



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
Röttemeyerstr. 22

ANNALEN
DER
C H E M I E
UND
PHARMACIE.

HERAUSGEGEBEN
VON
FRIEDRICH WÖHLER, JUSTUS LIEBIG
UND HERMANN KOPP.

BAND CIII.

(MIT EINER FIGURENTAFEL.)

LEIPZIG UND HEIDELBERG.
C. F. WINTER'SCHE VERLAGSHANDLUNG.

1857.

Chemistry Lib.

ANNALEN
DER
C H E M I E
UND
PHARMACIE.

QD 1
J9
v. 103-104
~~CHEMISTRY~~
~~LIBRARY~~
BIOCHEM.
LIBRARY

HERAUSGEGEBEN
VON
FRIEDRICH WÖHLER, JUSTUS LIEBIG
UND HERMANN KOPP.

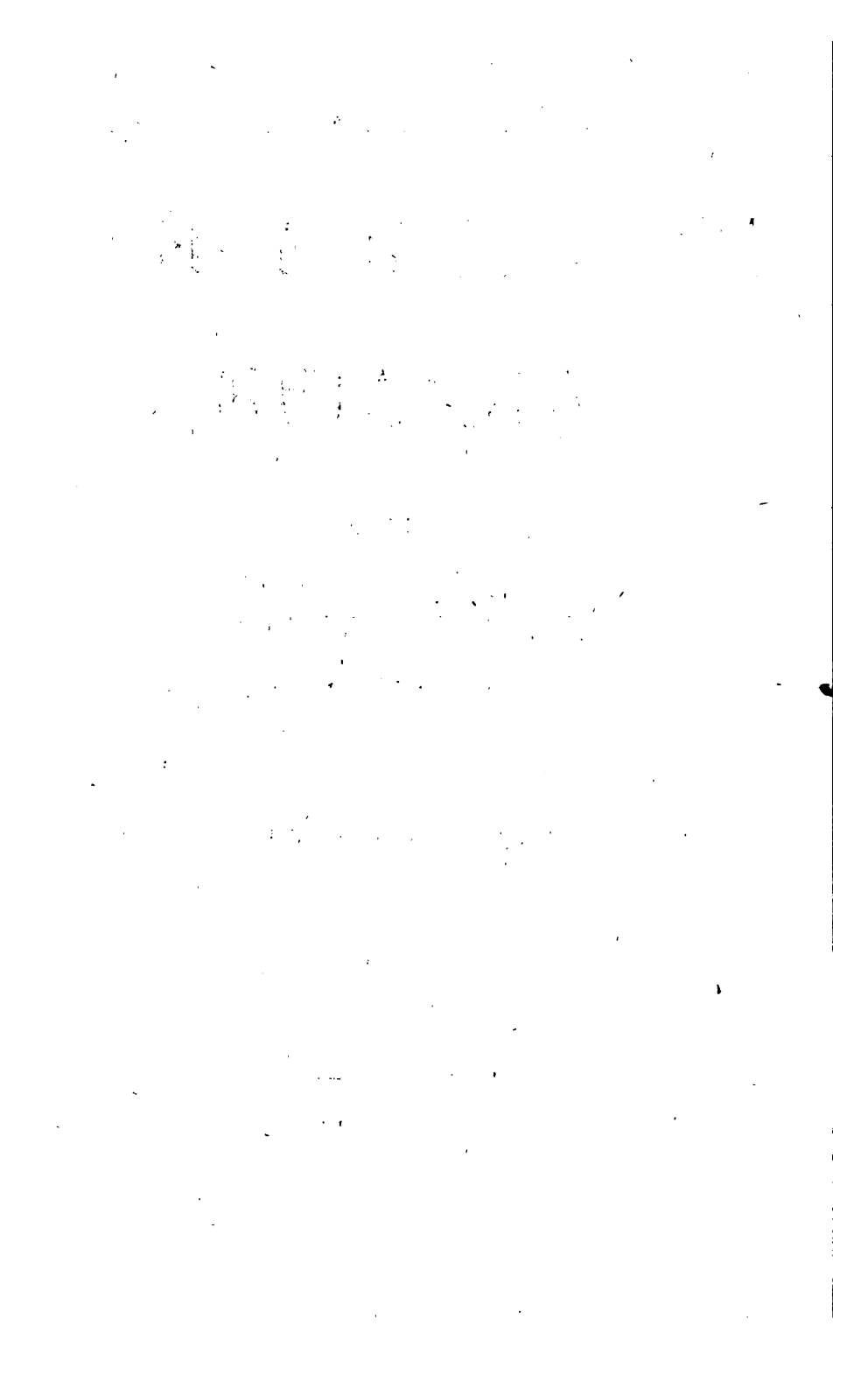
NEUE REIHE. BAND XXVII.

(MIT EINER FIGURENTAFEL.)

LEIPZIG UND HEIDELBERG.
C. F. WINTER'SCHE VERLAGSHANDLUNG.

1857.

644315



Inhaltsanzeige des CIII. Bandes.

Erstes Heft.

	Seite
Ueber die Destillationsproducte fossiler und anderer Substanzen als Beleuchtungsmittel, und Untersuchung der Destillationsproducte des bituminösen Sandes von Heide in Holstein; von Dr. Theophil Engelbach	1
Ueber die Umwandlung des kohlen sauren Mangan oxyduls in höherer Temperatur; von Dr. W. Reifsig	27
Ueber eine Bildungsweise der Capronsäure und Buttersäure; von Dr. C. Kraut	29
Ueber eine neue Trennung des Cadmiumoxyds vom Zinkoxyd; von C. Aabel und G. Ramdohr in Marburg	33
Untersuchungen aus dem academischen Laboratorium in Göttingen; Abtheilung des Prof. H. Limpricht :	
9) Ueber gepaarte Säuren und insbesondere über Sulfosalicylsäure; von O. Mendius	39
10) Darstellung des Oenanthylens aus dem Oenanthol; von H. Limpricht	80
Untersuchungen über die Aminsäuren der einbasischen Säuren; von A. Cahours	87
Künstliche Darstellung farbloser Thonerdekrystalle; nach A. Gaudin	92
Zur Geschichte des Thialdins; von A. W. Hofmann	93
Untersuchungen über flüchtige Basen und Säuren im peruanischen Guano; von Eugen Lucius aus Erfurt	105

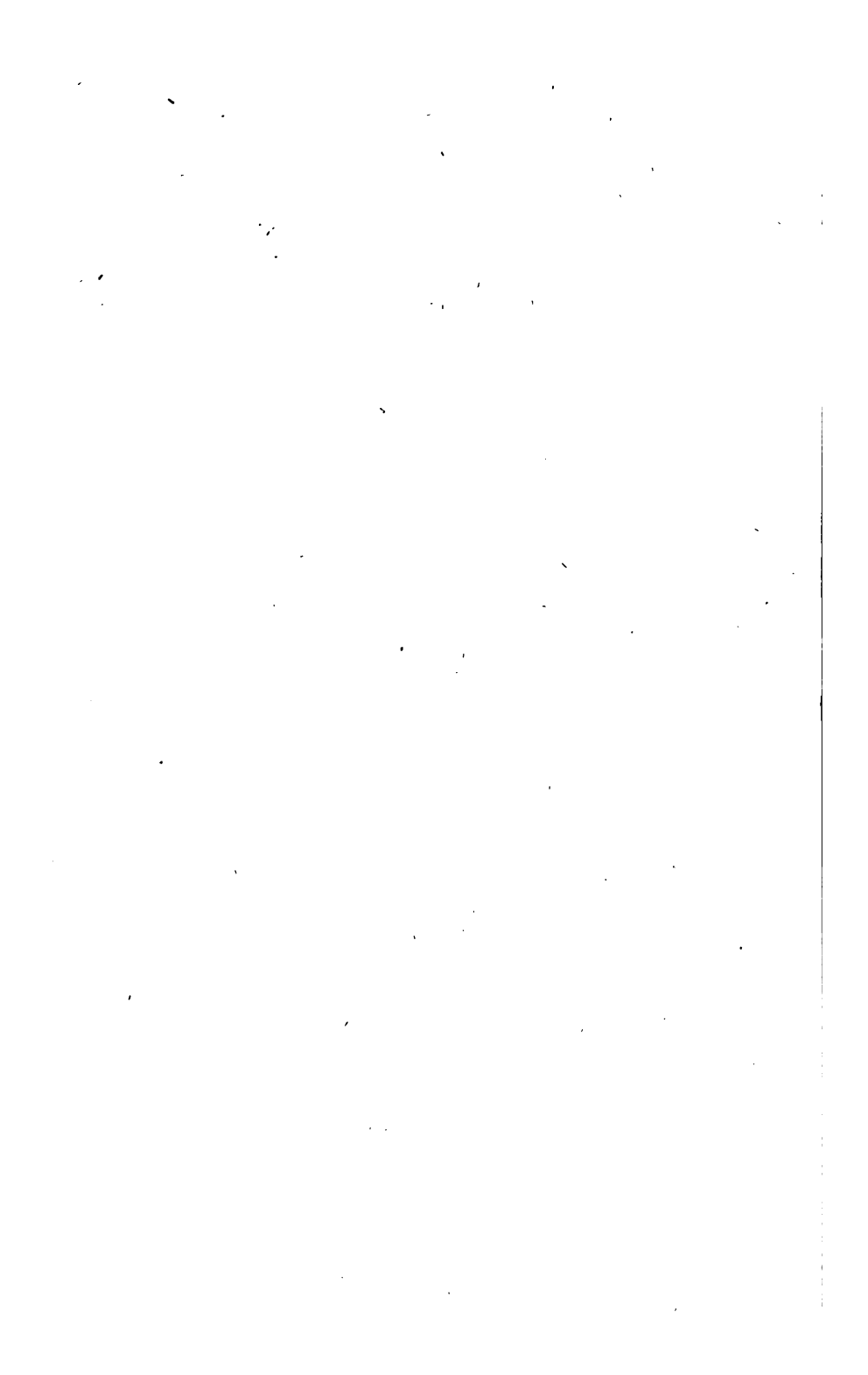
	Seite
Ueber einige neue, Salpetersäure und Essigsäure, und Salpetersäure und Ameisensäure enthaltende Doppelsalze; von Demselben	113
Verfahren um Substanzen mit Wasser über 100° zu erhitzen . . .	117
Ueber die Zusammensetzung einiger amerikanischer Felsarten; von Dr. J. Schiel	119
Zusammensetzung der Luft auf der hohen Prairie; von Demselben	120

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

Ueber die Gruppierung der Elemente nach ihrem chemisch-physikali- schen Character; von E. Lenfsen	121
Ueber die chemischen Bestandtheile des Gehirns; von Dr. Wilhelm Müller	131
Ueber den Nachweis des Strychnins; von Richard Hagen . . .	159
Ueber methylphosphorige Säure; von Dr. Hugo Schiff	164
Zur Kenntnifs der Phosphorsäure-Amide; von Demselben . . .	168
Notiz über idiochemische Induction; von Adolf Baeyer . . .	178
Ueber das Methylchlorür; von Demselben	181
Ueber einige Zersetzungsproducte des fettsauren Kalks; von Dr. T. Petersen	184
Ueber den Kupferglimmer von Altenau; von G. Ramdohr . . .	189
Beiträge zur chemischen Kenntnifs des Fötuslebens; von J. Schlofs- berger in Tübingen	193
Ueber einige neue Zersetzungsweisen von Körpern aus der Harn- säuregruppe; von Dr. H. Hlasiwetz	200
Ueber eine Verbindung von Silicium mit Wasserstoff; von F. Wöh- ler und H. Buff	218
Ueber die Affinität zwischen Stickstoff und Titan; von H. Sainte- Claire Deville und F. Wöhler	230
Ueber den Fichtelit; von T. Edwards Clark aus Cambridge in Massachusetts	236
Notiz über das weinsaure Nickeloxydul-Kali; von C. Fabian . .	248

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

	Seite
Ueber das physiologische Verhalten des Guanins; von Dr. G. Kerner	249
Ueber die Verbindungen des Guanins mit Brom- und Jodwasserstoff- säure; von Demselben	268
Ueber einige Reactionen des Morphiums; von Apotheker Ludwig Kieffer in Gottmadingen	271
Ueber die Producte der trockenen Destillation des rheinischen Blät- terschiefers (<i>Schiste bitumineux</i>), der sächsischen so wie der thüringischen Braunkohle, und die Anwendung derselben als Beleuchtungsmaterialien; von Dr. Hermann Vohl in Bonn	283
Ueber die Oxalate der schweren Metalloxyde; von A. Souchay und E. Lenfsen	308
Ueber einige Verbindungen und Verwandlungen des Acetamids; von Adolph Strecker	321
Ueber Jodacetyl; von F. Guthrie	335
Mittheilungen aus dem Laboratorium des Royal College of Chemistry in London; von Dr. A. W. Hofmann :	
IV. Ueber die Einwirkung der Schwefelsäure auf die Anisin- säure; von Louis Zervas	338
V. Ueber das Nitrophenol; von Dr. A. W. Hofmann . .	347
VI. Ueber eine neue Bildungsweise des Triäthylamins; von Demselben	352
VII. Bildungsweise der krystallinischen Verbindung der Jod- wasserstoffsäure mit dem Phosphorwasserstoff; von Demselben	355
VIII. Notiz über phosphor-, arsen- und antimonhaltige Platin- und Goldbasen; von Demselben	357
Schwimmer-Bürette; von L. O. Erdmann	359
Entdeckung der Borsäure im Pflanzenreiche; von Dr. Wittstein und F. Apoiger	362
Ueber das Nitroform; von L. Schischkoff	364
Ueber die Oxydation des Glycols und die Formel der Kohlensäure; nach A. Wurtz	366



ANNALEN DER CHEMIE UND PHARMACIE.

CIII. Bandes erstes Heft.

Ueber die Destillationsproducte fossiler und anderer
Substanzen als Beleuchtungsmittel, und Untersuchung
der Destillationsproducte des bituminösen Sandes von
Heide in Holstein;

von Dr. *Theophil Engelbach.*

Unter den Unternehmungen, die in der neuesten Zeit der Gegenstand industrieller Thätigkeit geworden sind, ist vielleicht keine mit so lebhaftem Interesse aufgenommen und verfolgt, als die Gewinnung fester und flüssiger Beleuchtungsstoffe aus Fossilien. Von menschenfreundlichen Forschern mit der Absicht in Anregung gebracht, durch die Benutzung der todten Schätze, die die Erdoberfläche birgt, ein Mittel zur Hebung des Nationalwohlstandes zu gewinnen, hat sie den Speculationsgeist geweckt und verspricht insofern für die gesellschaftlichen Zustände wichtig zu werden, als sie voraussichtlich die Anwendung vegetabilischer Oele und thierischer Fette zur Beleuchtung allmählig verdrängen und weite Strecken Landes, bisher dem Oelbau gewidmet, zu anderweitiger Cultur disponibel machen wird.

Die Zersetzung, welche viele organische Körper in höherer Temperatur erleiden, ist die Quelle leuchtfähiger gasförmiger, flüssiger und fester Stoffe. Die vegetabilischen Ueberreste der gegenwärtigen und früherer geologischer Perioden, die Torfmoore, die Lager von Ligniten und Stein-

kohlen, von bituminösen Schiefeln und Erdharzen bieten dazu ein gewissermaßen unerschöpfliches Material.

Die Anwendung mineralischer Leuchtstoffe ist nicht neu; sie fand schon längst in den Gegenden statt, in denen die Natur selbst die Mühe der Darstellung übernahm. Flüssige Kohlenwasserstoffe (Naphte) sammeln sich an vielen Orten (Baku am caspischen Meer; Amiano, Monte Ciaro in Italien) als das Product der trockenen Destillation unterirdischer Kohlenlager in höheren Schichten, oder treten an die Oberfläche des Bodens. Dem Paraffin ähnliche oder mit ihm identische Körper, wie Ozokerit (Borystow in Galizien), Fichtelit und Hatchetin finden sich als Endproduct eines Verwesungsprocesses in der Natur und werden zum Theil schon längst als Kerzen benutzt. — Die künstliche Gewinnung ähnlicher Verbindungen bildete sich allmähig aus, seitdem man den Producten der trockenen Destillation eine größere Aufmerksamkeit schenkte. Vor Reichenbach's denkwürdigen Untersuchungen waren die Kenntnisse über die Natur derselben sehr beschränkt; man wufste, daß die dabei auftretenden Gase theilweise brennbar waren, daß der wässerige Theil des Destillates bei sauerstoffhaltigen Verbindungen vorwiegend freie Säure, bei stickstoffreichen Ammoniak enthielt; man kannte die antiseptische Eigenschaft des Theers; seine dickflüssige Consistenz leitete man von Brandharzen ab, die riechenden Bestandtheile bezeichnete man als Brandöle. — Faraday erkannte (1825) die Natur der flüchtigen Kohlenwasserstoffe, die sich aus comprimirtem Leuchtgas abscheiden, sowie den wesentlichen Antheil, den dieselben an der Leuchtkraft des Gases haben, in dem sie in Dampfform enthalten sind.

Reichenbach isolirte (1830) aus dem Buchenholztheer eine große Zahl vorher unbekannter Verbindungen. Die Untersuchungen von Kidd, Runge, Laurent, die späteren von Hofmann und Mansfield haben über viele Bestand-

theile des Steinkohlentheers Licht verbreitet. Die Destillationsproducte der Harze wurden von Pelletier und Walter, die der thierischen Materien von Unverdorben und Anderson untersucht.

Das Ergebnifs dieser Untersuchungen läfst sich in dem allgemeinen Ausdruck zusammenfassen, dafs der Theer neben harzigen und leicht oxydirbaren Stoffen, deren Natur noch unbekannt ist, immer feste oder flüssige Kohlenwasserstoffe, von verschiedener Zusammensetzung, enthält, häufig mit sauren und basischen Verbindungen gemengt. — Diese Kohlenwasserstoffe sind die Leuchtstoffe.

Wenn die schon früher versuchte Anwendung solcher Oele, die aus dem bei der Bereitung des Leuchtgases in so großer Menge erhaltenen Theer gewonnen wurden, eine weitere Verbreitung nicht fand, so ist diefs ihrer Flüchtigkeit und ihrem hohen Kohlenstoffgehalte, der den gewöhnlicher Brennöle weit übersteigt und einen starken Luftzug nothwendig macht, wenn die Flamme nicht rufen soll, zuzuschreiben. Es fehlte an zweckmäfsig construirten Lampen. Reichenbach's Entdeckung des Paraffins im Buchenholztheer und seine Empfehlung desselben als Material zu Kerzen gerieth, da es an einer vortheilhaften Gewinnungsmethode fehlte, allmählig in Vergessenheit und fing erst dann an ihre Früchte zu tragen, als die Darstellung desselben aus fossilen Brennstoffen aufgefunden wurde und die neueren Verbesserungen in der Lampenconstruction die allgemeinere Verwendung der mit dem Paraffin immer gleichzeitig gewonnenen Oele möglich machte. So trat (zuerst in Manchester 1850 durch James Young) die technische Gewinnung dieser Leuchtstoffe ins Leben. Man hat bei derselben, neben der Production von Paraffin, keineswegs die Darstellung bestimmter chemischer Verbindungen, sondern nur die solcher Gemenge von Kohlenwasserstoffen im Auge, die mit leuchtender

Flamme brennbar, von übelriechenden oder Sauerstoff absorbirenden Verbindungen frei sind und in Bezug auf ihre Flüssigkeit gewissen Anforderungen entsprechen. Noch sind zwar nicht alle Hindernisse beseitigt, die einem neuen Fabrikationszweige gewöhnlich im Wege stehen, aber es steht zu erwarten, daß die Thätigkeit und Ausdauer der technischen Chemiker sie überwinden wird.

Bevor ich zu der Mittheilung der Resultate übergehe, welche ich bei der Untersuchung eines in ähnlicher Weise verwendbaren und in Lagern von großer Mächtigkeit auftretenden bituminösen Sandes erhalten habe, halte ich es für angemessen, die wissenschaftlichen Grundsätze, auf denen die Gewinnung gasförmiger, flüssiger und fester Leuchtstoffe beruht, und die Gewinnung der beiden letzten selbst ihren allgemeinsten Umrissen nach zu entwickeln.

Verbindungen der einfachsten Zusammensetzung, Kohlenwasserstoffe, spalten sich in hoher Temperatur in mehrere Verbindungen, unter denselben Umständen entweder beständig, oder durch ihre Flüchtigkeit einer weiteren Zersetzung entgehend. Führt man dieselben in die Sphäre der Zersetzung zurück, so zerfallen die gebildeten Stoffe aufs neue, bis als Endproduct fortgesetzter Zerlegung rückständige (wasserstoffhaltige) Kohle und Wasserstoff auftreten.

Sauerstoffhaltige organische Körper erleiden unter denselben Umständen zuerst eine in ihrem Innern vorgehende Verbrennung; der Sauerstoff tritt aus in der Form von Wasser, Kohlensäure und mit gleichzeitig gebildeten Kohlenwasserstoffen zu sauren oder indifferenten (Alkohole, Acetone) Verbindungen vereinigt.

Stickstoffhaltige organische Verbindungen geben ihren Stickstoff zum Theil in der Form von Ammoniak oder kohlen-saurem Ammoniak, zum Theil als Cyan oder Cyanwasserstoff ab; der gleichzeitig stattfindenden Bildung von Ammoniak

und Kohlenwasserstoffen verdanken die zahlreichen, dem Ammoniak analogen stickstoffhaltigen Basen ihre Entstehung.

Die gebildeten Producte stehen mit der chemischen Natur der zerlegten Verbindung in nothwendigem Zusammenhange; sie gelten nur für eine bestimmte Temperatur; sie erleiden häufig neue Veränderungen, wenn sie der gleichzeitigen Einwirkung dritter Körper ausgesetzt sind. Das feste Paraffin wird bei schwacher Rothglühhitze gebildet, bei starker Glühhitze dagegen wieder in flüssige Kohlenwasserstoffe zerlegt. Umgekehrt entsteht das sehr beständige Naphthalin nur in sehr hoher Temperatur.

Gegenwart von Schwefel kann die Bildung von schwefliger Säure, von Schwefelwasserstoff oder Schwefelkohlenstoff, von Schwefelammonium und Schwefelcyanammonium veranlassen; Kohlensäure bildet mit glühender Kohle Kohlenoxyd; Wasserdampf Kohlenoxyd und Wasserstoff u. s. w.

