abgetheilt, die Klüfte mit Kalkspath ausgefüllt. Das Nebengestein ist sehr zersetzt, und fast nur aus einem Aggregat von krystallinischen Blättchen bestehend, welche theils einem chloritischen, theils einem glimmerartigen Minerale angehören dürften. Im Centrum der durch Kalkspathtrümmer verkitteten Reste von Absonderungsformen des ursprünglichen Gesteins fand sich stets ein harter, schwer zersprengbarer, knolliger Kern von Nufs-, Faust- bis Kopfgröße, welcher zerschlagen im Innern einen wohl characterisirten grobkörnigen und frischen *Granit* erkennen liefs, welcher nach der Oberfläche hin ganz allmählig in einen dunkelgrünen Serpentin überging, der

aufser seinen übrigen bezeichnenden Eigenschaften mit vielen Pikrolithtrümmern durchzogen war, die sich im Granit verliefen.

Da das frische amphibolartige Mineral also gangförmig in einem sichtlich von mächtigen Umwandlungsprocessen ergriffenen Gesteine enthalten war, machte es den Eindruck einer gleichzeitigen Neubildung. Um seine chemische Zusammensetzung kennen zu lernen unternahm ich eine Analyse, und mein verehrter College, Hr. Prof. Will, übergab eine Probe des Minerals Hrn. Stud. Wilhelm Hoffmann aus Darmstadt, durch dessen freundliche Bereitwilligkeit die chemische Kenntnifs des Minerals erweitert wurde. Die Analysen wurden im hiesigen academischen Laboratorium ausgeführt.

Das Mineral wurde durch Salzsäure von anhängenden Carbonaten befreit.

a, b, d und e wurden mit kohlsaurem Natron und Kali aufgeschlossen und daraus die Kieselsäure durch Eindampfen, Erhitzen über 100° , Aufweichen mit HCl, Lösen mit destillirtem Wasser, Filtriren, Glühen und Wägen bestimmt.

c, f, g wurden mit Fluorwasserstoff und verdünnter Schwefelsäure aufgeschlossen.

In c wurde die aufgeschlossene Masse zur Trockne verdampft und die überschüssige Schwefelsäure abgeraucht. Der Rückstand in HCl gelöst, die Lösung mit Chlorwasser versetzt und Thonerde, Eisenoxyd und Manganoxyd mit Ammoniak ausgefällt. A Niederschlag, B Lösung von Kalkerde, Magnesia und Natron.

Der Niederschlag A wurde in Salzsäure gelöst und gekocht, Thonerde und Eisenoxyd durch reine Natronlauge getrennt. Mangan mit unterchlorigsaurem Natron ausgeschieden.

Aus der Lösung B wurde Kalkerde durch oxalsaures Ammoniak ausgefällt und filtrirt, das Filtrat mit salpetersaurem Baryt behandelt und der überschüssige Baryt mit kohlsaurem Ammoniak beseitigt, das Filtrat eingetrocknet und heftig geglüht. Die entstandene Magnesia wurde durch Auslaugen mit Wasser vom Natron getrennt und als phosphorsaure Ammoniak-Talkerde, das Natron aber als schwefelsaures Salz durch Zusatz von Schwefelsäure und Abrauchen des Ueberschusses bestimmt.

In f und g wurde die mit Fluorwasserstoff und verdünnter Schwefelsäure aufgeschlossene Masse wie in c behandelt, die Thonerde aber von dem Eisenoxyd nach der Methode von Chancel mit unterschwefligsaurem Natron getrennt.

Das Filtrat in f wurde mit oxalsaurem Ammoniak zur Ausscheidung der Kalkerde behandelt, das magnesia- und natronhaltende Filtrat mit phosphorsaurem Ammoniak versetzt, um Magnesia auszuscheiden, und die abfiltrirte Natronlösung mit essigsaurem Bleioxyd gefällt, zur Ausscheidung von Schwefelsäure und Phosphorsäure, der Ueberschufs von Bleioxydsalz mit kohlsaurem Ammoniak entfernt und das Natron durch Zusatz von Salzsäure als NaCl gewogen.