Bei der trockenen Destillation von Holz, Torf, Ligniten, Steinkohlen und Harzen entwickeln sich also allgemein Gase; es verdichtet sich eine wässerige Flüssigkeit und ein öliger oder zäher dunkler Theer; eine wasserstoff- oder stickstoffhaltige Kohle bleibt nebst den Aschenbestandtheilen im Rückstande. Es vereinigen sich hierbei zwei Umstände, die eine große Mannichfaltigkeit der Producte zur Folge haben; es sind diefs:

1) die complexe Zusammensetzung dieser Stoffe;

2) die in den verschiedenen Theilen des Destillirgefäßes ungleich hohe Temperatur, in deren Folge schon gebildete Verbindungen eine weitere Zersetzung erleiden. Das Product enthält somit nicht blofs Zersetzungsproducte des angewandten Materials, sondern auch Zersetzungsproducte der Zersetzungsproducte.

Das wässerige, aus den oben angegebenen Stoffen erhaltene Destillat enthält, abgesehen von Verbindungen, die

von beigemengten mineralischen Bestandtheilen (Schwefelmetallen) herrühren, Essigsäure und (mit Ausnahme der stickstofffreien Harze) auch Cyan und Ammoniak. Warum Holz und Torf viel mehr sauerstoffhaltige Verbindungen liefern, als die übrigen, zeigt ein Blick auf die nachstehende Zusammenstellung, in der die Bestandtheile der aschenfreien Substanz berechnet sind. Der Stickstoffgehalt ist nicht besonders angegeben, er übersteigt in der Steinkohle nicht 2 pC., sinkt im Holze nicht bedeutend unter 1 pC.

	Holz von Fagus sylvatica	Torf von Long nach Regnault	Braunkohle v. Schöninggen nach Varren- trapp	Steinkohle v. Cauzon nach Regnault	Pininsäure $C_{10}H_{16}O_4$
Kohlenstoff	48,53	60,89	69,57	84,88	79,47
Wasserstoff	6,30	6,22	5,53	5,75	9,93
Sauerstoff	45,17	32,89	24,90	9,37	10,60
Stickstoff					—
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00.

Die gebildeten sauerstofffreien und sauerstoffhaltigen Verbindungen sind je nach dem angewandten Material verschieden und für dieses oft charakteristisch. So weit die Erfahrungen jetzt reichen, liefert *Holz* (und *Torf*) neben Essigsäure, die sich auch in den Producten der folgenden findet, Methylalkohol, essigsäures Methoxyd, Aceton und einige wenig bekannte sauerstoffhaltige Verbindungen; Kressylalkohol, Oxyphensäure in geringer Menge, einige Glieder der Reihe C_nH_{2n-6} , aber nur wenig Benzol; ferner Paraffin und weniger bekannte Kohlenwasserstoffe. Im *Steinkohlentheer* finden sich neben den anderen Gliedern der Benzolreihe auch reichlich Benzol, Phenylalkohol, die öligen Basen Anilin, Chinolin, Picolin und Pyrrhol, und je nach der Temperatur Paraffin oder Naphtalin und Paranaphtalin.

Für den *Fichtenharztheer* sind die Kohlenwasserstoffe Toluol (Retinaphte), Retinyl isomer mit Cumol, Retinol $C_{10}H_{18}$, ferner Metanaphtalin charakteristisch. Das Destillat der *Bitume* enthält nach Völckel Kohlenwasserstoffe der Formel $n(C_6H_6)$; das der *bituminösen Schiefer* nach Laurent solche, die mit dem ölbildenden Gase polymer sind.

Wenn man auf den Grund dieser Verhältnisse die neuerdings zuweilen gestellte Frage beantworten will, ob ein Fossil als Steinkohle oder als bituminöser Schiefer u. s. w. zu betrachten sei, so darf man dabei nicht außer Augen lassen, daß nur die Vergleichung solcher Producte entscheiden kann, die unter denselben Umständen gewonnen sind; es erscheint unzulässig, aus dem Umstande, daß ein Fossil beim Erhitzen in einer Glasretorte kein Naphtalin lieferte, irgend eine Ansicht über seine Natur abzuleiten.

Die entwickelten Gase sind im Wesentlichen immer dieselben und die stattfindenden Verschiedenheiten nur quantitative. Beim Beginn der Destillation entweicht Kohlensäure, deren Menge bei gesteigerter Hitze bald abnimmt, Kohlenoxyd und ölbildendes Gas wiegen dann vor; bei noch höherer Temperatur treten Grubengas und Wasserstoff an die Stelle des ölbildenden Gases; in dem letzten Stadium endlich, in der hellen Rothglühhitze entweicht nur Wasserstoff, von Grubengas und wenig Kohlenoxyd begleitet. Ein Theil der gleichzeitig gebildeten flüchtigen Stoffe mischt sich in Dampfform dem Gase bei; dies Gemenge von Gasen und Dämpfen dient, wenn es kohlenstoffreich genug ist, um mit leuchtender Flamme zu brennen, als Leuchtgas.

Die Zersetzungstemperatur ist für verschiedene Verbindungen verschieden. Holz und Torf werden bei einer verhältnißmäßig niedrigen Temperatur unter Entwicklung von Kohlensäure, Kohlenoxyd und wenig ölbildendem Gase verkohlt; die bei höherer Temperatur entwickelten brennbaren

Gase finden folglich keine leuchtfähigen Dämpfe mehr vor; daher die alte Erfahrung, daß gewöhnliches Holz- oder Torfgas sich zur Beleuchtung nicht eignen.

Aus dem Vorhergehenden folgt, daß man verschiedene Wege einzuschlagen hat, je nachdem man die Gewinnung gasförmiger, oder die flüssiger und fester Leuchtstoffe bezweckt.

Im ersten Falle sucht man durch eine sogleich angewandte hohe Temperatur die Bildung des Theers möglichst zu beschränken; die Harzgasbereitung nach Selligues, der White'sche Hydrocarbonproceß, sowie das Verfahren zur Darstellung eines guten Leuchtgases aus Torf und Holz, beruhen auf dem Princip, daß feste oder flüssige Kohlenwasserstoffe bei wiederholtem Erhitzen vor ihrer gänzlichen Zerstörung in einfachere leuchtende Verbindungen zerfallen, die einem brennbaren, nicht leuchtenden Gase beigemischt, dasselbe leuchtfähig machen.

Bei der Gewinnung flüssiger und fester Producte sucht man umgekehrt durch eine vorsichtige Steigerung der Temperatur die Zersetzung derselben in gasförmige zu verhindern.

Zur Gewinnung des Paraffins und der Oele eignen sich Torf, Braunkohle, Steinkohle und bituminöse Schiefer, jedoch nicht in gleichem Grade. Bei den drei erstgenannten ist der gewonnene Coak ein werthvolles Product, wenn sein Aschengehalt nicht zu bedeutend ist; der Rückstand der bituminösen Schiefer ist zur Alaunfabrikation anwendbar. Außerdem entscheiden örtliche und andere Rücksichten bei ihrer Wahl.

Die Destillation der Rohstoffe wird entweder in Schachtöfen oder in Retorten ausgeführt. Bei den ersten giebt ein Theil des Materials im Ofen durch seine Verbrennung die zur Destillation erforderliche Hitze. Von Belford zuerst angewandt, sind sie von Kane und Sullivan bei der Verarbeitung des Torfes in Irland eingeführt und von Wagen-

mann zu der der Braunkohlen empfohlen. Sie bestehen wesentlich aus einem gemauerten, oben verschließbaren, nach unten verjüngten Conus mit Rost. Die Feuerung wird entweder auf dem Roste, unter dem sich ein Zugloch befindet, begonnen und die gebildeten Dämpfe strömen dann, während die oben zur Beschickung dienende Oeffnung geschlossen ist, durch einen seitlichen Kanal in Verdichtungskammern mit vielfacher Circulation, aus denen sich Theer und Theerwasser in ein Reservoir ergießen, während die Gase in die Esse entweichen, durch welche der Zug hervorgerufen und regulirt wird. — Oder das Feuer wird oben angezündet und schreitet nach unten fort, und der von oben eintretende Luftstrom zieht durch ein System von Verdichtungskanälen, die unter dem Roste beginnen. — Wenn die Entwicklung flüchtiger Producte nachläßt, so werden die Zuglöcher geschlossen und die rückständigen Coaks durch eine seitliche, verschließbare Oeffnung ausgezogen.

Bei der Destillation aus Retorten dienen den Gasretorten ähnliche gusseiserne Halbcylinder, bei denen aber das Abzugsrohr für die Dämpfe an der dem Roste gegenüberliegenden Seite angebracht ist. Die Abzugsröhren mehrerer Retorten vereinigen sich in einem Sammelrohre, das zu den Condensationsapparaten führt.

Wesentlich ist bei jeder Art von Einrichtung, daß die gebildeten Dämpfe leicht abfließen können, weil sie bei längerem Verweilen im Heizraume theilweise zerlegt werden. Das Material wird im lufttrockenen Zustande angewandt; der (dann stets noch vorhandene) Wassergehalt desselben scheint eher günstig als nachtheilig zu sein. Brown liefs während der Destillation einen Strom von überhitztem Wasserdampf durch die Retorte gehen, um die gebildeten Dämpfen möglichst schnell wegzuführen; allein dieß Verfahren ist wieder verlassen worden.

Die Ableitungsröhren müssen, um einer Verstopfung durch abgelagerte feste oder dickflüssige Theile vorzubeugen, sehr weit sein und zugleich eine große Längenentwicklung haben, um die verdampften Stoffe, die sich aus dem Gase nur langsam abscheiden, möglichst zu verdichten. — Die entwickelten Gase werden zweckmäßig zur Heizung bei der gleichzeitig betriebenen Reinigung der Oele verwandt.

Die erhaltenen Destillationsproducte sammeln sich in Behältern, deren Temperatur man nicht unter $+ 30^{\circ}$ C. sinken läßt. Die ölige Flüssigkeit, die sich bei dieser Temperatur leicht von dem wässerigen Theile scheidet, wird in eine Destillirblase gepumpt.

In einer ersten Rectification sondert man das Destillat in Oele von drei verschiedenen Dichten, deren letztes gewöhnlich in der Vorlage erstarrt und als Paraffinmasse bezeichnet wird. Der in der Blase bleibende Rückstand dient als Asphalt.

Die weitere Reinigung der erhaltenen Oele hat den Zweck, sie von sauren, basischen und von leicht oxydirbaren Stoffen zu befreien und wird durch Behandlung mit concentrirter Säure, Oxydationsmitteln und alkalischen Laugen bewerkstelligt. — Die zu reinigenden Oele werden in mit Schaufelapparaten versehenen Ständern zuerst mit starker Lauge gemengt, wobei sie ihre Farbe zum Theil, den üblen Geruch beinahe ganz verlieren; dann folgt eine Behandlung mit (2 bis 8 pC.) concentrirter Schwefelsäure, in mit Blei ausgelegten Fässern. Ein Zusatz von chromsaurem Kali oder Braunstein und Salzsäure ist dabei häufig von Nutzen. Das wieder geklärte Oel wird sodann abgezogen, mit verdünnter Lauge entsäuert und einer neuen Rectification unterworfen.

Jede der vorhergewonnenen drei Portionen liefert hierbei wieder ein leichtflüssiges und ein öliges Destillat, die man nach ihrem specifischen Gewicht trennt. — Der bei der Destillation der Paraffinmasse bleibende Rückstand wird bei

niedriger Temperatur der Krystallisation überlassen und das abgeschiedene Paraffin vom dicken Oele durch die Presse geschieden. Die Reinigung des rohen Paraffins geschieht entweder, indem man die noch gefärbten Kuchen mit einem gleichen Gewichte concentrirter Schwefelsäure bei einer 100° nicht übersteigenden Temperatur erhitzt und zuletzt in alkalischem Wasser umschmilzt, oder indem man es wiederholt aus dem gewonnenen farblosen Oele umkrystallisirt und auspresst. — Die Anwendung von heißer Schwefelsäure beruht darauf, daß sie noch zurückgehaltene flüssige Stoffe und färbende Körper entweder löst, oder unter Abscheidung von Kohle zerstört, während sie auf Paraffin nicht einwirkt.

Das gewonnene Paraffin zeigt die allgemeinen Eigenschaften der unter diesem Namen zusammengefaßten Kohlenwasserstoffe, auf die ich später zurückzukommen habe. Um seinen niedrigen Schmelzpunkt etwas zu erhöhen, setzt man demselben beim Einschmelzen zur Kerzenfabrikation eine geringe Menge Stearinsäure zu. — Die erhaltigen öligen Producte sind, wie schon erwähnt, immer Gemenge mehrerer Verbindungen, verschieden nach den Rohstoffen, aus denen sie gewonnen wurden; sie stimmen in ihrem allgemeinen physikalischen Verhalten und in dem Character überein, mit glänzendem Lichte zu verbrennen. Ihre Scheidung nach dem specifischen Gewichte ist eine Sache der Empirie, und nur berechnet auf die Anwendungen, zu denen sie bestimmt sind. Die von Wagenmann in diesem Sinne gegebene Eintheilung ist folgende.

1. *Leichtes Oel* (Photogen, Mineralöl, Eupione oil), vom specifischen Gewichte 0,815 bis 0,835; aus den bei der Destillation erhaltenen Oelen vom specifischen Gewichte 0,760 bis 0,865 zusammengesetzt. In besonders construirten Lampen mit untenliegendem Reservoir und starkem Luftzuge brennbar und eine blendend weiße Flamme gebend.

2. *Solar-Oel*, vom specifischen Gewicht 0,885 bis 0,895. Aus den bei der Destillation erhaltenen Oelen von 0,870 bis 0,920 specifischem Gewicht gemischt. Es eignet sich zum Brennen in Carcel'schen Lampen und ersetzt zu diesem Zwecke die vegetabilischen Oele vollkommen.

Gas- oder Schmier-Oel. Alle Oele, die ein höheres specifisches Gewicht als 0,920 haben. Dieses noch paraffinhaltige, gewöhnlich dunkler gefärbte und schillernde Product ist ein vortreffliches Material zur Leuchtgasbereitung; mit etwas Wallrath versetzt dient es zum Einfetten von Maschinetheilen.

Wenn es sich um die quantitative Bestimmung der Menge von Destillationsproducten handelt, die ein gegebenes Rohmaterial liefern kann, so hat man im Wesentlichen denselben Weg einzuschlagen und den Versuch möglichst unter denselben Bedingungen auszuführen, unter denen die Gewinnung im Großen stattfindet. Als Destillirgefäß benutzt man entweder eine eiserne Röhre mit gutem Verschluss, oder eine schmiedeeiserne Flasche mit luftdicht eingepasstem gebogenem Flintenlauf. Ich habe letztern Apparat bei öfterem Gebrauch sehr zweckmäßig gefunden; *eine* Bestimmung ist aber natürlich unzureichend. Der Flintenlauf, der heiß genug wird, um eine Ablagerung des gebildeten Theers zu verhindern, steht an seinem abwärts gebogenen Theil durch einen Blechansatz mit einer geräumigen Vorlage in Verbindung, die gut abgekühlt wird und durch weite und lange gebogene Glasröhren mit zwei, wenig Wasser enthaltenden und gleichfalls abgekühlten Vorlagen communicirt. Die durchströmenden Gase hinterlassen in diesen noch eine geringe Menge Theers und können dann beliebig in ein Gasometer oder in den Feuerraum geleitet werden. Die vollständige Abscheidung der Theerbestandtheile aus dem Gase gelingt übrigens im Kleinen so wenig als im Großen. — Eine Bleirohrschlange,

die zur Verdichtung der Dämpfe angewandt worden ist, verstopft sich leicht, wenn sie gut gekühlt wird, und bleibt außerdem im Inneren mit Theer überzogen, welcher der Wägung entgeht.

Die Gewichtszunahme der gewogenen Vorlagen giebt die Gesamtmenge des Destillates; der Theer wird sodann im Scheidetrichter möglichst von der wässerigen Flüssigkeit getrennt (dies wird erleichtert, wenn die Flüssigkeit gelinde erwärmt war) und für sich gewogen. — Ein Theil des Theerwassers wird zur qualitativen Prüfung, ein anderer gewogener zur quantitativen Bestimmung des Ammoniaks verwandt. Das weitere Verfahren ist in der Folge ausführlicher entwickelt; ich bemerke nur noch, dafs die Reinigung der destillirten Oele sehr erleichtert wird, wenn man dieselben zuerst mit warmer Aetzlauge behandelt.

Wie außerordentlich verschieden die Ausbeute sein kann, die von gleichnamigem Material geliefert wird, geht aus der folgenden Zusammenstellung einiger Bestimmungen von Fresenius, Wagenmann und Vohl hervor. Vohl's Angaben beziehen sich auf ganz reine Producte; die von Fresenius auf die Menge der rohen, bei der ersten Destillation erhaltenen, leichten und schweren Oele, in denen das Paraffin noch enthalten ist und deren Reinigung nach Fresenius mit einem Verluste von 30 pC. verbunden ist. Wagenmann giebt gleichfalls das Gewicht des reinen Photogens und des schweren Oeles, P. M. bezeichnet dagegen butterartige Paraffinmasse, mit einem ungefähren Gehalte von 14 pC. Paraffin.

Das Lager des bituminösen Sandes, dessen Untersuchung ich in dem Nachstehenden mittheile, ist vor einiger Zeit bei Heide in Holstein neu aufgefunden worden. Das Vorkommen desselben ist, nach einer gefälligen Mittheilung des Herrn Dr. Meyn, ganz entsprechend dem in der Lüneburger Haide; die Mächtigkeit des Lagers beträgt 20 Fufs. — Es handelte sich bei der Untersuchung zunächst um die Beantwortung der Frage, ob und in welcher Menge sich flüssige oder feste Leuchtstoffe daraus würden gewinnen lassen.

Die bituminöse Masse, aus einem feinkörnigen, von einer harzigen Materie durchtränkten Sande bestehend; hat die Consistenz eines festen Teiges, dunkelbraune Farbe und starken, aber nicht unangenehmen Geruch. Beim Zerdrücken klebt sie zwischen den Fingern. Längere Zeit in einem Retörtchen auf $+ 100^{\circ}$ erhitzt giebt sie ein ölfreies, schwach riechendes Wasser. — Kaltes Wasser wirkt auf die Substanz nicht ein; in kochendem erweicht sie, klebt, ohne förmlich zu schmelzen, an den Wänden des Gefäßes und giebt auch bei stundenlangem Kochen nur einen dünnen öligen Ueberzug an der Oberfläche. Im Destillate sind einzelne Oeltropfen.

Alkohol löst aus der bituminösen Masse einen kleinen Theil auf; der Rückstand hat seinen Zusammenhang nicht verloren. Die gelbe alkoholische Lösung ist neutral und hinterläßt nach dem Verdampfen und anhaltendem Trocknen bei $+ 100^{\circ}$ ein syrupdickes rothgelbes, klares Harz, vom Geruch des Sandes, unlöslich in Kali und Ammoniak, leichtlöslich in Aether und Petroleum.

Durch Aether verliert der mit Alkohol extrahirte Sand sogleich seinen Zusammenhang. Der ätherische, dunkelbraune Auszug hinterläßt ein schwarzbraunes, sehr zähes Harz, in Weingeist unlöslich, sonst dem Vorhergehenden sich ähnlich verhaltend, aber geruchlos. — Der mit Aether extrahirte Sand ist noch dunkel gefärbt; mit verdünnter Kalilauge erhitzt

färbt er dieselbe gelb; aus dem Filtrat werden durch Säuren dunkle Flocken gefällt, nach dem Auswaschen auf dem Platinblech ohne merklichen Rückstand verbrennlich. — Im Platintiegel schwärzt sich der mit Aether extrahirte Sand, unter Entwicklung brenzlicher Dämpfe, und nimmt nur nach anhaltendem Glühen bei Luftzutritt eine röthlichweiße Farbe an. Er wird ferner von rauchender Salzsäure kaum angegriffen, ist von kohlen-sauren und phosphorsauren alkalischen Erden frei und wesentlich quarzig. — In dem genannten Vorkommen ist derselbe demnach mit Wasser, mindestens zwei Harzen von verschiedener Löslichkeit, an welche ein flüchtiges Oel gebunden ist, und einer in Weingeist und Aether unlöslichen, in Kali löslichen Substanz begleitet. Das Verhalten des harzigen Gemengtheiles ist ganz analog dem der Bergtheere (Bechelbronn) und anderer Bitume, in denen Boussingault die Existenz fester Harze (Asphaltène u. a.) und flüssiger Kohlenwasserstoffe (Petrolène) nachgewiesen hat.

Die Masse ist in ihrer Mischung nicht durchaus gleichförmig; ich habe in zwei verschiedenen Parthien einer grösseren Quantität den Gehalt an Wasser und organischer Materie bestimmt.

Erste Portion.

1. 7,7554 Grm. der Masse, im bedeckten Platintiegel zuerst gelinde, dann allmähig bis zum Glühen erhitzt und bei Luftzutritt sodann entkohlt, verloren 1,4642 Grm. = 18,87 pC. organische Materie und Wasser.

2. 12,5876 Grm. bei $+ 100^{\circ}$ bis zum Constantbleiben des Gewichtes getrocknet, verloren 0,9091 Grm. = 7,22 pC. Wasser (und flüchtige Stoffe).

Der Rückstand, mit Aether vollständig extrahirt, lieferte durch Verdunsten des Auszugs und Trocknen bei $+ 100^{\circ}$ 1,302 Grm. Harz = 10,34 pC.

Der rückständige, bei 100° getrocknete Sand betrug 10,300. Im Platintiegel bis zum vollständigen Verbrennen der Kohle geglüht, blieben 10,209 Grm. = 81,10 pC.

Die durch Aether nicht ausgezogene organische Materie betrug demnach 0,160 = 1,35 pC.

Zweite Portion.

3. 10 Grm. verloren bei + 100° 0,573 Grm. = 5,73 pC. Wasser und flüchtige Stoffe.

4. 100 Grm. derselben Portion wurden wiederholt mit 96 procentigen Alkohol, dann mit Aether extrahirt. Beide Auszüge wurden verdunstet und bei + 100° getrocknet.

Das Alkoholextract betrug 2,240 Grm.

Das Aetherextract betrug 10,300 Grm.

Der rückständige Sand wog bei 100° getrocknet 82,07 Grm.

7,4588 Grm. dieses Rückstandes verloren, im offenen Tiegel calcinirt, 0,1226 Grm.

Demnach ergibt sich für die Zusammensetzung

der Probe A aus 1 u. 2			der Probe B aus 3 u. 4	
Aetherextract .	} . 10,34	} 11,69	10,30	} 13,87
Alkoholextract .			2,24	
Rückstand organ. Mat.			1,35	
Wasser und bei + 100° flüchtige Stoffe .		7,22	5,73	
Sand		81,10	80,74	
		100,01	100,34.	

Bei Luftabschluss einer höheren Temperatur ausgesetzt, entwickelt der bituminöse Sand zuerst Wasserdämpfe, denen bei gesteigerter Hitze bald ein schwachgefärbtes, dünnflüssiges Oel folgt. Bei verstärktem Feuer destillirt ein brauner Theer; die Destillation ist sehr bald von einer Gasentwicklung begleitet.

Ich habe die erste Destillation in einer eisernen Röhre

von größeren Dimensionen ausgeführt, dieselbe aber undichten Schlusses wegen wieder verlassen. Zu den folgenden Versuchen diente eine schmiedeeiserne Flasche, die im Windofen erhitzt wurde. Der in ihren Hals eingesetzte gebogene Flintenlauf war mit einem Blechansatze versehen, der tief in die erste Vorlage tauchte. Da die Flasche nur 4 Pfund des bituminösen Sandes faßte, so sind die Destillationen, deren jede etwa 5 Stunden währte, in hinreichender Zahl wiederholt worden, um einen möglichst annähernden Mittelwerth zu erhalten. Um keinen Theil des flüchtigen Stoffes zu verlieren, ist der Sand vor der Destillation *nicht* getrocknet. Uebrigens sind alle Versuche während kalter Witterung und in rascher Folge ausgeführt.

In einer ersten Versuchsreihe von 7 Destillationen wurde die Flasche gewöhnlich nur zur dunkeln Rothgluth erhitzt und der Versuch unterbrochen, wenn keine flüssigen Punkte mehr auftraten. Auf die Bestimmung der gleichzeitig entwickelten Gase, die mit leuchtender Flamme brannten, wurde kein Gewicht gelegt.

2000 Grm. des bituminösen Sandes lieferten :

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
240	235	255	267	253	264	284 Grm.,

im Ganzen 14000 Grm. also 1798 Grm. flüssigen Destillates = 12,84 pC.

In einer zweiten Reihe von 4 Destillationen wurde die Hitze zuletzt bis zur hellen Rothgluth gesteigert und das gesammelte Gas gemessen.

2000 Grm. lieferten flüssiges Destillat :

1.	2.	3.	4.
230	260	265	284 Grm.

an Gasen : 46 Liter 31 Liter — 30 Liter,

im Ganzen 8000 Grm. also 1035 Grm. flüssigen Destillates = 12,93 pC.

Der kohlehaltige Rückstand der vierten Destillation betrug, möglichst sorgfältig gesammelt, 1690 Grm. 100 Theile des bituminösen Sandes hatten in dieser Destillation mithin geliefert :

84,5	kohlehaltigen Rückstand,
14,0	Destillat,
1,5	Gase und Verlust,
100,0.	

Die erhaltenen flüssigen Producte sind von höchst unangenehem, durchdringendem Geruch und scheiden sich nur langsam in eine wässerige, durch eine schwarze flockige Materie verunreinigte, und eine obere dickliche ölige Schicht.

Der wässerige Antheil, schwach gelb gefärbt, ist neutral. Er ist frei von Schwefelwasserstoff, giebt mit Silberlösung einen weissen Niederschlag, der sich nach einiger Zeit schon in der Kälte, in der Wärme augenblicklich schwärzt. Durch essigsäures Blei wird er weiss gefällt. Im Wasserbade verdampft hinterlässt er einen sehr geringen dunkeln, in Wasser nur noch theilweise mit brauner Farbe löslichen Rückstand. Neben dieser leicht oxydirbaren organischen Materie liess sich ferner im Abdampfückstande von 250 Grm. desselben, die vorher mit Salzsäure angesäuert waren, Ammoniak in geringer Menge nachweisen, das auf einen im Sande enthaltenen stickstoffhaltigen Körper deutet; in einer eben so grossen, unter Zusatz von kohlen saurem Natron verdampften Menge wurde Essigsäure (oder Buttersäure?) erkannt.

Der ölige Theil des Destillates wurde mit verdünnter Lauge gelinde erwärmt, wobei er seinen Geruch sogleich beinahe vollständig verliert, sodann mit Wasser gewaschen, im Scheidetrichter nach längerer Ruhe getrennt und gewogen.

I. 2446 Grm. Destillat gaben in dieser Weise 1407 Grm. Oel.

II. 1035 " " " " " " 625 " "

Die kalische Waschflüssigkeit trübte sich beim Uebersättigen mit Säure, indem zugleich ein penetranter, an Carbonsäure erinnernder Geruch auftrat. Die saure Flüssigkeit wurde destillirt. Das wässerige Destillat war trübe und bis zu Ende von einer schweren öligen Materie begleitet, die sich an der Luft bräunte. Um diesen Körper für sich zu gewinnen, wurde das Destillat mit Aether geschüttelt und der von der ganz klar gewordenen wässerigen Flüssigkeit getrennte ätherische Theil für sich destillirt. Er hinterließ ein braungefärbtes dickliches Oel, vom Geruche des Castoreums, leicht wieder in Kalilauge, nur unvollständig in Wasser löslich. Ein Fichtenspahn, mit der wässerigen Lösung getränkt und dann mit Salzsäure befeuchtet, zeigte nach dem Trocknen die für Carbonsäure charakteristische blaue Färbung. Der in Alkalien lösliche Antheil des Oels enthält demnach Carbonsäure. Da die ganze erhaltene Menge nur einige Gramme betrug, so habe ich nicht versucht, sie im reinen Zustande daraus abzuscheiden.

Der in Alkalien unlösliche Theil des Oels wurde bei vorsichtigem Feuer destillirt und der zuerst übergehende leichtflüssigere Antheil von dem später folgenden dickeren Oele getrennt. Ein butterartiges Product, wie es bei der Destillation paraffinreichen Theers immer gewonnen wird, trat hierbei nicht auf. In der Retorte blieb ein asphaltähnlicher Rückstand.

1407 Grm. des gewaschenen Oeles lieferten :

1299 Grm. leichte und schwere Oele,

103 „ Asphalt,

5 „ Verlust.

Zur weiteren Reinigung wurden die Oele mit $\frac{1}{20}$ ihres Gewichtes concentrirter Schwefelsäure unter häufigem Umschütteln in Berührung gelassen, dann mit alkalischer Lauge gewaschen, die Behandlung mit $\frac{1}{20}$ Schwefelsäure und Lauge

wiederholt und die zuletzt mit Wasser abgewaschenen Oele mit eingesenktem Thermometer destillirt. Das Product wurde in drei Portionen gesondert, deren erste von $+ 90^{\circ}$ bis $+ 250^{\circ}$, die zweite von $+ 250^{\circ}$ bis $+ 300^{\circ}$, die dritte über $+ 300^{\circ}$ übergang. Als Rückstand hinterblieb abermals eine kleine Menge asphaltähnlichen Pechs. Auch bei dieser Destillation trat kein erstarrendes Product auf; aber die über $+ 300^{\circ}$ siedende Portion, von dicklicher Consistenz, schied, auf einige Grade unter 0° abgekühlt, Krystallfitter ab, die gesammelt, durch Pressen zwischen Papier von anhängendem Oel getrennt und mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt wurden. In alkalischem Wasser umgeschmolzen, hatte die so gewonnene geringe Menge noch einen Stich ins Gelbe, war aber ganz geruchlos. Aus siedendem Alkohol umkrystallisirt, lag der Schmelzpunkt der ersten Krystallisation bei $+ 59^{\circ}$, der der zweiten, kleineren Menge bei $+ 63^{\circ}$. Weitere Versuche habe ich damit nicht anstellen können und muß deshalb dahin gestellt sein lassen, ob diese Substanz den unter dem Namen Paraffin beschriebenen Kohlenwasserstoffen, deren Schmelzpunkte zwischen $+ 33^{\circ}$ und $+ 65,5^{\circ}$ liegen, zuzuzählen ist.

Die beiden ersten Portionen der rectificirten Oele wurden durch Digeriren mit verdünnter Schwefelsäure und einer Lösung von saurem chromsaurem Kali von einem noch anhängenden Geruch und der dunkeln Färbung, die sie bei Luftzutritt annahmen, befreit, mit verdünnter Lauge, zuletzt mit Wasser gewaschen und wiederholt destillirt. Aus dem unter $+ 250^{\circ}$ siedenden Oele suchte ich vergeblich durch fractionirte Destillation Producte von constantem Siedepunkte zu erhalten. Das Sieden beginnt schon unterhalb $+ 90^{\circ}$; die unter beständigem Steigen des Thermometers bis $+ 150^{\circ}$ übergehende Portion ist sehr unbedeutend. Von $+ 150^{\circ}$ geht die Destillation ziemlich rasch;

über $+ 200^{\circ}$ färbt sich das Destillat, wohl in Folge einer theilweisen Zersetzung, schwach und hinterläßt einen geringen dunkeln Rückstand. Die erhaltenen

I. leichten Oele zeigen folgende Eigenschaften: a. der von $+ 90^{\circ}$ bis $+ 230^{\circ}$ destillirte Antheil, beinahe ganz farblos, ist von aromatischem Geruch, sehr dünnflüssig, vom spec. Gewicht 0,798 bei $+ 8^{\circ}$. Er ist leichtlöslich in Alkohol und Aether; Kalium behält darin seinen Glanz. Jod löst er in geringer Menge mit purpurrother Farbe. Untersalpetersäurehaltige Salpetersäure bildet damit, unter heftiger Einwirkung, eine gelbe Lösung, aus der sich auf Zusatz von Wasser ein schweres Oel von Bittermandelgeruch abscheidet, worin sich aber Nitrobenzol nicht nachweisen läßt.

b. Der von $+ 230^{\circ}$ bis $+ 250^{\circ}$ destillirende Theil ist schwach gelblich; sein spec. Gewicht 0,845 bei $+ 8^{\circ}$. Verhält sich dem Vorhergehenden ähnlich, löst sich aber nur in starkem Alkohol und in geringerer Menge; sein Geruch ist etwas verschieden.

II. Das von $+ 250^{\circ}$ bis $+ 300^{\circ}$ gesammelte schwere Oel ist hellgelb, von der Consistenz eines fetten Oels; spec. Gewicht bei $+ 8^{\circ}$ 0,8714.

III. Der letzte Antheil, woraus sich das Paraffin abgeschieden hatte, ist braungelb, etwas schillernd, dickflüssig und vom spec. Gewicht 0,917.

Wie bedeutend der Verlust ist, den die Reinigung der Oele mit sich führt, wenn man im Kleinen arbeitet, geht aus der folgenden Zusammenstellung der erhaltenen Ausbeute hervor. Namentlich schließt der pechartige Körper, der sich bei der Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure auf die Oele bildet, bedeutende Mengen Oels ein, das sich nur nach längerem Stehen zum Theil wieder abscheidet. Bei der Bearbeitung im Großen dient dieser Rückstand, wo die Umstände

es verlauben, zur Bereitung von schwefelsaurem Ammoniak aus den ammoniakalischen Wassern der Gasanstalten. Die sich abscheidende Theermasse wird, wenn sie sich angesammelt hat, für sich destillirt.

I. 14,000 Grm. des Sandes gaben 1798 Grm. Destillat = 1034 gewaschenes Oel und 764 Grm. wässrige Flüssigkeit.

II. 8,000 Grm. des Sandes gaben 1035 Grm. Destillat = 625 gewaschenes Oel und 410 Grm. wässrige Flüssigkeit.

Im Ganzen gaben 22,000 Grm. des Sandes 2833 Grm. Destillat oder 12,87 pC. = 1659 gewaschenes Oel oder 7,54 pC. und 1174 Grm. wässrige Flüssigkeit oder 5,33 pC.

Bei der weiteren Reinigung lieferten 1407 Grm. Oel (entsprechend 18,660 Grm. des Sandes zu 7,54 pC.) :

1299 destillierte Oele,
103 Asphalt,
5 Verlust.

1299 Grm. destillierte Oele lieferten :

100 Theile Sand geben folglich :

Leichtes Oel, sp. G. 0,798 bis 0,845	230 Grm.	Leichtes Oel . . .	1,23	} 5,34
Schweres Oel, spec. Gew. 0,871 . . .	334 "	Mittleres Oel . . .	1,79	
Dickstes Oel, spec. Gew. 0,917 . . .	433 "	Dickstes Oel . . .	2,32	
Asphalt	11 "	Asphalt	0,64	
Verlust	291 "	Verlust	1,56	
	<hr/> 1299 "		<hr/> 7,54.	

Das bei der Destillation des Sandes auftretende Gas zeigt, mit Wasser gewaschen, den Geruch der Destillationsproducte, enthält nur wenig Kohlensäure, ist von schwefelhaltigen Verbindungen ganz frei und brennt mit schön leuchtender Flamme. Die bei drei Destillationen der zweiten Reihe

erhaltenen, nur mit Wasser gewaschenen Gase wurden vereinigt. Da nach jeder einzelnen Destillation der Apparat auseinander genommen wurde, um das Gewicht der Vorlagen zu bestimmen, so waren diese beim Beginn des folgenden Versuchs mit Luft gefüllt. Die gebrauchte Vorsicht, den ersten, der Capacität der Vorlagen entsprechenden gemessenen Antheil des aufgefangenen Gases wegzugeben, war, wie die folgende Analyse zeigt, unzureichend, alle atmosphärische Luft auszutreiben.

A. Absorptionsrohr.

	Temp. °C.	Druck	Quecksilber über d. Niveau	Corr. Volum	Vol. bei 0° u. 1000 ^{mm}
1 Feuchtes Gas	7,65	741,04 ^{mm}	33,10 ^{mm}	174,85	119,08
2 Nach der Absorption der Kohlensäure, trocken	7,60	739,91	38,90	168,93	115,21
3 Nach d. Behandlung mit Schwefelsäure u. Kali, trocken	8,00	742,62	54,85	152,85	102,13
4 Nach d. Behandlung mit Pyrogallussäure und Kali, trocken	7,40	750,96	61,00	146,75	98,58

B. Eudiometer.

5 Feuchtes Gas	8,70	750,06	563,50	116,27	20,07
6 Nach Zusatz von Luft, feucht	9,0	749,84	445,60	232,43	66,53
7 Nach Zusatz von Sauer- stoff, feucht	8,9	749,84	378,05	299,24	105,27
8 Nach der Verpuffung, feucht	7,7	749,84	430,70	247,22	74,84
9 Nach d. Absorption der Kohlensäure, trocken	8,3	749,16	457,85	220,49	62,33
10 Nach Zusatz von Was- serstoff, trocken . .	7,6	749,16	350,80	326,16	126,47
11 Nach der Verpuffung, feucht	8,6	748,03	461,30	217,07	58,58

Die procentische Zusammensetzung des Gases ist mithin :

Sauerstoff	2,98	Vol.
Stickstoff	12,29	„
Leucht. Kohlenwasserstoffe	10,98	„
Grubengas	47,58	„
Wasserstoff	18,89	„
Kohlenoxyd	4,02	„
Kohlensäure	3,25	„
	<hr/>	
	99,99	Vol.

Aus diesem Resultate, dem ich weit entfernt bin, ein größeres Gewicht beizulegen, als es wirklich hat, geht so viel wenigstens hervor, dafs das Gas, selbst ohne einen Kalkreiniger durchströmt zu haben, zur Beleuchtung dienen kann. Wenn je 2000 Grm. nur 1 Cubikfufs (31 Liter) liefern, so würde die Destillation an 200 Kilogramms hinreichen, vier Flammen für die Dauer von fünf Stunden zu unterhalten.

Aus den mitgetheilten Resultaten folgt, dafs der bituminöse Sand von Heide eine gröfsere Ausbeute an flüssigen Leuchtstoffen liefert, als die meisten der Eingangs erwähnten Rohstoffe. Der ungünstige Umstand, dafs der kohlenhaltige rückständige Sand werthlos ist, sowie dafs Paraffin dabei nicht gewonnen wird, wird durch den andern aufgewogen, dafs der Werth, den die natürlichen zähflüssigen Bitume, sowie der daraus gewonnene Theer als Bindemittel des natürlichen oder Steinkohlen-Asphaltes bei der Bereitung des Asphalt-Mastix haben, eine vortheilhaftere Benutzung des Rückstandes möglich macht, der bei der Rectification der Oele bleibt.

Ueber die an einigen Orten Frankreichs und der Schweiz befolgte Darstellungsweise dieses als Bitum oder Mineraltheer gangbaren Productes folgende, einer Privatmittheilung entnommene Notiz.

Wenn sich der harzige Bestandtheil eines bituminösen Gesteins durch Kochen mit Wasser leicht von dem beigemengten Mineral scheiden läßt, so ist diels der einfachste Weg zu seiner Gewinnung. Der bituminöse Sand von Seyssel (Frankreich) wird auf diese Weise extrahirt und das abgeschiedene Bitumen durch Erhitzen von Wasser und allen leichtflüchtigen Bestandtheilen, die das Product zu dem genannten Zweck unbrauchbar machen würden, befreit. Der Asphaltstein von Travers (Canton Neufchatel), der sich durch kochendes Wasser nicht extrahiren läßt, wird in großen eisernen Retörten der trockenen Destillation unterworfen; die flüssigen Producte werden in einer Reihe von Fässern condensirt; die entweichenden Gase dienen zur Beleuchtung des Fabrikgebäudes. Der gewonnene Theer liefert bei der Rectification eine dünnflüssige Naphte und ein schwereres (Solar-) Oel, die nach dem oben beschriebenen Verfahren gereinigt und großentheils zur Beleuchtung verwandt werden; der Rückstand, von Honigconsistenz, kömmt als Mineraltheer (Bitume, Goudron mineral) in den Handel. Auffallend ist es, daß derselbe, so gewonnen, nicht durch Steinkohlentheer u. s. w. ersetzt werden kann. Die durchschnittliche Ausbeute, die der Asphaltstein liefert, beträgt auf 100 Theile des Minerals :

Mineraltheer	3,16
Solaröl	1,50
Photogen(Naphte)	0,17.

Ueber die Umwandlung des kohlensauren Mangan- oxyduls in höherer Temperatur;

von Dr. *W. Reifsig*,

Assistenten am chemischen Laboratorium in Heidelberg.

Forchhammer hat die interessante Beobachtung gemacht, dafs das kohlensaure Manganoxydul bis auf 260° erhitzt sich in Manganhyperoxyd verwandelt, dem man das noch beigemengte kohlensaure Manganoxydul durch sehr verdünnte kalte Salzsäure entziehen kann.

Um die sehr beträchtliche Menge von Rückständen der Chlorbereitung im Grofsen verwerthen zu können, schien es nicht uninteressant, diesen Vorgang nochmals einer näheren Untersuchung zu unterziehen, und namentlich die Bedingungen genau zu erforschen, unter denen eine möglichst grofse Ausbeute an Manganhyperoxyd erzielt wird.

Ich stellte mir daher, durch Fällen chemisch reinen Manganchlorürs mit reinem kohlensaurem Natron, ganz reines kohlensaures Manganoxydul dar, erhitzte dasselbe längere Zeit bei constanten höheren Temperaturgraden und analysirte dann die erhaltenen Präparate nach der jodometrischen Methode von Prof. Bunsen.

Die gefundenen Resultate ergaben, dafs, wenn man — bei fortwährendem Luftwechsel — das kohlensaure Manganoxydul höheren Temperaturen aussetzt und dieselben nach und nach bis zu 300° C. steigen läfst, eine um so gröfsere Menge Manganhyperoxyd gebildet wird, je höher in jedem gegebenen Falle die Temperatur war. Bei dreistündigem Er-

hitzen bei 300° C. wird sämtliche Kohlensäure ausgetrieben und man erhält dann eine Verbindung aus :



Atomist. Berechnung		Volum: Analysen	
		I.	II.
3 Aeq. Mn	67,43	67,45	67,49
5 „ O	32,57	32,55	32,51
	100,00	100,00	100,00.

Eine weitere Steigerung der Temperatur hat die Folge, dafs nun die gebildete Verbindung Sauerstoff ausgiebt, bis sie sich endlich, bei schwacher Rothglühhitze, in Manganoxyd-oxydul Mn_2O_4 verwandelt.

Die Länge der Dauer der Erhitzung begünstigt die Bildung von Manganhyperoxyd. Bei längerer Zeitdauer bildet sich bei sonst gleichen Verhältnissen auch stets eine gröfsere Menge MnO_2 .

Endlich ist es nicht unwesentlich, dafs die lockere Beschaffenheit des kohlen-sauren Manganoxyduls nicht durch Druck oder Pressen gemindert werde, so dafs die Entweichung der Kohlensäure nicht erschwert, der leichte Zutritt der Luft nicht gehindert wird. Dafs diefs von bedeutendem Einflusse ist, geht aus folgendem Versuche hervor. Einmal wurde das kohlen-saure Manganoxydul in dünnen Lagen lose aufgeschüttet; das andere Mal dasselbe in einen Tiegel eingedrückt und nun beide Proben gleich lange bei der nämlichen Temperatur von 240° C. erhitzt. Das erstere gab einen Gehalt von 60,12 pC. Manganhyperoxyd; das letztere einen von nur 51,58 pC.

Zur besseren Uebersicht gebe ich die erhaltenen Resultate :

Temperaturgrade nach Cels.	Dauer der Erhitzung	Gefundener Gehalt an MnO ₂ in Procenten	Daten zur Berechnung dieses Gehalts				
			A	a	n	t	t'
220°	2 Stund.	37,26	0,2496	0,00216	2	74,2	21,8
240	1 "	53,59	0,1247	0,002066	2	66,0	37,8
240	2 "	57,22	0,1978	0,00216	2	107,2	61,8
240	3 "	60,12	0,1730	0,002066	3	54,0	15,4
250	1 "	54,68	0,1806	0,002066	2	83,6	26,0
250	2 "	61,58	0,2633	0,002066	3	83,6	21,8
250	3 "	63,15	0,1850	0,002066	2	90,0	15,0
260	1 "	56,04	0,2485	0,002066	3	84,9	61,7
260	2 "	63,32	0,2282	0,002066	3	75,0	21,5
260	3 "	65,39	0,2467	0,002066	7	34,2	12,0
270	1 "	58,21	0,3003	0,002066	3	83,0	2,1
270	2 "	64,87	0,2712	0,002066	3	96,0	40,0
270	2 "	66,36	0,2095	0,002625	4	51,4	50,6
270	3 "	69,98	0,2120	0,002625	3	71,8	50,8
280	1 "	64,35	0,2625	0,002625	3	92,4	89,8
280	2 "	67,54	0,3230	0,002625	3	93,2	37,6
280	3 "	72,50	0,3720	0,002625	4	93,8	76,0
290	1 "	66,83	0,3122	0,002625	3	80,2	8,6
290	2 "	67,89	0,1904	0,002625	3	70,4	67,8
290	3 "	72,80	0,2031	0,002625	3	59,0	13,0
300	1 "	68,76	0,1278	0,002625	2	51,6	5,4
300	2 "	71,43	0,1192	0,002625	2	71,8	48,4
300	3 "	73,91	0,3974	0,002625	4	98,4	65,0
300	3 "	72,96	0,3122	0,002625	3	98,0	39,2
300	3 "	73,14	0,3470	0,002625	4	70,3	22,0

Heidelberg, im April 1857.