In g wurde das mit Fluorwasserstoff aufgeschlossene Mineral zur Abscheidung von Thonerde, Eisenoxyd, Manganoxydul und Kalkerde eben so behandelt, als in f, die Magnesia aber mit arsensaurem Ammoniak gefällt, der Nieder-

schlag bei 100° getrocknet und als $\text{Mg}_2 \left\{ \begin{array}{l} \text{As} \\ \text{NH}_4 \end{array} \right\} + \text{H}$ gewogen.

Die natron-, schwefel- und arsensäurehaltende Lösung wurde im Wasserbad eingedampft und mehrfach mit Chlorammonium geglüht, bis das Gewicht constant blieb, das Natron als NaCl gewogen.

Die Analysen ergaben :

	A. Knop			W. Hoffmann				Mittel †)
	a.	b.	c.	d.	e.	f.	g.	
Si	58,442	58,977	58,661 *)	58,643	58,264	58,071 *)	57,623 *)	58,581
Al	—	—	1,515	—	—	1,919	1,742	1,725
Fe	—	—	5,649	—	—	5,527	5,795	5,657
Mn	—	—	0,254	—	—	0,514	0,319	0,362
Ca	—	—	11,526	—	—	10,283	10,761	10,842
Mg	—	—	10,011	—	—	11,119	10,832	10,654
Na	—	—	12,384	—	—	12,612	12,928	12,641
								<u>100,462.</u>

Der Sauerstoffgehalt aus dem Mittel der Analysen berechnet beträgt für :

Si	31,048	} 31,852
Al	0,804	
Fe	1,256	} 11,835.
Mn	0,080	
Ca	3,001	
Mg	4,262	
Na	3,236	

Das Mineral war wasserfrei und verlor beim Glühen nur etwa 0,5 pC. an Gewicht.

Das Sauerstoffverhältnifs der Basen R zur Kieselsäure und Thonerde ist $11,835 : 31,852 = 10 : 26,89$, oder nahezu $= 10 : 27$, was zu der Formel : $R_{10}\text{Si}_9$ oder vielleicht $R_3\text{Si}_2 + 7 R\text{Si}$ führen würde. Die Zusammensetzung ist zu basisch, um annehmen zu dürfen, dafs vielleicht ein kleiner Theil des anhängenden Carbonats nicht entfernt worden wäre und dem Mineral vielleicht die Formel $R\text{Si}$ zukommen würde; sie ist aber für die Zusammensetzung

*) Aus der Differenz.

†) Das Mittel der Kieselsäure wurde nur aus den direct bestimmten Mengen berechnet.

des Amphibols zu sauer. Saure Silicate oder Kieselsäure, welche dem Minerale hätten beigemengt sein können, waren auf dem Gange nicht wahrzunehmen. Eine Beimengung von Glimmer oder Chlorit, um die basische Natur dieses Körpers zu erklären, hätte den Thonerdegehalt bedeutender erhöhen müssen. Auch die Meinung Rammelsberg's, nach welcher alle Amphibole und Pyroxene Bisilicate sein sollen, paßt auf diese Zusammensetzung nicht.

Jedenfalls ist die Zusammensetzung dieses Minerals in sofern von Interesse, als es einen amphibolähnlichen Körper bildet, dessen Natrongehalt bei einem geringen Gehalte an Eisenoxydul gröfser als der des Arfvedsonits ist.

Ueber Camphenverbindungen ; nach *M. Berthelot* *).

Die Chlorwasserstoffverbindung des Terpentins, der s. g. künstliche Campher $C_{20}H_{16}$, HCl giebt, unter Umständen zersetzt, bei welchen jede Molecularumwandlung vermieden wird **), einen campherartig krystallinischen Kohlenwasser-

*) Im Auszug aus Compt. rend. XLVII, 266.

***) Nach einer anderen, in dieser Beziehung ausführlicheren Mittheilung Berthelot's (Institut 1858, 52) bewirkt er eine solche Zersetzung des s. g. künstlichen Camphers in der Art, daß er denselben mit dem 8- bis 10 fachen Gewichte getrockneter Seife oder dem 2 fachen Gewichte benzoësauren Natrons in zugeschmolzenen Röhren 30 bis 40 Stunden lang auf 240 bis 250° erhitzt, dann den gallertartigen Inhalt der Röhren in einem Destillationsgefäße erhitzt bis weisse Dämpfe sich zeigen, das Uebergegangene nochmals destillirt und dabei das zwischen 160 und 180° Uebergehende auffängt. Letz-

stoff $C_{20}H_{16}$, welcher die Polarisationsebene des Lichtes dreht, bei 46° schmilzt und bei etwa 160° siedet. Dieser Kohlenwasserstoff ist nach Berthelot das eigentliche *Camphen*. Er vereinigt sich mit Chlorwasserstoff vollständig zur krystallinischen Verbindung; unter Mitwirkung von Platinschwarz oxydirt wird er zu einer flüchtigen krystallinischen Substanz, die wie gewöhnlicher Campher $C_{20}H_{16}O_2$ aussieht und riecht, und vermuthlich mit demselben identisch ist.