Ueber eine Bildungsweise der Capronsäure und Buttersäure;

von Dr. C. Kraut,

Assistent am Laboratorium der polytechnischen Schule in Hannover.

Im Sommer 1856 wurde ich als Assistent am Laboratorium der Königl. Hannöverschen Landwirthschaftsgesellschaft beauftragt, behufs Erörterung einer localen Frage das Wasser

eines kleinen Baches, des Hahnbaches, zu untersuchen, der im südlichen Theil der Geest des Landdrosteibezirks Stade das Dorf Moordorf berührend in die Widau fließt. Der Bach entspringt in einer bruchigen, moorigen Gegend, sein Wasser ist fast farblos, durch schwebende Theile leicht getrübt, es enthält, wie die Untersuchung ergab, die gewöhnlichen Mineralbestandtheile und eine diesen fast gleiche Menge organischer Substanzen (0,1684 Grm. im Liter).

Als zufällig ein Theil des Wassers im halbgefüllten Ballon einige Monate stehen geblieben war, entwickelte sich schon in der Kälte und stärker beim Abdampfen neben dem Geruch nach Schwefelwasserstoff der Geruch flüchtiger fetter Säuren. Durch diese Beobachtung veranlaßt stellte ich folgende Versuche an.

5 Liter Wasser wurden auf ein kleines Volum eingedampft, der Kalk mit Kleesäure und Ammoniak gefällt und das Filtrat mit Vitriolöl destillirt. Es wurde ein stark saures Destillat mit aufschwimmenden Oeltropfen erhalten, aus dem durch Sättigen mit Barytwasser, Einleiten von Kohlensäure und Abdampfen des Filtrats die Barytsalze dargestellt wurden.

Das erhaltene Barytsalz war frei von Chlorbaryum, es zeigte alle die Eigenschaften, welche den Barytsalzen der fetten Säuren eigenthümlich sind, namentlich rotirte es beim Lösen in Wasser, schied mit Schwefelsäure übergossen Oeltropfen ab und entwickelte den Geruch nach Buttersäure. In der Retorte erhitzt schmolz es, lieferte ölige Destillationsproducte und als Rückstand kohlen-sauren Baryt und Kohle.

0,7135 Grm. Barytsalz gaben 0,4335 kohlen-sauren Baryt = 47,32 pC. Baryt.

Die Bestimmung zeigt, daß mehr als eine Säure vorhanden war.

Ich isolirte nun die flüchtigen Säuren aus einer größeren Portion Wasser, circa 20 Litern in derselben Weise, sättigte

das Destillat mit Soda und destillirte in vier Portionen ab; drei Portionen nach Zusatz von so viel Vitriolöl zur wässrigen Lösung, daß nur ein Theil der Säuren in Freiheit gesetzt werden konnte, die vierte und letzte mit überschüssigem Vitriolöl. Alle Destillate waren frei von Salzsäure; die sehr geringe Menge, welche das Wasser überhaupt enthielt, war bei der Destillation der stark verdünnten Flüssigkeit im Rückstande geblieben.

Die wässrigen Lösungen der flüchtigen Säuren wurden in Barytsalze verwandelt und diese nach dem Trocknen bei 100° C. einzeln untersucht.

Erstes Destillat.

0,48 Grm. Barytsalz gaben durch Fällen mit Glaubersalz 0,3255 schwefelsauren Baryt = 44,53 pC. Baryt.

Das erhaltene Salz war jedoch ein Gemenge von capronsaurem und buttersaurem Baryt; es gab die vom schwefelsauren Baryt abfiltrirte Lösung des Natronsalzes bei erneuter Destillation mit einer zur vollständigen Zersetzung unzureichenden Menge Vitriolöl.:

0,135 Grm. Barytsalz und dieses 0,0725 kohlensauren Baryt.

Gefunden
44,71 pC. Baryt.

Capronsaurer Baryt
41,72 pC.

Zweites Destillat.

0,7215 Grm. Barytsalz lieferten 0,4922 schwefelsauren Baryt = 44,79 pC. Baryt.

Auch dieses Salz enthielt Capronsäure; wie beim ersten Destillat wurden erhalten:

0,2828 Grm. Barytsalz und 0,1820 schwefelsaurer Baryt.

Gefunden
42,26 pC. Baryt.

Capronsaurer Baryt
41,72 pC.

Drittes Destillat.

Das Barytsalz lieferte beim Eindampfen Krystalle, die für sich untersucht wurden.

a. Krystalle.

0,5995 Grm. Barytsalz gaben 0,3865 schwefelsauren Baryt = 42,33 pC. Baryt.

Aus der vom schwefelsauren Baryt abfiltrirten Lösung wurde durch Fällen mit Silberalpeter das Silbersalz erhalten.

Gefunden	Capronsaures Silber
48,62 pC. Silber.	48,43 pC.

b. Mutterlauge zur Trockne verdampft.

0,561 Grm. Barytsalz gaben 0,3433 kohlensauren Baryt = 47,52 pC. Baryt.

Der buttersaure Baryt enthält 49,19 pC. Baryt.

Viertes Destillat.

a. Ausgeschiedene krystallinische Masse.

1,1735 Grm. Barytsalz gaben 0,7895 schwefelsauren Baryt = 44,18 pC. Baryt.

Wurde wie im dritten Destillat a. in Silbersalz verwandelt.

0,2755 Grm. Silbersalz gaben 0,1345 Silber = 48,82 pC., entsprechend dem capronsauren Silber.

b. Mutterlauge von allen Krystallen getrennt und zur Trockne verdunstet.

1,704 Grm. Barytsalz gaben 1,089 kohlensauren Baryt.

Gefunden	Buttersaurer Baryt
49,63 pC. Baryt.	49,19 pC.

Aus einer unbestimmten Menge Wasser wurden nochmals die Barytsalze dargestellt und aus ihnen beim Verdunsten über Vitriolöl Krystalle von capronsaurem Baryt und beim Verdunsten der Mutterlauge zur Trockne ein zweites Barytsalz erhalten.

0,6065 Grm. Barytsalz aus der Mutterlauge gaben 0,3878 kohlen-sauren Baryt = 49,65 pC. Baryt.

Das untersuchte Wasser enthielt also Buttersäure und Capronsäure, es enthielt keine Valeriansäure und keine derselben Reihe angehörige Säure von niedrigerem Atomgewicht, als die Buttersäure.

Bekanntlich hat Scherer*) im Wasser der Mineralquellen von Brückenau die vier untersten Glieder aus der Reihe der fetten Säuren aufgefunden. Dieselben Säuren fand Fresenius**) im Wasser von Weilbach. Im vorliegenden Falle enthielt das Wasser im frischen Zustande nur zweideutige Spuren von Capronsäure und Buttersäure, wie mir ein besonderer Versuch zeigte; es war die überwiegend größte oder vielleicht die ganze Menge erst beim Faulen des Wassers durch Zersetzung der organischen Substanzen gebildet. Es erhellt hieraus die Nothwendigkeit, die Prüfung auf fette Säuren stets mit vollkommen frischem Wasser vorzunehmen.

Hannover, den 26. März 1857.

Ueber eine neue Trennung des Cadmiumoxyds vom
Zinkoxyd;
von C. Aabel und G. Ramdohr in Marburg.

Die Eigenschaft der Weinsteinsäure, die Fällbarkeit der Metalloxyde durch fixe ätzende Alkalien zu verhindern, ist

*) Diese Annalen XCIX, 257.

**) Chem. Centralbl. 1857, 49.

eine sehr allgemeine. Wir haben die am häufigsten vorkommenden Oxyde der das Wasser zersetzenden und der das Wasser nicht zersetzenden Metalle in ihrem Verhalten gegen Aetzkali oder -Natron geprüft. Die Versuche geschahen in der Weise, dafs die möglichst neutrale Lösung der Oxyde in HCl oder NO_3 mit einem Ueberschufs von gelöster Weinsteinsäure und dann mit so viel Aetznatronlauge von 1,161 bis 1,191 spec. Gewicht (10 bis 12 pC. festes Aetznatron enthaltend) versetzt wurden, um eine deutlich alkalische Reaction zu erhalten. Mit Ausnahme nur einiger Metalloxyde kann man dieselben sämmtlich bei hinreichender Menge von Weinsteinsäure in alkalischer Lösung erhalten. Die Löslichkeit ist verschieden, es erfordern daher die Oxyde verschiedene Mengen von $\bar{\text{T}}$ und NaO, um in alkalische Lösung überzugehen. Es gelingt indefs leicht, den richtigen Punkt zu treffen, um eine vollkommen klare, alkalische Lösung der meisten Metalloxyde zu erzielen.

Das Verhalten einiger dieser alkalischen Metalloxydlösungen, in der Kochhitze gefällt zu werden, ist sehr beachtenswerth. Obgleich die Löslichkeit einiger Metalloxyde in KO oder NaO bei Gegenwart von $\bar{\text{T}}$ bei manchen analytischen Operationen bereits practische Anwendung gefunden hat, so scheint man bis dahin noch keine Rücksicht darauf genommen zu haben, die Fällbarkeit in der Kochhitze in der Analyse zu benutzen. Die Mehrzahl der alkalischen Lösungen bleibt beim Kochen ganz klar, einige werden jedoch sehr bald als Oxydhydrate gefällt, oder zu Metall reducirt. Man wird diefs Verhalten in manchen Fällen zur qualitativen Nachweisung und quantitativen Trennung und Bestimmung benutzen können. Die vollständige Fällung derjenigen Metalloxyde, welche durch Kochen der alkalischen Lösung erfolgt, ist sehr von der Concentration der Flüssigkeit abhängig. Je verdünnter die Lösung ist, desto rascher

und vollständiger werden die betreffenden Oxyde im Allgemeinen gefällt.

Wir wurden durch das Verhalten des Cadmiumoxyds, bei Gegenwart von \bar{T} in NaO löslich zu sein, zunächst darauf geführt, den Gegenstand weiter zu verfolgen, und erhielten dabei folgende Resultate.

Reines metallisches Cadmium wurde in NO_2 gelöst, eine hinreichende Menge \bar{T} zugesetzt, dann Natronlauge und zuletzt die Lösung mit reinem Wasser verdünnt und gekocht. Das CdO fiel in weissen Flocken, als CdO, HO nieder und nach $1\frac{1}{2}$ bis 2 Stunden lang fortgesetztem Kochen war kein Cadmiumoxyd mehr in Lösung. Um Gewissheit zu haben, dafs der Niederschlag von CdO, HO frei von Alkali war, wurde derselbe in möglichst wenig NO_2 gelöst und die stark mit Wasser verdünnte Lösung durch Schwefelwasserstoffgas gefällt. Die vom CdS abfiltrirte Flüssigkeit hinterliess beim Verdampfen keinen Rückstand. Die quantitative Analyse ergab ebenfalls, dafs die alkalische Lösung des Cadmiumoxyds beim Kochen vollständig gefällt wird.

0,8835 Grm. CdO wurden in HCl gelöst, 15 Grm. Weinstein säurelösung zugesetzt (sie enthielt 0,230 Grm. krystallisirte Weinstensäure im Gramm), dann mit 20 Grm. Natronlauge von 1,11 spec. Gew. und 63 Grm. HO versetzt. Das nach mehrstündigem Kochen gefällte CdO, HO wog nach dem Glühen 0,8843 Grm.

Auf 100 Theile berechnet ergeben sich folgende Zahlen :

angewandt	gefunden
100,000.	100,090.

Da Zinkoxyd in alkalischer Lösung (auch bei Gegenwart von Weinstensäure) durch Kochen nicht gefällt wird, so versuchten wir CdO von ZnO mit Hilfe dieses Verhaltens quantitativ zu trennen, und erhielten durch die Analyse so nahe übereinstimmende Zahlen, dafs es hiernach vollständig

und leicht gelingt, beide Metalloxyde quantitativ von einander zu trennen. Die Methode ist leichter ausführbar, als die Trennung mittelst HS aus saurer Lösung, und man erhält beide Oxyde vollständiger geschieden, als dies durch HS geschieht. Es ist nothwendig bei Anwendung dieser neuen Methode, möglichst neutrale Lösungen der Oxyde in HCl oder NO_3 , dann hinreichend Weinstein säure und so viel KO oder NaO anzuwenden, dafs die Reaction deutlich alkalisch ist. Auferdem ist es erforderlich, mit hinreichend viel Wasser zu verdünnen, weil im entgegengesetzten Fall CdO nicht vollständig gefällt wird.

Wir erhielten durch die quantitative Analyse folgende Resultate :

- I. 0,2755 Grm. reines, frisch ausgeglühtes Zinkoxyd und 1,0193 reines geglühtes CdO wurden in möglichst wenig HCl gelöst, 15 Grm. Weinstein säurelösung, welche im Gramm 0,230 Grm. krystallisirte Weinstein säure gelöst enthielt, 35 Grm. Natronlauge von 1,16 spec. Gew. und 85 Grm. destillirtes Wasser zugefügt. Die Lösung wurde zwei Stunden anhaltend gekocht. Der entstandene Niederschlag von CdO, HO wurde auf einem Filter gesammelt, vollständig ausgewaschen, getrocknet und dann vom Filter herabgenommen im Porcellantiegel geglüht. Das Filter wurde für sich am Platindraht verbrannt und die Asche dem geglühten CdO zugefügt.

Wir erhielten so 1,0191 CdO.

Die vom CdO, HO abfiltrirte alkalische Zinklösung wurde mit Schwefelwasserstoff gefällt, das ZnS in HCl gelöst und die Chlorzinklösung in eine kochende Lösung von NaO, CO_2 getropfelt. Der entstandene Niederschlag von basisch-kohlens. Zinkoxyd wurde auf einem

Filter gesammelt, ausgewaschen, getrocknet und wie das CdO geglüht.

Wir erhielten 0,2733 ZnO.

- II. 0,2490 Grm. ZnO und 0,5790 CdO wie vorhin in HCl gelöst, mit 20 Grm. Weinsteinsäurelösung von derselben Concentration, wie bei Analyse I., 45 Grm. Natronlauge von 1,16 spec. Gew. und 100 Grm. HO versetzt, dann zwei Stunden gekocht, lieferten nach derselben Behandlung wie in Analyse I. 0,2550 ZnO und 0,5758 CdO.
- III. 0,9795 Grm. ZnO und 1,2570 CdO in HCl gelöst, mit 30 Grm. Weinsteinsäurelösung (0,230 Grm. Weinsteinsäure im Gramm), 50 Grm. Natronlauge von 1,16 spec. Gew. und 120 Grm. HO versetzt und zwei Stunden gekocht, lieferten 0,9743 ZnO und 1,2533 CdO.
- IV. 0,6280 Grm. ZnO und 0,8364 CdO in HCl gelöst, mit 20 Grm. Weinsteinsäurelösung (0,230 Grm. Weinsteinsäure im Gramm), 50 Grm. Natronlauge von 1,16 spec. Gewicht und 200 Grm. HO versetzt, dann zwei Stunden gekocht, lieferten 0,8349 CdO und 0,6195 ZnO.

Berechnet man diese Zahlen auf 100 Theile, so erhält man für vorstehende Analysen folgende Resultate :

Synthese	Analyse
I. 21,277 ZnO 78,722 CdO <hr/> 99,999.	I. 21,146 ZnO 78,853 CdO <hr/> 99,999.
II. 30,072 ZnO 69,927 CdO <hr/> 99,999.	II. 30,693 ZnO 69,222 CdO <hr/> 99,915.
III. 43,796 ZnO 56,204 CdO <hr/> 100,000.	III. 43,840 ZnO 56,203 CdO <hr/> 100,043.
IV. 42,884 ZnO 57,116 CdO <hr/> 100,000.	IV. 42,601 ZnO 57,407 CdO <hr/> 100,008.

Außer diesen Analysen wurden noch mehrere ausgeführt, zu welchen metallisches Cadmium und metallisches Zink verwandt wurde. Die Lösungen geschahen auf dieselbe Weise, wie bei vorstehenden Analysen, mit dem Unterschiede jedoch, daß sie nur wenig mit Wasser verdünnt wurden. Hierin lag der Grund, daß die Trennung nicht so vollständig gelang, als bei Anwendung einer größeren Verdünnung. Das Zinkoxyd, welches unter diesen Verhältnissen aus der alkalischen Lösung nach Fällung des CdO , HO durch Kochen resultirte, war in der Regel cadmiumhaltig, und es fiel deshalb der Zinkgehalt zu hoch aus.

Eine Vereinfachung der Trennung läßt sich wahrscheinlich noch dadurch herbeiführen, daß man die von CdO durch Kochen befreite Lösung mit gasförmiger CO_2 sättigt, wodurch das ZnO gefällt wird. Die Versuche in dieser Richtung konnten wir noch nicht beendigen.

Da das Kupferoxyd in alkalischer Lösung bei Gegenwart von Weinsteinsäure nicht gefällt wird, so kann man das Cadmium neben Kupfer so nachweisen, daß man die gemeinschaftliche saure Lösung beider Oxyde mit Weinsteinsäure, KO oder NaO bis zur stark alkalischen Reaction versetzt und längere Zeit kocht. Das Cadmium fällt als CdO , HO und selbst kleine Mengen Cadmium lassen sich noch gut neben Kupfer erkennen.

Aus der Prüfung der am häufigsten vorkommenden Metalloxyde in ihrem Verhalten gegen KO oder NaO bei Gegenwart von Weinsteinsäure ersahen wir einerseits, daß man dieselben nach ihrem Verhalten, in der Kälte entweder gelöst, oder nicht gelöst zu werden; andererseits nach ihrer Fällbarkeit durch Kochen aus der alkalischen Lösung in drei Gruppen bringen kann.

1) Diejenigen Metalloxyde, welche bei Gegenwart von Weinsteinsäure in KO oder NaO löslich, und aus der alkalischen Lösung durch Kochen nicht fällbar, sind folgende :

Al_2O_3 ; Be_2O_3 ; ZnO ; Fe_2O_3 ; NiO ; CoO ; Cr_2O_3 ; PtO_2 ;
 PbO ; Bi_2O_3 ; CuO .

2) Durch Kochen der alkalischen Lösung bei hinreichender Verdünnung mit Wasser sind fällbar :

MnO ; CdO ; Ur_2O_3 (AuO_3 geht in Lösung, wird aber beim Kochen als schöner Metallspiegel, der sich an die Wände des Proberöhrens setzt, reducirt).

3) In alkalische Lösung bei Gegenwart von Weinsäure sind nicht zu erhalten :

SnO (es entsteht in der Kälte ein schwarzer Niederschlag, welcher beim Kochen sich vermehrt und bald zu Boden setzt); HgO ; AgO (wird wie AuO_3 als Metallspiegel beim Kochen der Mischung reducirt, ohne vorher in Lösung zu gehen).

Untersuchungen aus dem academischen Laboratorium in Göttingen ;

Abtheilung des Prof. *H. Limpricht*.

(Fortsetzung zu S. 380 des VII. Bandes.)

9) Ueber gepaarte Säuren und insbesondere über Sulfosalicylsäure ; von *O. Mendius*.

Die Einwirkung der Schwefelsäure, welche an einer grossen Anzahl natürlich vorkommender organischer Verbindungen oder deren nächsten Derivaten untersucht worden

ist, hat schon viele interessante Resultate geliefert. Die erhaltenen Producte sind zum größten Theil wohl characterisirte Säuren, welche nicht allein an und für sich wegen ihrer Eigenschaften und ihres ganzen chemischen Verhaltens Interesse verdienen, sondern ganz besonders deshalb, weil sie, wie ich später zu zeigen versuchen werde, mit andern natürlich vorkommenden Säuren in Vergleich gestellt auch über deren innere Constitution und selbst über deren Entstehung einiges Licht zu verbreiten scheinen. Verhältnißmäßig wenig ist bis jetzt noch das Verhalten der Schwefelsäure auf organische Säuren studirt; nur, so viel mir bekannt, an je einem Glied der drei bekanntesten homologen Reihen und an der Zimmtsäure. Unter der daher großen Anzahl noch nicht hinsichtlich ihres Verhaltens gegen jenes Reagens näher untersuchten organischen Säuren schien aber ganz besonders die Salicylsäure des Studiums werth, welche noch in so mancher Beziehung räthselhafte Erscheinungen zeigt. Aus der einzigen Notiz von Cahours*), die wir über die Einwirkung der wasserfreien Schwefelsäure auf die Salicylsäure besitzen, erfahren wir nur, daß dabei ein in Wasser leicht lösliches Gummi entstehe, Sulfosalicylsäure, welche mit den meisten Basen lösliche Salze bildet.

Bekanntlich ist von Gerhardt und Piria für die große Classe der gepaarten Verbindungen, von denen die sogenannten gepaarten Schwefelsäuren eine ausgezeichnete Abtheilung bilden, das allgemeine Gesetz aufgestellt: „daß die Basicität der gepaarten Verbindungen gleich sei der Summe der Basicitäten der sie erzeugenden Stoffe, vermindert um die Anzahl der letzteren weniger 1“, oder in Zeichen ausgedrückt, wenn B die Basicität der gepaarten Verbindung, b, b' u. s. w.

*) Compt. rend. XVI, 853 u. XIX, 425.

die Basicität der einzelnen sich paarenden Stoffe und n die Anzahl derselben bedeutet :

$$B = b + b' \dots - (n - 1).$$

Um ein paar Beispiele anzuführen, so ist :

für die Sulfophenylsäure oder Benzinschwefelsäure

$$B = 2 + 0 - (2 - 1) = 1$$

für die Essigschwefelsäure

$$B = 2 + 1 - (2 - 1) = 2$$

und für die Bernsteinschwefelsäure

$$B = 2 + 2 - (2 - 1) = 3.$$

In allen diesen Fällen stimmt das durch den Versuch gefundene Sättigungsvermögen mit dem nach dem Gesetz berechneten überein.