Gewöhnlicher Campher $C_{20}H_{16}O_2$ wurde durch Erhitzen mit alkoholischer Natronlösung (in ähnlicher Weise, wie Cannizzaro den Benzoylwasserstoff $C_{14}H_6O_2$ in Benzylalkohol $C_{14}H_8O_2$ überführte) zu Borneol $C_{20}H_{18}O_2$ (Berthelot wählt für dieses die Bezeichnung *Camphol*). Der Campher wurde mit der alkoholischen Natronlösung in zugeschmolzenen Röhren auf 180 bis 200° erhitzt; der Inhalt der Röhren wurde dann mit Wasser versetzt*), das Ausgeschiedene sublimirt, das Sublimat mit Stearinsäure auf 200° erhitzt, mit welcher das Borneol (nicht der gewöhnliche Campher) unter diesen Umständen eine Verbindung eingeht, diese Verbindung ($C_{56}H_{52}O_4$) dann mit Natronkalk bei 120° zersetzt. Die hierbei freiwerdende flüchtige Substanz zeigte die physikalischen Eigenschaften und die Zusammensetzung des Borneols; sie ergab 77,6 pC. Kohlenstoff und 11,8 Wasserstoff, während sich nach der Formel $C_{20}H_{18}O_2$ 77,9 pC. Kohlenstoff und 11,7 Wasserstoff berechnen.

teres erstarrt sofort oder später; es wird durch Auspressen zwischen Fließpapier gereinigt; es ergab 87,8 pC. Kohlenstoff und 11,9 Wasserstoff, während die Formel $C_{20}H_{16}$ 88,2 pC. Kohlenstoff und 11,8 Wasserstoff verlangt.

*) Die wässerige Lösung enthält das Natronsalz einer eigenthümlichen harzartigen Säure, vielleicht $C_{20}H_{16}O_4$.

**Ueber die Bestandtheile des Meteorsteines vom
Capland;
von F. Wöhler *).**

Die merkwürdigen Meteorsteine, welche am 13. October 1838 Morgens 9 Uhr unter dem furchtbarsten, in weiter Ferne gehörten Donnergetöse im Bokkeveld, ungefähr 70 engl. Meilen von der Capstadt, niederfielen, haben in ihrer ungewöhnlichen äusseren Beschaffenheit die grösste Aehnlichkeit mit dem am 15. April 1857 bei Kaba in Ungarn gefallenen Steine, dessen Analyse ich kürzlich mitgetheilt habe **). Wie dieser haben sie eine fast schwarze Farbe und bestehen aus einer weichen, matten Masse, in der man nur wenige hellere Punkte bemerkt, indessen keine von den kleinen Kugeln, die in so grosser Menge in dem Kabasteine enthalten sind. Vom Capsteine ist zwar schon 1839 von Faraday eine Analyse mitgetheilt worden ***), allein diese giebt keine Rechenschaft von der auffallenden schwarzen Farbe des Steines. Es schien mir daher eine erneuerte Analyse desselben von um so grösserem Interesse zu sein, als sie in Aussicht stellte, auch in diesem Steine Kohle als Ursache der Farbe und damit im Zusammenhange vielleicht auch jene bituminöse Substanz zu finden, durch die der Kabastein so ausgezeichnet ist. Diese Vermuthung hat sich vollkommen bestätigt durch die folgenden Untersuchungen, die Herr Harris auf meinen Wunsch vorgenommen und zu denen Herr Director Hörnes auf das Bereitwilligste eine kleine Menge des seltenen Materials geliefert hat.

*) Wien. Acad. Ber. XXXV, 5.