Mit Rücksicht nun auf dieses allgemeine Gesetz war es von ganz besonderem Interesse, die mit der Schwefelsäure gepaarte Salicylsäure auf ihre Basicität zu untersuchen, da letztere sich mehrfach so widersprechend verhält, daß darüber, ob sie als eine ein- oder zweibasische Säure zu betrachten, sich noch immer zweifeln läßt. Von der allgemeinen Gültigkeit jenes Gesetzes ausgehend mußte die Untersuchung der Sulfosalicylsäure einen wichtigen Beitrag zur Bestätigung der ein- oder zweibasischen Natur der Salicylsäure liefern; andererseits, wenn man die Frage über die Basicität der Salicylsäure durch einige neuere Untersuchungen als entschieden ansah, liefs sich ein neuer Beleg für die Richtigkeit des Gerhardt'schen Gesetzes, oder das Beispiel einer Ausnahme davon erwarten.

Bevor ich nun zur Beschreibung der Untersuchung selbst übergehe, sei es mir erlaubt, in der Kürze die Thatsachen gegenüber zu stellen, welche für die beiden entgegenstehenden Ansichten über die Basicität der Salicylsäure sich als Stützen anführen lassen.

Dafür, daß das Radical Salicyl einbasisch ist, spricht Folgendes :

Es läßt sich schwerlich verkennen, daß die sogenannte salicylige Säure in nächstem Zusammenhang mit der Salicylsäure steht, und zwar sich zu ihr vollständig, wie der Aldehyd zur zugehörigen Säure verhält. Sie characterisirt sich nicht nur dadurch, daß sie mit den zweifach-schwefligsauren Alkalien krystallisirende Verbindungen eingeht und die edlen Metalle aus alkalischen Lösungen reducirt, im Allgemeinen als Aldehyd; sondern ganz insbesondere als den der Salicylsäure entsprechenden, da sie nach der allgemeinen Regel durch Oxydation und durch Erhitzen mit Kalihydrat in diese übergeführt wird. Und abgesehen davon, daß bis jetzt Aldehyde zweibasischer Säuren unbekannt sind, so zeigt die salicylige Säure durch ihre Bildung aus dem Saligenin, welches sehr wahrscheinlich der Alkohol der Salicylsäure ist, und sowohl durch die Art der Entstehung, wie durch die Zusammensetzung des Hydrosalicylamids die vollständigste Uebereinstimmung mit den Aldehyden der der Salicylsäure so nahe stehenden und unbezweifelt einbasischen Benzoësäure, Zimmtsäure und Anissäure.

Gerhardt hat ferner zwei Verbindungen dargestellt, welche er für das Chlorür und Anhydrid der Salicylsäure hält. Beide werden nach den für diese Verbindungen gewöhnlichen Methoden dargestellt, und wenn sie auch theils nicht gut rein zu erhalten, theils sich äußerlich nicht sehr deutlich als reine chemische Verbindungen characterisiren, so zeigen sie doch in ihren physikalischen Eigenschaften, wie vorzüglich in ihren Zersetzungen, vollständig den Character von Chlorüren und Anhydriden. Ihre Zusammensetzung weist auf eine einbasische Salicylsäure hin, denn aus den gefundenen Formeln, $C_7H_5O_4$, Cl und $C_7H_{10}O_{10}$ geht hervor, daß hier ein einbasisches Radical Salicyl, $C_7H_5O_4$ und nicht

das der zweibasisch angenommenen Säure, $C_7H_4O_2$, auftritt, welches die Formeln $C_7H_4O_2$, Cl_2 und $C_7H_4O_4$ erfordern würde.

Endlich liefse sich noch die der Hippursäure entsprechende Salicylursäure anführen, als Beleg für die grofse Analogie mit der einbasischen Benzoësäure.

Diesen Thatsachen gegenüber, welche entschieden auf die Monobasicität der Salicylsäure hindeuten, sind jedoch Verbindungen dieser Säure bekannt, und besonders in neuerer Zeit mehrere dargestellt und gründlich untersucht worden, welche mit eben solcher Entschiedenheit beweisen, dafs die Salicylsäure sich als eine zweibasische Säure verhält; und zwar sind diefs Verbindungen, in denen sich die Natur einer Säure am deutlichsten kund zu geben pflegt.

Zunächst die Aether der Salicylsäure: Einbasische Säuren bilden nur eine einzige Art, neutrale Aether; die zweibasischen hingegen neutrale und saure, je nachdem beide basische Wasserstoffatome, oder nur eines durch Alkoholradicale vertreten sind. Aufser dem länger bekannten Methyläther oder der Methylsalicylsäure im Gaultheriaöl sind nun neuerdings künstlich noch die Aethyl- und Amylsalicylsäure, sowie mehrere neutrale Aether mit zwei Alkoholradicalen dargestellt worden. Diese lassen keine andere Deutung zu, als dafs die Salicylsäure zweibasisch. Denn wollte man auch annehmen, dafs im Radical selbst 1 Aeq. H durch ein Alkoholradical vertreten sei, d. h. dafs es neutrale Aether einer einbasischen gepaarten Säure seien, so würde nach dem Gerhardt'schen Gesetz diefs ebenfalls gerade beweisen, dafs die Salicylsäure ein zweibasisches Radical enthalte; denn:

Methylsalicylsäure	Methyl	Salicyl
1	= 0	+ 2 — (2 — 1)
B	= b	+ b' — (n — 1).

Ferner hat Piria*) gezeigt, daß die Salicylsäure ausser den früher nur bekannten Salzen, welche nur 1 Aeq. Metall auf 1 Aeq. Säure enthalten, auch Salze mit 2 Aeq. Metall auf 1 Aeq. Säure bilde, welche als neutrale zu betrachten, während die früheren saure Salze seien, zu deren Bildung diese Säure vorzugsweise Tendenz zeige. Wir kennen jetzt durch ihn nicht allein die neutralen Salze des Baryums, Calciums, Blei's, Kupfers, sondern auch Doppelsalze von Kupfer mit Kalium, Natrium und Baryum. Da letztere hauptsächlich nur bei zweibasischen Säuren vorzukommen pflegen, so spricht dies sehr für die Bibasicität der Salicylsäure.

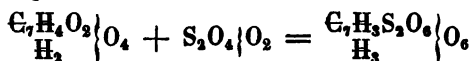
Endlich hat Limpricht**) in einer grösseren Untersuchung dargethan, daß die bis dahin für Salicylamid gehaltene Verbindung, welche als solche für einen Beleg der einbasischen Natur der Salicylsäure gelten konnte, nothwendig für Salicylaminsäure zu halten ist. Sie giebt mit den basischen Körpern Salze, und die Bildung der beiden von ihm dargestellten Verbindungen, nämlich Salicylimid und Benzoylsalicylimid durch bloßen Austritt von 2 Aeq. Wasser aus dem sogenannten Salicylamid und dessen Benzoylverbindung, läßt sich nur unter der Annahme erklären, daß diese Verbindungen Salicylaminsäure und Benzoylsalicylaminsäure sind. Da aber nach den bisherigen Erfahrungen nur zweibasische Säuren Imide und Aminsäuren bilden können, so ist aus der Existenz dieser Verbindungen nothwendig zu folgern, daß sich hier die Salicylsäure wie eine zweibasische Säure verhalte.

Von der Ansicht nun geleitet, daß auf die zuletzt erwähnten Thatsachen bei Beurtheilung der Basicität das meiste

*) Diese Annalen XCIII, 262.

**) Ebendasselbst XCVIII, 286 u. XCIX, 249.

Gewicht zu legen sei, ging ich auch bei der folgenden Untersuchung von der Voraussetzung aus, daß der Salicylsäure der zweibasische Character wirklich zukomme, und hoffte deshalb nach dem Gerhardt'schen Gesetz bei Einwirkung von Schwefelsäure auf dieselbe eine dreibasische gepaarte Sulfosäure zu erhalten. Nach Analogie mit anderen bekannten Sulfosäuren mußte die Bildung dieser Säure nach der Gleichung



vor sich gehen.

Zur Darstellung der erforderlichen Salicylsäure befolgte ich die von Cahours*) gegebene Methode. Gaultheriaöl wurde mit überschüssiger concentrirter Kalilauge so lange erhitzt, als noch Holzgeist entwich, und darauf der sehr concentrirte Rückstand von salicylsaurem Kali nach dem Verdünnen mit kaltem Wasser mit Salzsäure vollständig zersetzt. Sammelt man den voluminösen Niederschlag von Salicylsäure auf einem Filter und wäscht ihn wiederholt mit wenig kaltem Wasser aus, so braucht man nur einmal aus heißem Wasser umzukrystallisiren, um krystallisirte Salicylsäure in genügender Reinheit zu erhalten. Um daraus Sulfosalicylsäure zu bereiten, wurde sie vollständig, zuletzt über freiem Feuer, getrocknet in einem geräumigen, mit Wasser abzukühlenden Kolben den Dämpfen von wasserfreier Schwefelsäure ausgesetzt. Den Beginn der Reaction bemerkt man bald an der Entstehung eines gelblichen durchsichtigen zähflüssigen Ueberzugs auf den Krystallen, und allmählig verwandelt sich der größere Theil der Säure in eine bräunliche, gummiähnliche Masse, welche den übrigen unangegriffenen Theil einschließt und der weiteren Einwirkung der Schwefelsäure dermaßen

*) Compt. rend. XVI, 853.

entzickt, daß erst nach sehr langem Einleiten ihrer Dämpfe sämmtliche Salicylsäure in eine völlig gleichartige dicke Flüssigkeit verwandelt ist. Man hat dann den Uebelstand, daß ein sehr großer Ueberschuß von Schwefelsäure der Sulfosalicylsäure beigemischt ist, zu dessen Entfernung viel kohlenaurer Baryt geopfert werden muß. Es ist deshalb wohl ratsamer, mit dem Einleiten von wasserfreier Schwefelsäure anzuhalten, sobald die Einwirkung auf die noch unzersetzte Salicylsäure nur noch sehr langsam fortschreitet; denn beim Verdünnen mit wenig Wasser bleibt nach völligem Erkalten letztere ungelöst und kann vollständig von der Sulfosalicylsäure getrennt und wieder gewonnen werden. Zur Abscheidung der überschüssigen Schwefelsäure wird die noch mehr verdünnte Lösung der rohen Sulfosalicylsäure in der Wärme mit kohlensaurem Baryt gesättigt und heiß vom schwefelsauren Baryt abfiltrirt. Man erhält so eine gelbgefärbte Lösung von sulfosalicylsaurem Baryt, welche vollkommen neutral reagirt. Beim Erkalten scheidet sich daraus das Salz theilweise ab, und durch wiederholtes Eindampfen der Mutterlaugen und Erkaltenlassen läßt sich die größte Menge desselben in Krystallen gewinnen, welche durch Umkrystallisiren aus heißem Wasser weiter gereinigt werden; indess hält es sehr schwer, sie ganz farblos zu erhalten. Drei äußerlich verschiedene Barytsalze habe ich beobachtet, welche aber nach den Analysen weder in der chemischen Zusammensetzung, noch im Krystallwassergehalt abweichen, und rührt daher wohl diese äußere Verschiedenheit nur von den verschiedenen Concentrations- und Reinheitsverhältnissen der Lösungen her, aus denen sie krystallisirten.

Die erste Art stellt durchsichtige kleine harte Krystalle dar, welche meist concentrisch gruppirt sind und oft an ihren freien Enden deutlich eine Zuspitzung von 4 Flächen zeigen, welche ungleichwinkelig auf die 4 Seitenflächen eines

geschobenen Prismas aufgesetzt sind. Ich erhielt sie nur bei der ersten Darstellung. Das heisse Filtrat von sulfosalicylsaurem Baryt gestand nämlich größtentheils zu einer festen Gallerte, welche gesammelt und umkrystallisirt sehr weiche leichte Nadeln lieferte. Da diese nach dem Trocknen noch gelb gefärbt waren, sollten sie nochmals aus der geringsten Menge Wasser umkrystallisirt werden; schon größtentheils gelöst, schied sich jedoch beim Kochen plötzlich wieder eine größere Menge davon aus, zu deren Lösung wiederholt noch Wasser zugefügt werden mußte. Beim Erkalten dieser Lösung schieden sich jene harten Krystalle ab.

Die zweite Art Barytsalz, welche sich von dem vorigen durch das äußere Ansehen wesentlich unterscheidet, erhielt ich nach dem Eindampfen der von jener Gallerte abgepressten Mutterlauge, so wie bei allen ferneren Darstellungen des sulfosalicylsauren Baryts als erste Krystallisation. Es besteht aus leichten weichen seideglänzenden Nadeln, welche entweder concentrisch vereinigt sind, oder auch bei sehr allmäliger Krystallisation größere büschel- oder garbenförmige Gruppen bilden.

Endlich erhielt ich sulfosalicylsauren Baryt in Gestalt kleiner rundlicher weicher Warzen, welche nur unter dem Mikroskop deutlich als aus kleinen concentrisch zusammengefühten Nadeln bestehend wahrzunehmen sind. Sie waren stets das Product der Krystallisation nach wiederholtem Eindampfen der Mutterlaugen.

Diese äußere Verschiedenheit der erhaltenen Salze mußte mich veranlassen, dieselben einzeln der Analyse zu unterwerfen. Ueber die empirische Zusammensetzung der Sulfosalicylsäure konnte nach Analogie mit anderen Sulfosäuren kein Zweifel sein, sondern nur über ihre rationelle, d. h. über die Basicität: ob sie der oben gemachten Voraus-

setzung gemäß $\left. \begin{matrix} \text{C}_7\text{H}_3\text{S}_2\text{O}_8 \\ \text{H}_2 \end{matrix} \right\} \text{O}_4$ oder $\left. \begin{matrix} \text{C}_7\text{H}_4\text{S}_2\text{O}_8 \\ \text{H}_2 \end{matrix} \right\} \text{O}_4$ zusammengesetzt sei.

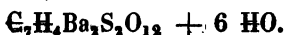
Wollte ich nun aus der neutralen Reaction der dargestellten Barytsalze schliessen, dafs es wirklich neutrale, dem Sättigungsvermögen der Säure entsprechende Verbindungen seien, so mufste schon die blofse Barytbestimmung Aufschluss bringen.

Es folgen hier sechs Analysen, je zwei von jedem der erwähnten Barytsalze, welche ich kurz mit A, B und C bezeichnen will. Zur Bestimmung des Wassergehaltes wurden sie, nachdem sie über Schwefelsäure vollständig getrocknet, im Luftbad bis zum Constantbleiben des Gewichts erhitzt. Es ist aber dabei nöthig, die Temperatur bis 180 bis 200° zu steigern, um alles Krystallwasser auszutreiben, da bei 150° das letzte Aequivalent noch fest zurückgehalten wird, wie die Wasserbestimmungen unter A 1, B 1 und C 1 zeigen.

- A 1. 0,548 Grm. verloren bei 150° getrocknet 0,063 HO und gaben 0,315 BaOSO₃.
2. 0,36 Grm. verloren bei 180° getrocknet 0,0465 HO und gaben 0,207 BaOSO₃.
- B 1. 0,516 Grm. bei 150° getrocknet verloren 0,0605 HO und gaben 0,293 BaOSO₃.
2. 0,3235 Grm. bei 180° getrocknet gaben 0,0425 HO und 0,186 BaOSO₃.
- C 1. 0,42 Grm. verloren bei 150° getrocknet 0,049 HO und gaben 0,2405 BaOSO₃.
2. 0,355 Grm. gaben bei 180° getrocknet 0,0465 HO und gaben 0,1765 BaOSO₃.

Aus diesen Analysen ergibt sich mit Bestimmtheit, dafs diese drei Barytsalze ganz gleichen Gehalt an Baryt und Krystallwasser besitzen, also die ganz gleichen Verbindungen ein und derselben Säure sind. Eine Ver-

gleichung ferner der gefundenen Barytmengen, welche sich auf die trockene Substanz im Mittel auf 38,82 pC. berechnen, zeigt, daß nicht ein der dreibasisch angenommenen Sulfosalicylsäure entsprechendes neutrales Salz von der Formel $C_7H_3Ba_3S_2O_{12}$, welche 48,87 pC. Ba verlangt, erhalten worden war. Vielmehr entsprechen die gefundenen Werthe befriedigend genau einem Salze dieser Säure mit nur 2 Aeq. Ba, und zwar von der Formel:



	Gefunden						Berechnet
	A		B		C		
6 HO	11,5	12,92	11,72	13,14	11,7	13,1	13,26
2 Ba	33,8	33,8	33,4	33,8	33,57	33,65	33,66.

Aus diesen Analysen konnte indess, trotz der neutralen Reaction des Salzes, keineswegs schon ein sicherer Schluss auf die Basicität der Sulfosalicylsäure gemacht und die rationelle Formel $C_7H_4S_2O_8 \left\{ \begin{matrix} O_8 \\ Ba_2 \end{matrix} \right\}$ angenommen werden; es war vielmehr sehr wahrscheinlich, daß die Sulfosalicylsäure mit der Salicylsäure die Eigenschaft theile, nur schwierig neutrale Salze zu bilden, und daß daher obiger Verbindung die rationelle Formel $C_7H_3S_2O_6 \left\{ \begin{matrix} O_6 \\ H Ba_2 \end{matrix} \right\}$ zu geben sei. Ich versuchte daher ein basischeres Barytsalz darzustellen und befolgte dazu den Weg, welcher Piria bei der Salicylsäure zum Ziele führte. Heiße concentrirte Lösungen des erhaltenen Barytsalzes und caustischen Baryts wurden zusammengewaschen. Es schieden sich indess beim Erkalten, selbst nach wiederholtem Einengen, keine Krystalle aus. Ich liefs deshalb die Lösung so lange an der Luft stehen, bis sich keine Krusten von kohlen-saurem Baryt mehr bildeten, fällte darauf das Filtrat mit Alkohol und trocknete den ebenfalls mit Alkohol ausgewaschenen Niederschlag. Er stellte ein feines leichtes Pulver dar,

welches unter dem Mikroskop nur Spuren von Krystallisation zeigte, und die Barytbestimmung bewies seine Identität mit dem früheren Salze, denn 0,3255 Grm. gaben 0,187 Grm. BaOSO_3 , entsprechend 0,1099 Grm. $\text{Ba} = 33,76$ pC., während die Formel $\text{C}_7\text{H}_4\text{Ba}_2\text{S}_2\text{O}_{12} + 6 \text{HO} = 33,66$ pC. Ba verlangt. Es wäre indess wohl denkbar, daß in obiger Lösung sich ein dreibasisches Salz gebildet hätte, welches aber seiner großen Löslichkeit halber nicht auskrystallisirte. Man müßte aber dann freilich annehmen, daß das dritte Aequivalent Ba schon durch die Kohlensäure der Luft wieder ausgetrieben würde, was im Ganzen wenig wahrscheinlich ist.

Der *sulfosalicylsäure Baryt*, $\text{C}_7\text{H}_4\text{Ba}_2\text{S}_2\text{O}_{12} + 6 \text{HO}$ ist leicht löslich in heißem Wasser, weniger in kaltem; dagegen völlig unlöslich in Alkohol und Aether, durch die er selbst aus verdünnten wässerigen Lösungen gallertartig ausgeschieden wird. Er verträgt eine ziemlich hohe Temperatur ohne Zersetzung, stärker erhitzt aber verkohlt er und läßt Phenylalkohol entweichen.

Dieses Barytsalz diene größtentheils zur Darstellung der freien Sulfosalicylsäure. Man kann die Lösung desselben entweder ganz genau mit Schwefelsäure ausfällen, oder auch diese Säure in geringem Ueberschufs zusetzen, das Filtrat vom schwefelsauren Baryt theilweise mit kohlensaurem Bleioxyd sättigen, und aus der vom schwefelsauren Bleioxyd getrennten Flüssigkeit das gelöste Blei durch Schwefelwasserstoff entfernen. Der letzte Weg führt auch am schnellsten zum Ziel, wenn man aus dem durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Salicylsäure erhaltenen rohen Product direct reine Sulfosalicylsäure darstellen will. Der Niederschlag von Schwefelblei reißt dann allen Farbstoff mit sich nieder. Die auf einem dieser Wege erhaltene Lösung der Sulfosalicylsäure läßt sich unzersetzt über freiem Feuer eindampfen und zuletzt im Wasserbade völlig zur Trockne bringen. Es

ist mir bei den verschiedensten Concentrationsgraden nicht gelungen, die Säure durch bloßes Erkaltenlassen der heißen Lösung zum Krystallisiren zu bringen, obgleich sie sehr krystallisationsfähig ist. Um deutliche Krystalle zu erhalten, muß man die concentrirte Lösung über Schwefelsäure stellen. Die Säure scheidet sich dann ganz allmählig in langen, dünnen seidenglänzenden Nadeln aus, welche sehr regelmässig von einem gemeinsamen Mittelpunkt auslaufen und unter dem Mikroskop irregulär sechsseitige Prismen darstellen, an denen jedoch ausgebildete Endflächen nicht wahrzunehmen sind. Zur Reinigung der Krystalle von der meist röthlich oder gelblich gefärbten zähen Mutterlauge (beim Eindampfen der Lösung nimmt nämlich diese stets mehr oder weniger einen Stich ins Gelbe oder Rothe an) wurden sie auf einem Filter längere Zeit über absoluten Weingeist gestellt, dessen condensirte Dämpfe die Mutterlauge durchs Filter spülten.

Die *Sulfosalicylsäure* ist in jedem Verhältniß in Wasser, Alkohol und Aether löslich und zieht an der Luft Feuchtigkeit an. Sie ist eine sehr beständige starke Säure, deren Lösung Zink unter Wasserstoffentwicklung auflöst, und erleidet weder mit verdünnter, noch mit concentrirter Salzsäure oder Salpetersäure beim Erhitzen eine Zersetzung. Mit einem Gemisch beider jedoch gekocht, trübt und röthet sich die Flüssigkeit und beim Erkalten scheiden sich leichte krystalinische Flocken eines gelben Körpers aus. Es spaltet sich die *Sulfosalicylsäure* hierbei in ihre Bestandtheile, Schwefel- und *Salicylsäure*, und letztere erfährt ihrerseits die bekannte weitere Umwandlung in Perchlorchinon oder Chloranil, als welches sich bei vorsichtigem Erhitzen jener gelbe Körper durch seinen charakteristischen Geruch und das Aussehen des Sublimats erwies. Beim Erhitzen für sich schmilzt die *Sulfosalicylsäure* bei etwa 120° ohne Zersetzung und erstarrt beim Erkalten zu einer strahligen Masse; in höherer Tem-

peratur beginnt unter Bräunung Zersetzung, es sublimirt Salicylsäure in schönen Krystallen und tritt Phenylalkohol auf.