***) Diese Annalen CIX, 344.

***) The London and Edinburgh Philosophical Magazine XIV, 368.

Der Gehalt an bituminöser Substanz gab sich sogleich dadurch zu erkennen, daß ein Stückchen Stein in einer Röhre erhitzt einen sehr deutlichen bituminösen Geruch entwickelte. Es wurden daher die ganzen zu Gebote stehenden Steinstückchen zerrieben, mit sorgfältig gereinigtem Alkohol ausgekocht und dieser abfiltrirt. Er hatte eine blafsgelbe Farbe angenommen und hinterließ beim vorsichtigen Verdunsten eine gelbliche, weiche, harz- oder wachsähnliche Substanz, ganz ähnlich der aus dem Kabasteine. Sie war in Alkohol wieder vollständig löslich und wurde durch Wasser wie ein Harz milchig daraus gefällt. Beim Erhitzen in einer Röhre schmolz sie leicht und zersetzte sich dann unter Abscheidung von schwarzer Kohle und Entwicklung eines stark bituminösen Geruches. Sie näher zu untersuchen, war auch hier wegen der zu kleinen Menge von Material nicht möglich. Aber unzweifelhaft ist es, daß auch diese aus dem Weltraume auf unsere Erde angekommene Meteormasse eine kohlenstoffhaltige Substanz enthält, die nur organischen Ursprungs sein kann.

Daß die fast schwarze Farbe des Steines von innig beigemengter amorpher Kohle herrührt, war leicht zu beweisen. An der Luft zum Glühen erhitzt, brannte er sich leicht hellbraun. Durch Behandlung mit Säuren verschwand die schwarze Farbe nicht. In Sauerstoffgas erhitzt, brannte er sich rasch hellbraun unter Bildung von Kohlensäure, deren Menge auf diese Weise bestimmt und woraus der Kohlengehalt berechnet wurde. Es wurde auch hier die Vorsicht gebraucht, die zugleich gebildete schweflige Säure aus dem Kohlensäuregas wegzunehmen, dadurch, daß dieses durch ein langes, mit Bleisuperoxyd gefülltes Rohr und von da durch Barytwasser und festes feuchtes Kalihydrat, beide gewogen, geleitet wurde. So wie das Sauerstoffgas, das vollkommen rein war, zu dem schwach glühenden Steinpulver trat, gab sich die Bildung

der Kohlensäure durch einen starken Niederschlag im Barytwasser zu erkennen. Auf diese Weise ergab es sich, daß der Stein 1,67 pC. Kohle enthält, ungerechnet die oben erwähnte Kohlenwasserstoffverbindung, die zuvor durch Alkohol ausgezogen war.

Bei dieser Verbrennung war es auffallend, daß so sehr viel Wasser zum Vorschein kam, obgleich das Steinpulver zuvor längere Zeit bei 100° getrocknet worden war. Zugleich bildete sich ein schwaches krystallinisches Sublimat, das auf Schwefelsäure und eben so deutlich auf Ammoniak reagierte. Es muß vorläufig dahin gestellt bleiben, ob das Wasser und das Ammoniak ursprüngliche Bestandtheile des Steines waren, oder aus dessen Elementen entstanden sind, oder ob der Stein in Folge seines Kohlegehaltes und seiner losen erdigen Beschaffenheit, gleich dem Thone, diese Bestandtheile erst später aus der Atmosphäre aufgenommen hat. Auch Faraday fand 6,5 pC. Wasser in diesem Steine, ohne aber anzugeben, bei welcher Temperatur er ihn getrocknet hatte.

Salzsäure löst aus dem Steine viel Eisenoxydul und Magnesia auf. Man bemerkt dabei eine nur äußerst schwache Wasserstoffgasentwicklung, zum Beweise, daß er nur wenig metallisches Eisen enthalten kann, wie er denn auch nur sehr schwach auf die Magnethadel wirkt. Er entwickelt mit der Säure nicht die geringste Menge Schwefelwasserstoff, zum Beweise, daß er den durch die Analyse gefundenen Schwefelgehalt nicht als Einfach-Schwefeleisen und nicht als Magnetkies enthält. Andererseits kann er keinen Schwefelkies, FeS^2 , enthalten, weil er beim starken Glühen in einer Glasröhre keine Spur Schwefel giebt. Wird er dagegen an der Luft zum Glühen erhitzt, so bemerkt man sogleich ganz stark den Geruch nach schwefliger Säure. Dieses Verhalten scheint anzuzeigen, daß er den Schwefel in Verbindung mit dem Nickel enthält, allein da die gefundene Schwefelmenge

= 3,38 pC. viel zu groß ist, um mit der gefundenen Nickelmenge = 1,30 pC. Einfach- oder Zweifach-Schwefelnickel zu bilden, so könnte man vermuthen, daß der Stein eine dem Nickeleisenkies oder dem Magnetkies ungefähr analoge Verbindung enthalte, in welchem letzteren das Einfach-Schwefeleisen durch Schwefelnickel vertreten wäre. Nimmt man eine Verbindung $\text{NiS} + \text{Fe}^2\text{S}^3$ an, so kämen auf 1,3 Nickel 3,14 Schwefel und 2,50 Eisen, und der Stein enthielte dann von dieser Verbindung 6,94 pC. Die kleine Differenz zwischen dem so berechneten und dem gefundenen Schwefelgehalte wäre daraus erklärbar, daß der Stein eine kleine Menge schwefelsaures Salz enthält. Heißes Wasser zieht in der That etwas schwefelsaure Magnesia aus, und auch die Auflösung in Salzsäure reagirt schwach auf Schwefelsäure.

Herr Harris machte von dem Steine drei Analysen, die eine durch Aufschließung mit kohlensaurem Kali-Natron, die zweite mit Flusssäure, die dritte mit Königswasser, aus welcher letzteren hervorging, daß der Stein nur 5,46 pC. seines Gewichtes von durch diese Säure nicht zersetzbaren Silicaten enthält. Diese Analysen haben folgende Körper als Bestandtheile dieses Steines ergeben. Um die große Aehnlichkeit auch in der Zusammensetzung mit dem Kabasteine anschaulich zu machen, setze ich diese daneben :

	Capland	Kaba
Kohle	1,67	0,58
Bituminöse Substanz	0,25	nicht bestimmt
Eisen	2,50	2,88
Nickel	1,30	1,37
Schwefel	3,38	1,42
Kieselsäure	30,80	34,24
Eisenoxydul	29,94	27,41
Magnesia	22,20	22,19
Kalk	1,70	0,66
Thonerde	2,05	5,38
	<hr/>	
	95,79	96,13

	Capland	Kaba
Uebertrag . . .	95,79	96,13
Chromoxyd . . .	0,76	0,61
Kali und Natron .	1,23	0,30
Manganoxydul . .	0,97	0,05
Kupfer	0,03	0,01
Kobalt	} . . Spuren	Spuren
Phosphor		
	98,78	97,30.

Der Gehalt an metallischem Eisen konnte nicht direct bestimmt werden, sondern wurde nach der im Vorhergehenden angegebenen Voraussetzung berechnet. Die bei der Analyse erhaltene ganze Menge von Eisenoxyd entsprach 33,15 pC. Eisenoxydul, von dem 3,21 abgezogen und als 2,50 metallisches Eisen in Rechnung gebracht wurden.

Durch Königswasser wurden aus dem Steine hauptsächlich Eisen und Magnesia aufgelöst, mit nur wenig Kalk, Thonerde und Manganoxydul. Nach Abzug der Eisenmenge, die als zum Schwefelnickeisen gehörend angenommen wurde, zeigte es sich, daß der Sauerstoff der mit dem Eisenoxydul und der Magnesia verbunden gewesenen Kieselsäure, die 28,22 pC. betrug, sehr nahe gleich war dem Sauerstoff dieser Basen, daß also auch hier wieder das durch Säure zersetzbare Mineral ein Magnesia-Eisenoxydul-Silicat von der Formel des Olivins ist $= 3 (\text{FeO}, \text{MgO}), \text{SiO}^3$.

Von dem durch Königswasser nicht zersetzbaren Silicate, das nur 5,46 pC. betrug, wurde zwar eine Analyse gemacht, allein die dazu angewendete Menge war zu klein, um ein zuverlässiges Resultat geben zu können. Zudem ist es sehr wahrscheinlich, daß es bei der Behandlung des Steines mit Königswasser schon partiell zersetzt worden ist. Es sei daher nur angeführt, daß dieses Silicat als Basen Thonerde, Magnesia, Kalk, Manganoxydul, Eisenoxydul, Kali und Natron enthielt. Sein Kieselsäuregehalt betrug ungefähr 44 pC.