Wegen ihrer hygroskopischen Eigenschaft schien die Säure zur Analyse wenig geeignet; ich führte deshalb zur Feststellung ihrer Formel die Schwefelbestimmung und Elementaranalyse an dem Baryt- und Natronsalz aus, welche etwas weiter unten angeführt werden sollen.

Die übrigen Salze der Sulfosalicylsäure lassen sich leicht darstellen, entweder durch wechselseitige Zersetzung des Barytsalzes mit den betreffenden Carbonaten oder Sulphaten, oder ganz einfach durch Sättigung der freien Säure mit den Oxyden oder kohlensauren Verbindungen.

Das *sulfosalicylsaure Natron*, auf die zuerst angegebene Methode dargestellt, stellt sehr nette kleine irregulär sechseckige Prismen bald mit nur einer schiefen, bald mit zwei unter verschiedenen Winkeln aufgesetzten Endflächen dar, welche vollkommen wasserhell sind und starken Glasglanz besitzen. In Wasser ist es leicht löslich und giebt eine neutrale Lösung; unlöslich dagegen in Alkohol und Aether, welche es aus der wässrigen Lösung nach kurzer Zeit in krystallinischen Flocken ausscheiden. Auf Platinblech verkohlt es mit Flamme, giebt erst bei 200° alles Krystallwasser ab und hält sich an der Luft unverändert. Das Natron wurde auf dem sogenannten trockenen Wege als NaOSO_3 bestimmt.

1. 0,985 Grm. verloren bei 150° erhitzt 0,1575 HO und gaben 0,4435 NaOSO_3 .
2. 0,8825 Grm. verloren bei 200° getrocknet 0,1505 HO.
3. 0,42 Grm. bei 200° getrocknet verloren 0,071 HO.

Diese Werthe entsprechen einem Salze von der Formel :
 $\text{C}_7\text{H}_2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_{12} + 6 \text{ aq.}$

	Gefunden			Berechnet
6 HO	15,99	17,05	16,9	17,09
2 Na	14,59	—	—	14,56.

Es folgen hier nun die vollständigen Analysen dieses Natronsalzes, so wie des Barytsalzes. Die Substanzen wurden zur Kohlen- und Wasserstoffbestimmung mit chromsaurem Bleioxyd, dem etwas saures chromsaures Kali beigemischt, und mit Kupferoxyd verbrannt, die Schwefelbestimmung wurde beim Natronsalz durch Verbrennung mit kohlensaurem Natron und Salpeter, beim Barytsalz durch Zersetzung mit Königswasser (siehe oben Sulfosalicylsäure) ausgeführt.

- 0,389 Grm. getrocknetes Natronsalz lieferten 0,4585 CO₂ und 0,0675 HO.
- 0,348 Grm. trockenes Natronsalz gaben 0,32 BaOSO₃.
- 0,386 Grm. trockenes Barytsalz gaben 0,3375 CO₂ und 0,054 HO.
- 0,584 Grm. getrocknetes Barytsalz gaben 0,402 BaOSO₃.

Zur Vergleichung der gefundenen Werthe mit den berechneten stelle ich beide neben einander, wobei der Natrium- und Baryumgehalt aus den früher angeführten Analysen auf das getrocknete Salz berechnet worden ist.

1. C ₇ H ₄ Na ₂ S ₂ O ₁₂ :			2. C ₇ H ₄ Ba ₂ S ₂ O ₁₂ :		
	Gefunden	Berechnet		Gefunden	Berechnet
C ₇	32,13	32,06	C ₇	23,85	23,80
H ₄	1,93	1,53	H ₄	1,55	1,13
Na ₂	17,59	17,56	Ba ₂	38,82	38,8
S ₂	12,6	12,21	S ₂	9,4	9,1.

Diese Analysen bestätigen nicht allein die Richtigkeit der für die beiden Salze angenommenen Formeln, sondern indirect auch, daß der Sulfosalicylsäure die empirische Formel C₇H₄S₂O₁₂ zukommt; die rationelle ist erst nach weiteren Untersuchungen festzustellen.

Das *sulfosalicylsäure Kali*, $C_7H_4K_2S_2O_{12} + 4 \text{ aq.}$, auf dieselbe Weise wie das Natronsalz dargestellt, ist äußerst löslich in Wasser, so daß es nicht durch bloßes Abkühlen der heißen concentrirten Lösung in Krystallen erhalten werden kann, in Alkohol und Aether dagegen ist es nur sehr wenig löslich. Die zur Trockne gebrachte Masse wurde deshalb aus heißem Weingeist umkrystallisirt und lieferte dann das Salz in Form kleiner, meist matter verästelter Krystallgruppen, unter denen zuweilen deutlich verschobene, ungleichwinkelig zugeschärfte Prismen zu unterscheiden sind. Die Lösung reagirt neutral und an der Luft hält sich das Salz unverändert.

1. 0,3435 Grm. verloren bei 180° getrocknet 0,036 HO und gaben 0,1765 KO_2SO_3 .
2. 0,347 Grm. gaben bei 180° getrocknet 0,037 HO und 0,182 KO_2SO_3 .

	Getunden		Berechnet
4 HO	10,48	10,67	10,8
2 K	23,12	23,57	23,73.

Das *Silbersalz*, $C_7H_4Ag_2S_2O_{12} + 2 \text{ aq.}$, erhält man durch Eintragen von überschüssigem frischgefälltem Silberoxyd in die heiße Lösung der Sulfosalicylsäure, von der es schnell aufgenommen wird. In kaltem Wasser ist es schwer löslich, leicht in heißem, nicht in Alkohol. Eine concentrirte heiße wässrige Lösung gesteht beim Erkalten zu einer steifen Gallerte, welche erst nach längerer Zeit verschwindet, indem das Salz sich als schweres grobes Pulver zu Boden setzt. Dasselbe besteht aus lauter vollkommen runden kleinen Kugeln, welche zerquetscht unter dem Mikroskop Krystallisation zeigen. Kocht man die Lösung längere Zeit, so scheidet sich etwas metallisches Silber aus. Beim Erhitzen beginnt das Salz zu schmelzen und bläht sich unter Zersetzung stark auf. — Da das Silber vorzüglich geneigt ist, vollkommen

neutrale Salze zu bilden, so war, zumal bei der erwähnten Darstellungsart und da die Lösung neutral, Hoffnung vorhanden, dafs, wenn die Sulfosalicylsäure dreibasisch sei, sich auch ein Salz mit 3 Aeq. Silber gebildet hatte; indess zwei Analysen führten wiederum zu einer Formel mit nur 2 Aeq. Silber, nämlich $C_7H_4Ag_2S_2O_{12} + 2 \text{ aq.}$

1. 0,3205 Grm. gaben bei 150° getrocknet 0,0125 HO
0,153 Ag.
2. 0,3035 Grm. gaben 0,146 Ag.

	Gefunden		Berechnet.
2 HO	3,9	—	4,0
2 Ag	47,74	48,1	48,00.

Das *Bleisalz*, $C_7H_4Pb_2S_2O_{12}$, durch Sättigen der heissen Säurelösung mit kohlen-saurem Bleioxyd dargestellt, krystallisiert nur undeutlich in kleinen runden Warzen. In kaltem Wasser ist es wenig löslich, unlöslich in Alkohol, welcher es auch aus verdünnten Lösungen in Flocken ausscheidet. Beim Erhitzen schmilzt es und bläht sich auf, läßt sich anzünden und glimmt fort.

1. 0,296 Grm. gaben 0,213 $PbOSO_3$.
2. 0,4495 Grm. getrocknete Substanz gaben 0,3215 $PbOSO_3$.

	Gefunden		Berechnet
2 Pb	49,05	48,79	48,81.

Um das *Kupfersalz* zu bereiten digerirte ich eine Lösung der Säure mit einem Ueberschufs von frischgefälltem Kupferoxyd. Es löste sich leicht mit intensiver olivengrüner Farbe, Krystalle setzten sich aber auch nach weiterem Einengen nicht ab, weshalb ich im Wasserbade eindampfte. Es schied sich dabei ein schweres lebhaft grünes Pulver ab, über welchem das Uebrige als zäher Firnifs zurückblieb. Beim Behandeln dieser Masse mit Weingeist, wurde Nichts gelöst, und Wasser liefs das grüne Pulver zurück, während

die Lösung, wie vorher, allen Versuchen, Krystalle zu erhalten, widerstand. Sie reagierte stark sauer, wonach sich wahrscheinlich die Verbindung in eine saure und basische gespalten hatte.

Von jenem grünen Pulver, welches unter dem Mikroskop betrachtet als kleine sternförmig vereinigte Nadeln erschien, wurde eine Kupferbestimmung auf nassem Wege gemacht, welche zur Formel eines basischen Salzes, $C_7H_4Cu_2S_2O_{12}$, $2 CuO + 4 HO$, führte.

0,309 Grm. verloren bei 180° getrocknet 0,028 HO und lieferten 0,122 CuO.

	Gefunden	Berechnet
4 HO	9,06	9,12
4 Cu	31,6	32,1.

Ein lösliches Kupfersalz von der Formel $C_7H_4Cu_2S_2O_{12}$, in grünen blumenkohlartigen Formen, welche unter dem Mikroskop Krystallisation zeigen, erhält man durch Zersetzung des Barytsalzes mit Kupfervitriol, wenn man die stark eingeeengte Lösung neben Schwefelsäure erkalten läßt. Es ist äußerst leicht in Wasser löslich, aber an der Luft beständig; schwer löslich in Weingeist, aus dem das Wenige in der Hitze Gelöste beim Erkalten sich gallertartig wieder ausscheidet.

0,2725 Grm. bei 180° getrocknete Substanz lieferten 0,0765 CuO.

	Gefunden	Berechnet
2 Cu	22,42	22,69.

Das *Kalksalz*, $C_7H_4Ca_2S_2O_{12} + 2 aq.$, durch Sättigung der heißen Säurelösung mit kohlensaurer Kalkerde dargestellt, bildet sehr kleine, halbkugelig vereinigte, leichte seidenglanzende Nadeln, welche löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether sind, von denen das Salz aus der wässrigen Lösung ausgefällt wird.

0,303 Grm. verloren bei 200° getrocknet 0,0195 HO und lieferten 0,1495 CaOSO₃.

	Gefunden	Berechnet
2 HO	6,43	6,57
2 Ca	14,51	14,59.

Das *Magnesiumsalz*, $C_7H_4Mg_2S_2O_{12} + 6 HO$, wie das vorige bereitet, krystallisirt in ziemlich langen, sich unregelmäßig kreuzenden rechteckigen Prismen von geringem Glanz, welche beim Liegen an der Luft ihre Durchsichtigkeit verlieren. Das Salz ist sehr leicht in Wasser löslich, so daß es nur über Schwefelsäure aus concentrirten Lösungen Krystalle absetzt; unlöslich in Alkohol. Von phosphorsaurem Natron allein wird es sogleich gefällt, nach vorherigem Zusatz von Ammoniak und Chlorammonium aber erst beim Kochen, und theilweise löst sich beim Erkalten der Niederschlag wieder auf.

0,3125 Grm. gaben bei 200° getrocknet 0,057 HO und 0,1265 MgOSO₃.

	Gefunden	Berechnet
6 HO	18,24	18,4
2 Mg	8,10	8,16.

Bei der Bereitungsmethode der vier zuletzt beschriebenen Salze war wiederum die Möglichkeit geboten, daß sich die Sulfosalicylsäure vollständig, d. h. ihrer Basicität entsprechend sättigen konnte, indess stets fand die Analyse nur 2 Aeq. Metall.

Das *Zinksalz*, $C_7H_4Zn_2S_2O_{12} + 6 HO$, bereitete ich durch doppelte Zersetzung der Barytverbindung mit Zinkvitriol. In der Krystallform, den Löslichkeitsverhältnissen und dem Verhalten an der Luft stimmt es ganz mit dem Magnesiumsalz überein. Es läßt sich anzünden und verglimmt mit hellem Lichte.

0,34 Grm. verloren bei 200° getrocknet 0,0545 HO und lieferten 0,0815 ZnO.

	Gefunden	Berechnet
6 HO	16,03	16,1
2 Zn	19,24	19,5.

Ein *Ammoniak*sals der Sulfosalicylsäure rein, wie es zu einer Analyse erforderlich, darzustellen, ist mir trotz der verschiedensten Versuche nicht gelungen. Die auf irgend eine Weise erhaltene Lösung bräunt sich schnell beim Verdunsten oder Eindampfen, läßt dabei Ammoniak entweichen, so daß sie sauer wird, und ist durch kein Mittel zum Krystallisiren zu bringen. Trocknet man vollständig im Wasserbade ein, so erhält man eine braune, ziemlich großblättrige Masse, die an der Luft beständig ist. Durch Weingeist wird Etwas davon mit brauner Farbe aufgelöst, aber beim Erkalten und Verdunsten nicht ausgeschieden.

Das *saure Barytsalz*, $C_7H_5BaS_2O_{12} + 4HO$, wird leicht erhalten, indem man aus einem Theil des früher beschriebenen Barytsalzes durch Schwefelsäure den Baryt ausfällt und das Filtrat zum andern gleichen Theile mischt. Es krystallisirt in nett ausgebildeten schiefen, irregulär sechsseitigen Prismen von vollkommener Durchsichtigkeit und starkem Glasglanz. Sie sind leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether, und unveränderlich an der Luft.

0,318 Grm. verloren bei 200° getrocknet 0,0355 HO und lieferten 0,1155 BaOSO₃.

	Gefunden	Berechnet
4 HO	11,17	11,19
Ba	21,32	21,31.

Das *saure Natronsalz*, $C_7H_5NaS_2O_{12} + 4HO$, erhält man durch Vermischen von einem Theil mit kohlensaurem Natron neutralisirter Sulfosalicylsäure mit einem andern gleichen Theil derselben. Es stellt sehr leichte rhombische

dünne Blättchen von seideartigem Glanz dar, welche leicht in Wasser, schwer in Weingeist sich lösen. An der Luft unveränderlich.

0,392 Grm. verloren bei 180° getrocknet 0,05 Wasser und gaben 0,099 NaOSO₃.

	Gefunden	Berechnet
4 HO	12,8	13,05
Na	8,2	8,3.

Das saure Kalisalz, $C_7H_5KS_2O_{12} + 4 HO$, nach derselben Methode bereitet, wie das vorige Salz, schieft aus der heißen concentrirten Lösung in ziemlich großen kugelförmigen Gruppen an, welche aus lauter sehr feinen Nadeln zusammengesetzt sind. Die Krystalle stellen gesammelt eine sehr leichte Masse von starkem Seideglanz dar. In feuchtem Zustand röthen sie sich leicht an der Luft, sind leicht in Wasser, nicht in Weingeist löslich.

0,313 Grm. verloren bei 180° getrocknet 0,038 HO und lieferten 0,0935 KOSO₃.

	Gefunden	Berechnet
4 HO	12,14	12,32
K	13,43	13,41.

Ein anderes saures Kalisalz von der Formel $C_7H_5K_2S_2O_{12}$, $C_7H_5KS_2O_{12} + 2 HO$ erhielt ich als Krystallisation aus einer Mischung von neutralem Salz mit weniger freier Säure, als in diesem enthalten. Die Krystallbildung ist schon äußerlich wesentlich von der vorigen verschieden und so gleichmäßig, daß es unmöglich für ein bloß zufälliges Gemenge des neutralen mit dem vorher beschriebenen sauren Kalisalz gehalten werden darf; außerdem stimmen zwei Analysen fast vollkommen überein und genau zur obigen Formel. Die Verbindung krystallisirt in sehr dünnen leichten, stark seideglänzenden Strahlen, ist leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

1. 0,3445 Grm. verloren bei 200° getrocknet 0,0115 HO und gaben 0,1575 KOSO₃.
2. 0,307 Grm. verloren bei 200° getrocknet 0,0105 HO und gaben 0,141 KOSO₃.
3. 0,306 Grm. lieferten 0,2585 BaOSO₃.

	Gefunden		Berechnet
2 HO	3,3	3,4	3,2
3 K	20,55	20,64	20,6
4 S	11,6	—	11,3.

Diese Verbindung schien darauf hinzudeuten, daß die Sulfosalicylsäure doch fähig sei, Salze mit 3 Aeq. Metall zu bilden, indem sie dann sich als das doppeltsaure Kalisalz der dreibasischen Säure betrachten ließe, nämlich als $C_7H_3K_3S_2O_{12}$, $C_7H_6S_2O_{12} + 2 HO$. Ich machte deshalb den Versuch, eine Verbindung mit 3 Aeq. Kalium darzustellen, indem ich trockene Sulfosalicylsäure in überschüssiger heißer concentrirter Kalilauge löste. Indefs weder an der Luft beim Erkalten, noch nach längerem Stehen über Schwefelsäure schied sich etwas aus der Lösung aus.

Von Doppelsalzen der Sulfosalicylsäure habe ich nur das von Kali und Natron analysirt. Die von Kupferoxyd und Kali, und Bleioxyd und Kali, welche ich dargestellt, waren unkrystallinische Substanzen, welche wenig zu einer Analyse einluden. Die Bereitung von Ammoniakdoppelsalzen scheiterte an denselben Schwierigkeiten, wie die des einfachen Ammoniaksalzes.

Das *sulfosalicylsaure Kali - Natron* von der Formel $C_7H_4KNaS_2O_{12} + 8 HO$ wurde durch Neutralisation des sauren Kalisalzes mit kohlensaurem Natron erhalten. Aus der sehr concentrirten heißen Lösung krystallisirt es beim Erkalten in kleinen, stark seidenglänzenden, rechteckigen, gleichwinkelig zugeschrägten Prismen. Es ist unlöslich in

Weingeist und Aether. Die Analyse wurde nach der indirecten Methode ausgeführt.

0,354 Grm. verloren bei 200° getrocknet 0,0725 HO und lieferten 0,161 schwefelsaures Kali-Natron. Daraus wurden erhalten 0,2375 BaOSO₃ = 0,081545 SO₃, woraus sich berechnen 0,07307 NaOSO₃ = 0,02367 Na = 6,68 pC. und 0,08793 KOSO₃ = 0,03953 K = 11,16 pC.

	Gefunden	Berechnet
8 HO	20,48	20,56
K	11,16	11,19
Na	6,68	6,57.

Zu den allgemeinen Eigenschaften der sulfosalicylsauren Salze gehört, daß sie, wie die freie Säure, Eisenoxydlösung intensiv violett färben, aber mehr in das Rothe stechend, als dieß bei der Salicylsäure der Fall ist. Das Krystallwasser entlassen sie erst bei 180 bis 200° vollständig und zersetzen sich meist erst bei bedeutend höherer Temperatur. Der trockenen Destillation unterworfen entwickeln die neutralen Salze Phenylalkohol, die sauren liefern außerdem noch ein Sublimat von Salicylsäure.

Ogleich nun aus dem Vorigen, da es nicht möglich gewesen war, eine Verbindung der Sulfosalicylsäure mit 3 Aeq. Metall darzustellen, dieselbe vielmehr stets, auch bei einem Ueberschuß von Basis, nur 2 Aeq. davon aufgenommen, schon mit Sicherheit hervorzugehen schien, daß diese Säure zweibasisch sich verhalte, so wollte ich mir doch noch bestimmten Aufschluß darüber verschaffen. Ich wählte dazu die Darstellung des Aethyläthers. Erhielt ich nämlich einen Aether mit 2 Aeq. Alkoholradical, welcher neutral reagierte, so bewies dieser die Bibasicität der Sulfosalicylsäure mit Bestimmtheit, da ja die dreibasische Säure damit eine saure Verbindung, eine sogenannte Aethersäure bilden mußte. Der

erste Versuch, ihn auf die gewöhnliche Methode durch Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholische Lösung der Sulfosalicylsäure zu bereiten, führte zu keinem Resultat. Nach dem Schütteln der mit kohlen-saurem Kali neutralisirten Lösung mit Aether blieb nach dem Verdunsten desselben nur eine geringe Spur von Sulfosalicylsäure zurück. Ich schlug deshalb einen anderen Weg ein. Vollständig getrocknetes sulfosalicylsaures Silberoxyd, $C_7H_4Ag_2S_2O_{12}$, wurde mit der berechneten Menge Jodäthyl in eine Glasröhre eingeschlossen. Die Einwirkung begann sogleich unter nicht großer Wärmeentwicklung, so daß die Operation eben so gut in einem offenen Kolben angestellt werden kann, und nach gehörigem Schütteln war sie in kurzer Zeit durch die ganze Masse vollendet. Diese wurde mit Aether ausgezogen und die ätherische Lösung in gelinder Wärme zum Verdunsten hingestellt, bei welcher etwa überschüssiges Jodäthyl mit entweichen mußte. Es blieben krystallinische Krusten zurück, die aber auch nach längerem Stehen über Schwefelsäure feucht und klebrig blieben. Sie wurden daher aus wenig warmem Weingeist umkrystallisirt und lieferten darauf kleine, blendend weiße seidenglänzende Krystalle, welche unter dem Mikroskop große Aehnlichkeit mit den gewöhnlichen Gypskrystallen zeigen. Sie sind weich anzufühlen und werden schon zwischen den Fingern zähe und knetbar, wie Wachs, bei 56° schmelzen sie unzersetzt, und bis weit unter dieser Temperatur bleibt die Masse teigartig und weich. War dieser Körper der erwartete sulfosalicylsäure Aethyläther, so mußte er die Zusammensetzung $C_7H_4(C_2H_5)_2S_2O_{12}$ besitzen, nach der Gleichung :

$$C_7H_4Ag_2S_2O_{12} + 2 C_2H_5, J = 2 AgJ + C_7H_4(C_2H_5)_2S_2O_{12},$$

wozu folgende Analysen genügend stimmen.

1. 0,266 Grm. lieferten 0,125 HO und 0,464 CO_4 .
2. 0,299 Grm. lieferten 0,523 CO_4 und 0,144 HO.

3. 0,311 Grm. gaben 0,268 BaOSO₃.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
C ₁₁	47,64	47,73	48,1
H ₁₄	5,2	5,3	5,1
S ₂	11,83		11,7.

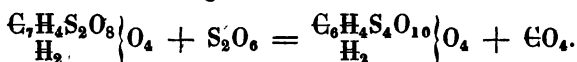
Dieser Sulfosalicylsäureäther von der gewünschten und durch die Analyse bestätigten Zusammensetzung, C₇H₈(C₂H₅)₂S₂O₁₂, löst sich leicht in Alkohol und Aether, ist dagegen unlöslich in Wasser, wovon er aus der weingeistigen Lösung milchig ausgeschieden wird. Beim Erhitzen unter Wasser schmilzt er bei der oben angegebenen Temperatur und kann unzer setzt damit überdestillirt werden. Die hier am meisten interessirende Eigenschaft dieses Aethers ist aber, dafs er vollkommen neutrale Reaction zeigt, sowohl gegen Lackmus, als auch gegen kohlensaures Natron.

Dieses Verhalten eines Aethers der Sulfosalicylsäure mit nur 2 Aeq. Alkoholradical entscheidet die Frage über die Basicität dieser Säure dahin, dafs sie wirklich zweibasisch ist, wie auch schon aus den zuvor beschriebenen Verbindungen hervorging.

Aus dem Aether der Sulfosalicylsäure hoffte ich das Amid derselben darstellen zu können, dessen Zusammensetzung ebenfalls Aufschluss, resp. Bestätigung des bisherigen Resultates gewähren mußte. Ich brachte defshalb eine Lösung des Aethers in Weingeist mit solchem zusammen, der mit Ammoniakgas völlig gesättigt war. Als aber nach mehreren Tagen keine Einwirkung wahrzunehmen war, wurde die Mischung in Glasröhren eingeschlossen und im Wasserbade einige Stunden erhitzt. Nach dem Oeffnen der Röhren wurde der gröfsere Theil des Weingeistes vorsichtig abdestillirt und der Rückstand in ganz gelinder Wärme dem Verdunsten überlassen. Es blieb ein brauner Syrup zurück,

der sich in Wasser, nicht in Aether, löste, einen ammoniakalischen Geruch besafs und neutrale Reaction zeigte. Von einer Analyse dieser Substanz war kein Resultat zu erwarten und dieselbe wurde deshalb auch unterlassen.

Endlich erlaube ich mir den wenn auch freilich im Ganzen mißlungenen Versuch zu erwähnen, nach dem Vorgang von Hofmann und Buckton die Sulfosalicylsäure durch Erhitzen mit Schwefelsäure in eine Disulfosäure überzuführen. Es konnte sich entweder Disulfosalicylsäure, oder wahrscheinlicher unter Austritt von 1 Aeq. CO_2 Disulfocarbolsäure bilden, nach der Gleichung :



Ich erhitze zu diesem Zweck die durch Zuleiten von wasserfreier Schwefelsäure zu Salicylsäure erhaltene gummiähnliche Masse, welche aus Sulfosalicylsäure mit überschüssiger Schwefelsäure besteht, so lange im Sandbad, bis eben Zersetzung unter Schwärzung des immer dicker werdenden Rückstandes begann. Wasser löste diesen bis auf wenig kohlige Substanz leicht mit brauner Farbe auf, von welcher die Lösung auch nach Sättigung mit kohlenurem Bleioxyd und Wiederausfällung des gelösten Bleioxyds mittelst Schwefelwasserstoff nie vollständig befreit werden konnte. Die so erhaltene saure Flüssigkeit mit kohlenurem Baryt neutralisirt färbte sich wieder dunkler gelb, und nach dem Einengen der Barytlösung schied sich ein braunes pulveriges Barytsalz aus, welches sich nicht wieder in Wasser löste und deshalb nicht gereinigt werden konnte. Als nach wiederholtem Eindampfen sich beim Erkalten kein solcher Barytniederschlag mehr bildete, fällte ich mit Alkohol das in Lösung Befindliche. Der sehr voluminöse ziemlich weifsẽ Niederschlag, welcher unter dem Mikroskop Krystallisation erkennen liefs, nahm aber beim Trocknen bis auf wenige Theile, welche weifs

blieben, allmählig eine dunkelbraune Farbe an. Nur die ersteren waren zu einer Barytbestimmung einigermaßen tauglich.

0,142 Grm. bei 200° getrocknete Substanz lieferten 0,0895 Grm. BaOSO_3 = 37,05 pC. Ba.

Die Formel des disulfocarbolsauren Baryts, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Ba}_2\text{S}_2\text{O}_{14}$, verlangt nur 35,2 pC. und der gewöhnliche sulfosalicylsaure Baryt 38,8 pC., so daß aus dieser Analyse wenigstens hervorzugehen scheint, daß dem Letzteren vielleicht vom Ersteren beigemischt gewesen ist. Jedenfalls war ein Barytsalz entstanden von viel größerer Löslichkeit, wie die des sulfosalicylsauren Baryts ist.

In der vorbeschriebenen Untersuchung hat sich, wie wir gesehen, die Sulfosalicylsäure sowohl positiv in den dargestellten Verbindungen, als durch die negativen Resultate, welche bei den Versuchen, einer dreibasischen Säure entsprechende Verbindungen zu erhalten, sich ergaben, als eine zweibasische Säure erwiesen. Bevor ich jedoch eine Deutung dieses Verhaltens versuche, welches meinen im Eingang angegebenen und, wie ich glaube, nicht ungegründeten Voraussetzungen widerspricht, erlaube ich mir zunächst eine kurze Betrachtung der sogenannten gepaarten Verbindungen überhaupt und insbesondere der gepaarten Säuren in Bezug auf das Gerhardt'sche Gesetz über ihre Basicität.

Außer mehreren natürlich vorkommenden Körpern, welche sich wohl auch als gepaarte Verbindungen ansehen lassen, versteht man jedoch besonders nur darunter eine große Reihe künstlich dargestellter, oder wenigstens auch künstlich nachahmbarer Verbindungen, die durch Vereinigung einer organischen Verbindung mit einer anderen organischen

oder anorganischen unter Austritt von Wasser entstehen, in welchen aber die charakteristischen Eigenschaften der sie erzeugenden Stoffe oft ganz versteckt sind. Man betrachtete eine solche gepaarte Verbindung als eine Verbindung der zwei Reste, welche von den beiden constituirenden Körpern nach dem Verlust von mehr oder weniger Wasser übrig bleiben, nannte denjenigen Rest, welcher indifferenten Character zeigt, den Paarling, und gab der Verbindung eine Formel, in der einfach jene Reste als Bestandtheile angeführt wurden. Entweder sollte durch eine solche Formel überhaupt gar keine Ansicht über die rationelle Zusammensetzung ausgedrückt werden, oder glaubte man dies zu thun, so hat man schwerlich damit eine klare Vorstellung über die Constitution dieser Verbindungen zu geben vermocht.

Ich bin nicht der Meinung, daß man gänzlich auf eine Einsicht in die rationelle, d. h. wirkliche Constitution der chemischen Verbindungen verzichten müsse, und daß eine rationelle Formel überhaupt nur eine Summe von einfachen Beziehungen zu anderen Verbindungen auszudrücken vermöge, in welche sie durch Zersetzungen übergeführt werden können. Indem Gerhardt nur diese Bedeutung den chemischen Formeln und besonders seinen Typen beilegt, hat er sie eines großen Theils ihres Werthes beraubt, resp. ihn wohl verkannt. Denn die nach seinen Typen aufgestellten Formeln gewähren zwar dadurch schon vor anderen den großen Vorzug, daß sie durch strenge Sonderung der Radicale, d. h. der als Ganzes durch doppelte Zersetzung in andere Verbindungen überführbaren Elementengruppen (welche deshalb aber nicht auch isolirbar sein müssen), von den übrigen Bestandtheilen, welche nur den chemischen Typus bedingen, die möglichen einfachen Zersetzungen klar andeuten. Aus den Untersuchungen von Kopp über das specifische Volumen geht aber auch außerdem deutlich hervor,

dafs in den chemischen Verbindungen die einzelnen Elemente wirklich mit verschiedenem chemischem und physikalischem Werthe enthalten sind, und dafs wirklich engere Elementengruppen, Radicale, gesondert neben anderen Bestandtheilen existirend angenommen werden müssen; und zwar, was entschieden für die Typentheorie spricht, entsprechend den Typenformeln, so dafs man diese wenigstens bis zu einem gewissen Grade als Ausdrücke der inneren Constitution betrachten kann. Die Bestimmung des specifischen Volumens chemischer Verbindungen wird demnach in vielen Fällen die Richtschnur bei Aufstellung rationeller Formeln abgeben und oft allein mit Sicherheit entscheiden, welches Radical in ihnen anzunehmen ist.

Nach der Typentheorie sind die Säuren von dem Typus Wasser, $H_2\{O_2$, abzuleiten und zwar vom ein- oder mehrfachen, je nachdem sie ein- oder mehrbasisch sind. Sie sind zu betrachten als Wasser, in welchem die Hälfte des Wasserstoffs durch ein Säureradical vertreten ist, und es sind demnach als gesonderte, verschiedenwerthige Bestandtheile zu unterscheiden: dieses Säureradical, die zweite Hälfte Wasserstoff, welche ganz oder theilweise durch Metalle oder metallähnliche Verbindungen substituirt werden kann, und eine diesen beiden äquivalente Menge Sauerstoff aufserhalb des Radicals.

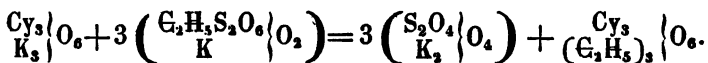
Entstehen hiernach durch Vereinigung einer organischen Verbindung mit einer andern organischen oder anorganischen Körper von saurer Beschaffenheit, oder neutrale, welche dem Typus Wasser angehören, so sind nach der Typentheorie nur folgende Fälle möglich: Entweder sind die Radicale der beiden constituirenden Körper zu einem zusammengesetzten Radical zusammengetreten, oder das Radical des einen hat ganz oder theilweise den durch Metall vertretbaren Wasserstoff des andern vertreten, d. h. es hat sich ein saures oder

neutrales Salz gebildet. Nur für den ersten Fall paßt der Ausdruck „gepaarte Säuren“, und ihr Begriff ist also bestimmt dahin festzustellen, daß es Säuren mit gepaartem, d. h. durch innige Vereinigung von zwei einfacheren gebildetem Radicale sind.

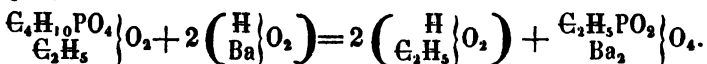
Mir will es scheinen, daß nach dieser Begriffsbestimmung von gepaarten Säuren und Verbindungen eine große Anzahl der bisher wohl dazu gerechneten davon getrennt und zu den sogenannten sauren und neutralen Salzen gezählt werden müssen: nämlich die zusammengesetzten Aether und Aethersäuren, welche durch Einwirkung der Säurehydrate auf die Alkohole oder durch wechselseitige Zersetzung entstehen. Für die Annahme der Aethersäuren als gepaarter Verbindungen wird wohl geltend gemacht, daß dieselben im Dampfzustand 4 Volumen (am Gaultheriaöl bestimmt) einnehmen und ebenso die neutralen Aether der zweibasischen Säuren; da aber die Erfahrung lehre, daß Wasserstoff durch Alkoholradicale vertreten werde ohne Aenderung der Dampfdichte, so müsse eine zweibasische Säure dann auch 4 Volumen im Dampfzustand einnehmen. Aus der einzigen Dampfdichtebestimmung der zweibasischen Schwefelsäure von Bineau, wonach ihr Aequivalent 8 Volumen Dampf bilde, will man aber allgemein schließen, daß alle zweibasischen Säuren im Dampfzustand 8 Volumen entsprechen. Auf diese einzige Bestimmung ist indessen wenig Werth zu legen, da, wie Marignac gezeigt, selbst die Schwefelsäure beim Erhitzen, wie die andern zweibasischen Säuren, sich theilweise in Anhydrid und Wasser spaltet; andererseits läßt sich aber wohl aus dem specifischen Gewicht des der zweibasischen Kohlensäure entsprechenden Carbonylchlorürs, CO_2Cl_2 , wonach sein Aequivalent nur 4 Volumen einnimmt, und dessen Dampfdichte gewiß demselben Gesetz gehorchen muß, wie die der zweibasischen Säuren, mit größerer Zuverlässigkeit

schliessen, dafs auch diese im Dampfzustand nur 4 Volumen einnehmen. Es kann sonach die Dampfdichte überhaupt Nichts zur Entscheidung der vorliegenden Frage beitragen. Der Electrolyse des ätherschwefelsauren Kali's ferner (Guthrie, diese Annalen XCIX, 64), wonach zum + Pol Aetherschwefelsäure, zum — Pol mit dem Kali kein Alkohol wandern soll, ist wohl auch als noch zu vereinzelter Beobachtung bis jetzt nicht zu viel Gewicht beizulegen. Es bleibt sonach dafür, dafs die genannten Verbindungen als gepaarte anzusehen, kein anderer Grund übrig, als dafs die darin enthaltene Säure nicht ihre gewöhnliche Reaction zeigt, oder, was auf dasselbe hinausläuft, dafs metallische Basen das Alkoholradical nicht durch einfache Zersetzung austreiben. Diese Erscheinung läfst sich aber, glaube ich, hinlänglich erklären und findet schon viele Analogieen. Was zunächst die Aether der einbasischen Säuren betrifft, so wäre schwer zu sagen, wofür dieselben zu halten, wenn nicht für salzartige Verbindungen, und die neutralen Aether der mehrbasischen Säuren für Salze von einbasischen gepaarten Aetherarten zu halten, wäre insofern inconsequent, als nicht gut einzusehen, warum das zweite und dritte Aequivalent Alkoholradical, welches doch meist in demselben Procefs in Verbindung tritt, eine andere Rolle und Stelle einnehmen sollte, als das erste oder die beiden ersten. Dafs ferner sogenannte Aethersäuren mit Basen, welche die freie Säure fällen, lösliche Verbindungen eingehen, und dafs nicht durch einen Ueberschufs derselben schon unter gewöhnlichen Bedingungen das Alkoholradical ausgetrieben wird, scheint nicht wunderbarer, als dafs z. B. Kupfer-, Antimon-, Kobalt-, Nickel-, Manganoxyd, Thonerde u. s. w. aus weinsauren Lösungen nicht durch Alkalien, dafs Oxalsäure bei Gegenwart von Eisenoxyd, Thonerde und Chromoxyd durch Kalklösung nicht oder nur schwierig gefällt, dafs Manganoxydul und Magnesia bei Ge-

genwart von Ammoniaksalzen nicht durch Ammoniak und unter derselben Bedingung letztere auch nicht durch kohlen-saures Ammoniumoxyd niedergeschlagen werden. Die in diesen Fällen gemachte Annahme, daß lösliche und schwer zersetzbare Doppelsalze sich bilden, läßt sich wohl auch auf die Metallverbindungen der Aethersäuren anwenden. Zudem zersetzen sich diese Verbindungen oder die freien Aether-säuren größtentheils sehr schnell beim Kochen, ja selbst bei gewöhnlicher Temperatur. — Es läßt sich außerdem schwer läugnen, daß die Alkoholradicale sich wie basische Radicale verhalten, und ist deshalb sicherlich das Einfachste, anzu-nehmen, daß bei Einwirkung eines Säurehydrats auf einen Alkohol durch dessen Radical ein Theil oder sämtlicher basischer Wasserstoff der Säure vertreten wird. — Noch unwahrscheinlicher wird die Annahme jener Verbindungen als gepaarter Säuren deswegen, weil sie ebenso auch durch Wechselzersetzung entstehen, bei welcher der allgemeine Grundsatz gilt, daß die wechselnden Bestandtheile ihre bei-derseitigen Stellen einnehmen. Hier müßte aber z. B. bei der Zersetzung von cyanursaurem Kali mit ätherschwefel-säurem Kali angenommen werden, daß die Stelle des Aethyls im gepaarten Radical gar nicht ersetzt würde, sondern daß das vertretende Kalium außerhalb desselben einträte.



Oder :



Consequent müßten dann auch alle sauren Salze mehr-basischer Säuren als gepaarte Säuren betrachtet werden, also z. B. das saure schwefelsaure Kali als gepaarte Kalischwefel-säure, $\text{KS}_2\text{O}_6\left\{\begin{array}{l} \text{O}_2 \\ \text{H} \end{array}\right\}$ u. s. w. Der Begriff der mehrbasischen Säuren wäre überhaupt ganz illusorisch, es gäbe keine mehr-

basischen Säuren mehr, sie gingen unter in dem Moment, wo sie sich als solche manifestiren sollten. — Ganz besonders scheint mir aber noch gegen diese Ansicht zu sprechen, daß man bei der Bildung der gepaarten Aethersäuren eine völlige Veränderung der ganzen Constitution, des ganzen Typus der ursprünglichen Säure annehmen muß; denn nothwendig ist damit nicht allein eine Verminderung des basischen Wasserstoffs, wofür ein Alkoholradical zum Säureradical träte, verbunden, sondern es müßte auch eine entsprechende Menge Sauerstoff, der sich außerhalb befunden, in das Radical treten. Wenn gleich nun neuere Beobachtungen es außer Zweifel zu stellen scheinen, daß zuweilen solche Umgruppierungen der Atome, verbunden mit einer völligen Umgestaltung des Typus vorkommen, so wird eine solche Annahme, so lange sie nicht direct bewiesen, doch immer nur den letzten Ausweg zu einer Erklärung bilden müssen, und bei so einfachen und glatten Processen, wie die Bildung dieser Aethersäuren ist, scheint sie unwahrscheinlich. — Die Bestimmung des specifischen Volumens könnte hier den sichersten Aufschluß geben: Zuvor, und bis zum directen Beweis aus diesen Aethersäuren durch einfache Zersetzung Verbindungen, z. B. Chlorüre und Amide dargestellt sind, in welche die bis jetzt nur hypothetischen gepaarten Radicale übergeführt sind, möchten aus den angegebenen Gründen alle diese Verbindungen füglicher als saure und neutrale Aether zu betrachten sein.

Nach ihrem Ausschlufs aus der Reihe der gepaarten Säuren würden der oben aufgestellten Begriffsbestimmung zufolge noch folgende als solche übrig bleiben :

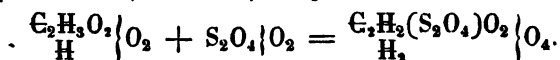
1. Die Nitro-, Chlor-, Brom- und Amidosäuren.
2. Die Säuren mit zwei organischen Säureradicalen, organische Doppelsäuren, deren es nur einzelne bis jetzt giebt.

3. Diejenigen, welche aus einer organischen und einer zweibasischen anorganischen Säure sich bilden, von denen nur die mit Schwefelsäure gepaarten bekannt sind.
4. Die durch Einwirkung der Schwefelsäure auf Kohlenwasserstoffe und Alkohole entstehenden, welchen sich vielleicht die Aminsäuren anreihen lassen.

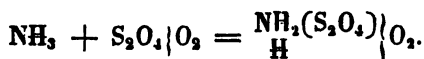
Für die beiden ersten Arten ergiebt sich als die einfachste und natürlichste Betrachtungsweise, dafs das gepaarte Säureradical durch Substitution von Wasserstoff im Radical der einen constituirenden Säure durch das Radical der andern entsteht.

Was die beiden letzten Arten betrifft, so ist es auffallend und wohl zu bemerken, dafs sie sich theils nur, theils wenigstens vorzugsweise leicht durch Einwirkung der *wasserfreien* Schwefelsäure bilden. Es wird dadurch wahrscheinlich, dafs vor Allem Anhydride zweibasischer Säuren geeignet seien, die Bildung gepaarter Säuren zu veranlassen. Es tritt der Unterschied der Wirkung der wasserfreien Säure von der des Hydrats besonders deutlich beim Weingeist hervor. Mit ersterer entsteht Isäthionsäure, mit letzterer die sogenannte Aetherschwefelsäure; zwei Säuren von gleicher Elementarzusammensetzung, aber ganz verschiedenem Verhalten. Die Isäthionsäure ist äufserst beständig für sich und in ihren Salzen, und durch kein Mittel läfst sich der Weingeist regeneriren; bei der Aetherschwefelsäure dagegen ist diefs möglich und dieselbe ist viel leichter zersetzbar. Diefs erklärt sich leicht, wenn man eben nur die Isäthionsäure für eine gepaarte Säure hält; dafs sie diefs ist, dafür liefert die Existenz und künstliche Darstellung ihres Amids, des Taurins, den directen Beweis. Nimmt man hiernach an, dafs zweibasische Säuren bei Bildung gepaarter Säuren als *Anhydride* in chemische Action treten, so geht, insofern man nur auf

die Summe der einzelnen Elemente sieht, im vollen Sinn des Wortes eine Paarung vor sich, da die gepaarte Säure dann die Summe der Elemente der constituirenden Verbindungen enthält. Der *innere Vorgang* bei Bildung des gepaarten Radicals ist aber auch hier als eine *Substitution* aufzufassen. Diese ist indess dadurch ganz eigenthümlich, *dafs an die Stelle von 1 Aeq. H im Radical der organischen Verbindung das Radical einer zweibasischen Säure tritt, welches 2 Atomen H äquivalent ist, z. B. Sulfoessigsäure:*



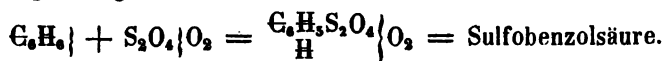
Diese Auffassung läfst sich eben so für die Kohlenwasserstoffe durchführen, wenn man diese nicht als Wasserstoffverbindungen von Alkoholradicalen, sondern, wie es nach den neuesten Untersuchungen von Wurtz über die zweisäurigen Alkohole zulässig ist, dieselben als *Radiale* betrachtet, welche 2 Atomen Wasserstoff äquivalent sind; also z. B. das Benzin nicht als $\text{C}_6\text{H}_5 \left\{ \begin{array}{l} \text{H}_3 \\ \text{H} \end{array} \right\}$, sondern als $\text{C}_6\text{H}_6 \left\{ \begin{array}{l} \text{H}_2 \\ \text{H}_2 \end{array} \right\}$ äquivalent 2 H. Es ist dann:



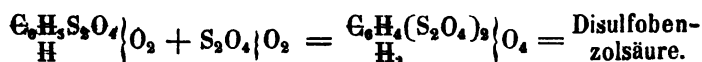
Wie die Bildung der Isäthionsäure zu denken sei, darüber wage ich keine zu begründende Vermuthung aufzustellen.