Aus dem Vorhergegangenen läßt sich mit Wahrscheinlichkeit annehmen, daß der Meteorit vom Caplande ungefähr aus folgenden Gemengtheilen besteht :

Magnesia - Eisen - Olivin	84,32
Unzersetzbarem Silicat	5,46
Schwefelnickeisen	6,94
Chromeisenstein	1,11
Kohle	1,67
Bituminöser Substanz	0,25
Phosphor, Kobalt, Kupfer	Spuren
	<hr/>
	99,75.

Ueber einige Reductionserscheinungen ;

von *N. Beketoff* *).

Ich habe die Reductionswirkung untersucht, welche das Zink bei hoher Temperatur und im Dampfzustand ausübt. Als ich Zinkdampf in einem Strom von getrocknetem Wasserstoffgas auf Chlorbaryum einwirken liefs, beobachtete ich einmal eine oberflächliche Reduction des Chlorbaryums ; da aber das daraus abgeschiedene Metall durch die geringsten Spuren Feuchtigkeit oder Sauerstoff, die dem Wasserstoffgas beigemischt sind, wieder oxydirt wird, liefsen sich eigentlich befriedigende Resultate noch nicht erhalten und ich kann somit auch noch nicht mit Bestimmtheit angeben, daß das Baryum durch dampfförmiges Zink reducirt wird.

*) Gekürzt aus dem Bulletin de la société chimique de Paris, Séance du 11 Mars.

Ich versuchte nun, mittelst Zink einen Körper zu reduciren, welcher allerdings schwer reducirbar ist, aber einmal im freien Zustand abgeschieden großen Widerstand gegen chemische Veränderungen leistet. Ein solcher Körper ist das Silicium. Ich liefs Chlorsiliciumdampf, welchen ein Wasserstoffstrom zuführte, auf Zinkdampf in einer Porcellanröhre einwirken; schon der erste Versuch gelang vollkommen. Die inneren Wandungen der Röhre bedeckten sich mit glänzenden Krystallen von Silicium, und gegen den kälteren Theil der Röhre hin schied sich eine Zinkmasse ab, welche von flachen, mehrere Millimeter langen Krystallen von graphitartigem Silicium durchsetzt war.

Ein ähnlicher Versuch, der mit Fluorborgas angestellt wurde, läßt mich auch hoffen, daß sich das Bor leicht mittelst Zink reduciren läßt. In der That setzten sich an den Wandungen der Röhre, wenn auch in sehr geringer Menge, kleine rundliche Massen ab, die bei dem Reiben zu metallischen, auch in Königswasser glänzend bleibenden Blättchen wurden.

Die Reduction des Chloraluminiums ist mir noch nicht gelungen.

Ich will noch Einiges über eine Reduction anderer Art, die des Baryums durch Aluminium, hinzufügen. Schmilzt man Chlorbaryum in einem Kohletiegel zusammen mit einem Stück Aluminium, so schwimmt letzteres auf der Oberfläche des Salzes; die von der anhängenden Substanz befreite Metallmasse enthält keine Spur Baryum. Ich versuchte nun, den Baryt selbst durch Aluminium zu reduciren, in der Hoffnung, die Reduction möge hier vor sich gehen auf Grund der großen Verwandtschaft des Aluminiums zum Sauerstoff, und daß sie noch begünstigt werden möge durch die Tendenz der Thonerde sich mit Baryt zu ver-

binden. Da indessen der Baryt sehr schwer schmelzbar ist, habe ich als Schmelzmittel etwas Chlorbaryum zugesetzt. Das Resultat des Versuchs entsprach meiner Erwartung. In einem ersten Versuch erhielt ich eine grofskrystallinische Metallmasse, die etwas dunkeler war als Aluminium und auf einigen Flächen gelblichen Reflex zeigte; sie ergab bei der Analyse 24 pC. Baryum. Ein zweiter Versuch ergab mir eine ähnliche, aber bis zu 33 pC. Baryum enthaltende Legirung. Diese Legirung zersetzt das Wasser leicht bei gewöhnlicher Temperatur, merkwürdiger Weise aber ohne ihm alkalische Reaction zu ertheilen; dies könnte darauf beruhen, dafs das Baryum und das Aluminium sich gleichzeitig oxydiren (bekanntlich wird das Aluminium durch wässrige Alkalien angegriffen) und die so entstandene Thonerde sich mit dem Baryt sofort verbindet.



Ausgegeben den 9. Juni 1859.