Betrachtet man nun die Basicität der verschiedenen bis jetzt bekannten sogenannten gepaarten Säuren, so versteht sich nach der ausgeführten Ansicht über die Aethersäuren für diese die Richtigkeit des Gerhardt'schen Gesetzes ganz von selbst. Aber auch bei den übrigen, als wirklich gepaarte Verbindungen zu betrachtenden Säuren stimmt die experimentell gefundene Basicität mit der danach berechneten in

allen näher untersuchten Fällen überein. Ich glaube aber auch, es läßt sich nach den Ausführungen über den Entstehungsvorgang derselben die Nothwendigkeit dieser Gesetzmäßigkeit unmittelbar schliessen. Bei den Nitro- u. s. w. Säuren und organischen Doppelsäuren, wo eine gewöhnliche Substitution anzunehmen ist, kann die Basicität des die Substitution erleidenden Säureradicals, oder, was dasselbe bedeutet, dessen Aequivalent im Verhältniß zu H nicht geändert werden, da ja gleichwerthige Bestandtheile sich gewissermaßen auflösen. Bei den übrigen, für die sich die Sulfosäuren als Repräsentanten aufstellen lassen, muß aber, wenn für 1 Atom Wasserstoff des organischen Radicals ein Säureradical, äquivalent 2 Atomen Wasserstoff, eintritt, nothwendig dessen Aequivalent in acidem Wasserstoff, d. h. die Basicität um 1 erhöht werden, das verdrängte Wasserstoffatom des organischen Säureradicals kann deshalb nicht aus der Verbindung ausscheiden, sondern nimmt die Eigenschaft eines basischen Wasserstoffatoms an, und die Summe des außerhalb der Radicale befindlichen Sauerstoffs entspricht dann auch genau der Basicität des entstandenen gepaarten Radicals. Mag in Wirklichkeit der Vorgang ein anderer sein, jedenfalls giebt diese Erklärung ein ganz deutliches und einfaches Bild, und setzt keine Aenderung in der typischen Construction der Verbindungen voraus, wie nur ein Beispiel zeigen mag.



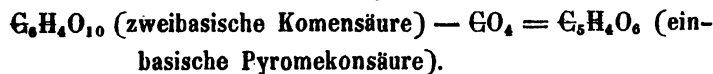
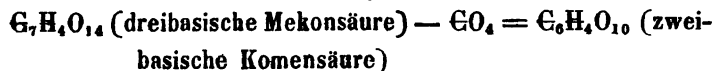
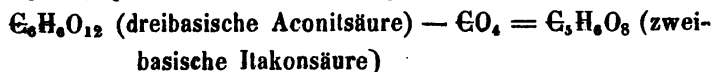
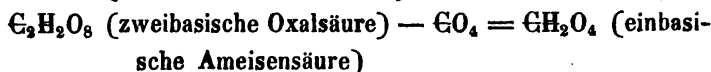
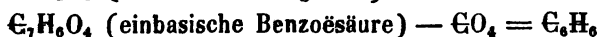
$$b = 0 \quad b' = 2 \quad B = 1.$$



$$b = 1 \quad b' = 2 \quad B = 2.$$

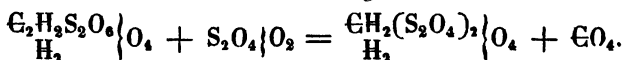
Es läßt sich das Gerhardt'sche Gesetz specieller auch so ausdrücken, daß durch Paarung einer organischen Säure,

oder indifferenten Verbindung mit einer andern zweibasischen, die Basicität der ersteren doch nur um eins erhöht wird; und daraus würde umgekehrt folgen, daß durch Austritt einer zweibasischen Säure aus einer gepaarten die Basicität doch nur um 1 vermindert wird. Für die Richtigkeit dieses durch Umdrehung erhaltenen Gesetzes bietet die Umwandlung der zweibasischen Aethionsäure durch Austritt von 1 Aeq. zweibasischer Schwefelsäure in die einbasische Isäthionsäure ein Beispiel. Zahlreich finden sich diese aber für eine andere zweibasische Säure, die Kohlensäure. Auf verschiedenen Wegen läßt sich dieselbe aus organischen, natürlich vorkommenden Säuren austreiben; stets aber vermindert sich die Basicität des zurückbleibenden Productes für je 1 Aeq. der zweibasischen Kohlensäure, welches austritt, nur um 1. Von den vielen Beispielen nur folgende:



Wie also durch die Sulfosäuren auf synthetischem Wege die gesetzmäßige Aenderung der Basicität der Säuren dargestellt wird, eben so klar auf dem umgekehrten, gewissermaßen analytischem Wege durch die Spaltungen der natürlichen organischen Säuren in Kohlensäure und andere Producte.

Bei ihrer vortrefflichen Untersuchung über die Disulfosäuren (diese Annalen C, 129) haben ferner Hofmann und Buckton, als sie durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Sulfoessigsäure die höher gepaarte Disulfoessigsäure darzustellen versuchten, nicht diese, sondern die Disulfometholsäure erhalten, welche unter Entwicklung von Kohlensäure entstand.



Diese Säure besitzt, obgleich ein zweites Acquivalent Schwefelsäure in die Verbindung aufgenommen, doch keine höhere Basicität, wie die Sulfoessigsäure. Nach dem vorher Erwähnten ist dies natürlich: um wie viel sie durch die Paarung mit Schwefelsäure erhöht werden mußte, um eben so viel wurde sie durch den Austritt von Kohlensäure vermindert. Betrachtet man diesen Vorgang aber als eine wirkliche Substitution der Kohlensäure durch die Schwefelsäure, so tritt hier noch deutlicher, wie vorher, die Analogie zwischen diesen beiden Säuren hervor.

Nimmt man diese wirklich an, d. h. schreibt man der Kohlensäure ebenso, wie der Schwefelsäure, die Fähigkeit zu, gepaarte Säuren zu erzeugen, so braucht man in die Formeln der Sulfosäuren, welche durch die genannte Arbeit von Hofmann und Buckton einen so merkwürdigen Zuwachs erhalten haben, für $\text{S}_2\text{O}_4 \left\{ \text{O}_2$ nur $\text{C}\text{O}_2 \left\{ \text{O}_2$ zu substituieren, um auf den ersten Blick den interessantesten Parallelismus zwischen diesen Sulfosäuren und einer ganzen Anzahl natürlich vorkommender zu entdecken. Diese Analogie zwischen diesen verschiedenen Classen von Säuren führt unmittelbar weiter zu dem Rückschlufs, daß die natürlichen Säuren in demselben Zusammenhang unter einander stehen, wie er zwischen den verschiedenen Arten von Sulfosäuren direct nachgewiesen ist.

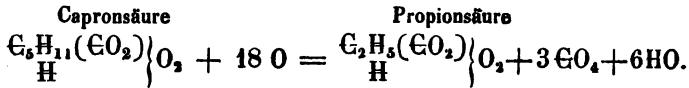
Ich stelle in Folgenden mehrere parallele Reihen auf,

aus denen die auffallendsten Beziehungen hervorgehen. Obgleich in denselben noch viele Glieder fehlen, so ist doch kein Zweifel, daß eine große Anzahl derselben, da sie den so bestimmt ausgeprägten drei bekannten homologen Reihen angehören, noch künstlich hervorgerufen, oder auch in der Natur aufgefunden werden. Jedenfalls reichen die bis jetzt bekannten Glieder schon hin, um unverkennbar den Parallelismus zwischen den natürlichen Säuren und den Sulfosäuren deutlich ans Licht treten zu lassen.

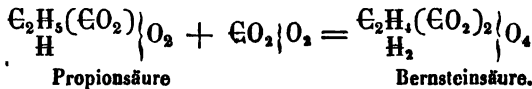
Um die Analogie consequent durchzuführen und zur Vervollständigung der ganzen Uebersicht habe ich in der beigegebenen Tabelle zwei Columnen, die der Disulfocarbonylsäuren und der Trisulfosäuren, mit aufgenommen, obgleich Repräsentanten derselben noch nicht sicher bekannt sind; man wird aber daraus ersehen, welche Verbindungen es wohl noch geben kann und vielleicht gelingen wird künstlich darzustellen.

Unmöglich kann ich hier alle Beziehungen, die aus dieser Zusammenstellung hervortreten, einzeln nachweisen; eben so wenig gestattet der Raum, die Uebereinstimmung der experimentell gefundenen Zersetzungen der verschiedenen Säuren mit der hier angenommenen Betrachtungsweise einzeln zu begründen. Bei genauer Prüfung ergeben sich dieselben ziemlich leicht und ohne Zwang. Nur will ich aufmerksam machen auf die vermittelnde Stellung, welche die Sulfoessigsäure und ihre Homologen zu den beiden reinen Hauptclassen von Säuren, den Sulfo- und den natürlichen (Carbonyl-) Säuren, einnehmen; und auf die gesetzmäßige Aenderung in der Basicität, die ganz dem Gerhardt'schen Gesetz entspricht. Auch tritt, glaube ich, das Verhältniß der Glieder der Oxalsäurereihe zu denen der Fettsäurereihe, so wie das dieser zu der Oelsäurereihe klarer, wie bisher, hervor.

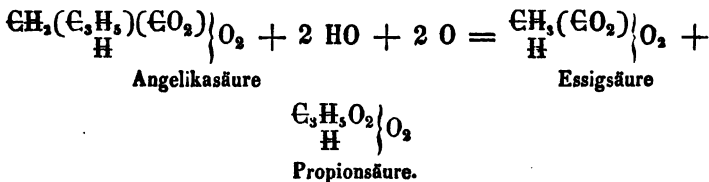
Bei der Bildung der zweibasischen Säuren, die zur Reihe der Oxalsäure gehören, durch Oxydation aus den höheren Fettsäuren, hat man nämlich sich nur zu denken, daß das Ein- oder Mehrfache von C_nH_2 zu Wasser und Kohlensäure oxydirt werde, und daß von dieser im Entstehungsmoment sich 1 Aeq. CO_2 mit dem Reste, der ja wieder ein, aber ein niedrigeres Glied der Fettsäurereihe (Monocarbonsäuren) ist, zu einer zweibasischen Dicarbonsäure verbindet; z. B.



Es bildet sich aber ferner aus :



Leitet man ferner die Säuren der Oelsäurereihe, wie hier geschehen, als gepaarte Säuren von den Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n} ab, so treten schon in ihren Formeln, wenn man außerdem alle höheren Kohlenwasserstoffe als C_nH_4 betrachtet, in welchem 1 Aeq. H durch einen solchen von der allgemeinen Formel $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}$ substituirt ist, die Atomgruppen der Essigsäure und einer anderen fetten Säure deutlich hervor : der beiden Säuren, in welche sie beim Schmelzen mit Kalihydrat oder Behandeln mit Salpetersäure zerfallen. Der Vorgang ist eine einfache Spaltung, verbunden mit Oxydation und Wasseraufnahme; z. B.



Was nun mit Hilfe der kräftigen Schwefelsäure gelungen ist, wäre gewiß Hoffnung vorhanden, auch mit der ihr analogen Kohlensäure zu erreichen, wenn man Mittel fände,

diese in eine gleich energische chemische Action auf andere Körper zu versetzen. Sollte uns indessen auch die Erfüllung dieser Hoffnung versagt bleiben, so läßt sich doch, meine ich, auch ohne diesen directen experimentellen Beweis, nach den vorangeschickten Ausführungen schliessen, daß die Natur, welcher diese Mittel zu Gebote stehen, die Kohlensäure in solche Action zu bringen, wirklich bei Bildung der meisten organischen Säuren denselben Weg verfolgen mag, welchen ich als Paarung bezeichnet habe. Freilich verstehe ich darunter nicht ein nur loses, gewissermaßen äußerliches Aneinanderhängen von zwei verschiedenen Verbindungen, sondern eine wirklich engere Verschmelzung der Radicalgruppen zu einem Ganzen. Möglich, daß außer der Kohlensäure noch andere Säuren gepaarte Säuren erzeugen können, wie z. B. die Oxalsäure; immer aber wird der Vorgang derselbe bleiben und das Gesetz für die Basicität solcher Verbindungen seine Gültigkeit behaupten. ▲

Nach dieser Abschweifung, welche der Gegenstand selbst entschuldigen möge, komme ich auf die Sulfosalicylsäure zurück.

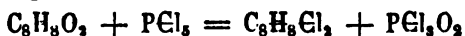
Wie wir gesehen, hat sich das Gesetz von Gerhardt überall bewährt und scheint auch tiefer in der Natur begründet, so daß das Resultat dieser Arbeit nicht so aufgefaßt werden kann, als zeige es eine Ausnahme von diesem Gesetze. Es ist dieß vielmehr wiederum ein Beispiel, welches für das einbasische Verhalten der Salicylsäure zeugt. Da es nun aber wohl nicht zulässig, von den sonach vorliegenden, für die Mono-, wie für die Bibasicität der Salicylsäure sprechenden Thatsachen den einen Beweiskraft unbedingt zu-, und den andern sie abzusprechen, so scheint in der That kein anderer Ausweg, als eine Aenderung in der Gruppierung der Atome der Salicylsäure anzunehmen, unter Umständen eintretend, die bis jetzt uns völlig unbekannt

sind. Mit kurzen Worten, es scheint eine einbasische Salicylsäure von der Formel $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_4 \left\{ \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{O}_2$ und eine zweibasische von der Formel $\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_4 \left\{ \begin{array}{l} \text{H}_2 \\ \text{H}_2 \end{array} \right\} \text{O}_4$ zu geben. Nicht aber darf man nach den Untersuchungen von Kopp über das spezifische Volumen zugeben, dafs, wie Gerhardt glaubt, sich die Formel für ein und denselben Körper bald so, bald anders annehmen lasse, d. h. dafs ein und derselbe Körper zwei verschiedene rationale Formeln besitzen könne. Uebrigens ist wahrscheinlich das verschiedene Verhalten der Salicylsäure schon tieferen Ursprungs; es wurzelt schon in dem Phenylalkohol, welcher ja bekanntlich sowohl die Eigenschaft eines Alkohols, wie die einer Säure zeigt, und von welchem die Salicylsäure als gepaarte Carbonylsäure zu betrachten ist.



10) Darstellung des Oenanthylens aus dem Oenanthol; von H. Limpricht.

Die von C. Wicke ausgeführte Untersuchung des Chlorbenzols legte es nahe, das Verhalten der Aldehyde der Fettsäurereihe gegen Phosphorchlorid zu prüfen. So viel mir bekannt, ist bis jetzt nur ein Aldehyd in dieser Richtung untersucht, das Butyral von Chancel, der dabei eine Verbindung von der Zusammensetzung $\text{C}_8\text{H}_7\text{Cl}$ erhielt; wie Gerhardt schon bemerkt hat, ist sie mit dem Chlorbutylen isomerisch, scheint aber nicht das direct bei Einwirkung des Phosphorchlorids sich bildende Product zu sein, denn nach der Gleichung



müßte erst Butylenchlorür entstehen, welches dann beim Kochen mit Kali in Salzsäure und Chlorbutylen zerfiel.



Disulfocarbonylverbindungen	Homologe Reihe	Monosulfosäuren einbasisch
	$C_n H_{2n}$	
unmöglich	$C_2 H_4$ Ethylen	$C_2 H_5 (S_2 O_4) \left\{ \begin{array}{l} H \\ C \end{array} \right.$ unbekannt
†) $C_2 H_5 (CO_2) \left\{ \begin{array}{l} H \\ C \end{array} \right.$ unbekannt	$C_3 H_6$ Propylen	$C_3 H_7 (S_2 O_4) \left\{ \begin{array}{l} H \\ C \end{array} \right.$ unbekannt
†) $C_3 H_7 (CO_2) \left\{ \begin{array}{l} H \\ C \end{array} \right.$ unbekannt	$C_4 H_8$ Butylen	$C_4 H_9 (S_2 O_4) \left\{ \begin{array}{l} H \\ C \end{array} \right.$ unbekannt
<hr/>		
	Homologe Alkoholreihe	Monosulfosäuren einbasisch
	$C_n H_{2n+2} O_2$	
	$H_2 O_2$ Wasser	$HO_2 (S_2 O_4) \left\{ \begin{array}{l} H \\ C \end{array} \right.$ unbekannt
	$C_2 H_6 O_2$ Weingeist	$C_2 H_5 O_2 (S_2 O_4) \left\{ \begin{array}{l} H \\ C \end{array} \right.$ Isäthionsäure
	$C_3 H_8 O_2$ Propylalkohol	$C_3 H_7 O_2 (S_2 O_4) \left\{ \begin{array}{l} H \\ C \end{array} \right.$ unbekannt

zwar auf $S_2 O_4 \left\{ \begin{array}{l} H_2 \\ O \end{array} \right.$
analog, da sie sich bilden und deshalb den

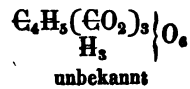
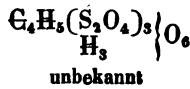
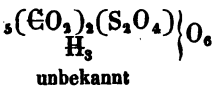
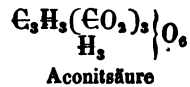
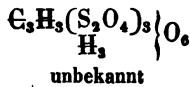
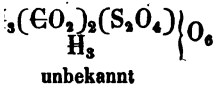
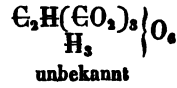
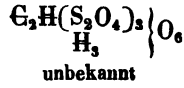
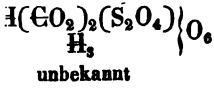
Diese Säuren werden durch deren Bildung, Ho als Zwischenprodukte

*) Es sprechen sie, noch da ist, und da mit der Ben auf $C_3 H_8 O_6$ ihre Zersetzung dann auch i

odicarbonylsäuren,
dreibasisch

Trisulfosäuren,
dreibasisch

Tricarbonylsäuren,
dreibasisch



st der Einfügung in die Typen widerstreben, nach der
en sie Salze dieser Säure dar.

eder läßt sich in der Phenylreihe und ihren

Da das Oenanthol ein leicht in großer Menge darstellbarer Aldehyd ist, so wählte ich dieses zum Gegenstande meiner Untersuchung. — Auf 1 Aeq. Phosphorchlorid läßt man nach und nach 1 Aeq. Oenanthol fließen, indem man zu dieser Operation den bei der Darstellung des Chlorbenzols beschriebenen Apparat anwendet. Es geschieht die Einwirkung unter starker Wärmeentwicklung und Ueberdestilliren eines Theils des Oxychlorids; sobald alles Phosphorchlorid verschwunden ist, destillirt man mit eingesenktem Thermometer und trennt das unter 150° Siedende von dem bei höherer Temperatur Destillirenden, das man, so lange es noch farblos übergeht, aufammelt; in der Retorte bleibt wenig einer braunen, dicken Flüssigkeit. Das letzte Destillat wird mit Wasser gewaschen, um anhängendes Oxychlorid zu zerstören, und das auf dem Wasser schwimmende Oel zur Entfernung von vielleicht noch unzersetztem Oenanthol mit saurem schwefligsaurem Natron geschüttelt; endlich trocknet man mit Chlorcalcium und rectificirt, wobei der zwischen 180° und 200° siedende Theil — fast reines Oenanthylenchlorür — für sich aufgefangen wird; bei nochmaliger Rectification wird nur das bei 187° Siedende als reines Oenanthylenchlorür gesammelt. •

Das *Oenanthylenchlorür* $C_{14}H_{14}Cl_2$ ist ein wasserhelles, leichtflüssiges Liquidum, nicht unangenehm, dem Oenanthol ähnlich riechend, leichter als Wasser und bei 191° siedend (abgelesener Siedepunkt 187°, Correction für den herausragenden Quecksilberfaden 4°).

1. 0,3325 Grm. lieferten 0,597 Grm. Kohlensäure und 0,2365 Grm. Wasser.

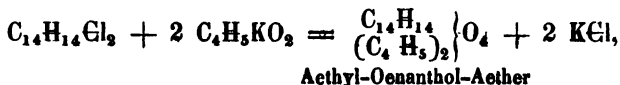
2. 0,326 Grm. lieferten 0,5835 Grm. Kohlensäure und 0,242 Grm. Wasser.

3. 0,341 Grm. lieferten 0,5806 Grm. Chlorsilber.

	berechnet	gefunden		
		1.	2.	3.
C ₁₄	49,4	48,9	48,8	—
H ₁₄	8,2	7,8	8,2	—
Cl ₂	42,4	—	—	42,5
100,0.				

Natrium wirkt bei gelindem Erwärmen heftig ein unter Bildung von Chlornatrium und Oenanthylen. Natriumalkoholat und weingeistige Kalilösung zerlegen es bei anhaltendem Kochen in Salzsäure, Chlorönanthylen und einen Kohlenwasserstoff. Essigsäures Silberoxyd kann anhaltend mit dem Oenanthylenchlorür gekocht und in verschlossenen Röhren auf 250° erhitzt werden, ohne dafs Zersetzung bemerkbar ist.

Chlorönanthylen C₁₄H₁₄Cl₂. — Die Zerlegung der vorigen Verbindung in diese und Salzsäure durch kochende weingeistige Kalilösung geht sehr langsam vor sich. Man muß überschüssige, sehr concentrirte Kalilösung anwenden und mindestens 8 Tage kochen, um ungefähr 15 Grm. des Oenanthylenchlorürs zu zersetzen. Am bequemsten läfst sich diese Operation in der Weise ausführen, dafs der Kolben mit der Mischung am Schnabel des Liebig'schen Kühlapparats befestigt wird. Rascher, aber gerade nicht bequemer, gelangt man durch Erhitzen des Oenanthylenchlorürs mit Natriumalkoholat auf 250° in zugeschmolzenen Röhren zum Ziel; ich erwartete hier die Bildung eines Doppeläthers :



erhielt aber genau dieselben Producte, wie bei Anwendung des weingeistigen Kali's. — Durch Verdünnen der lange genug erhitzten Mischungen mit Wasser wird unreines Chlorönanthylen abgeschieden, mit Chlorcalcium getrocknet und mit eingesenktem Thermometer destillirt. Wenn das Ther-

mometer 100° zeigt, beginnt schon das Sieden; es steigt darauf langsam bis 150°, bleibt hier einige Zeit constant und steigt endlich auf 190°. Durch diese drei Siedepunkte werden drei Verbindungen angezeigt: Ein bei etwa 100° siedender Kohlenwasserstoff, auf den ich unten zurückkomme, das Chlorönanthylen, das bei 152° (uncorrigirt) siedet und noch unzersetzt Oenanthylenchlorür. Die Trennung derselben kann nur mittelst sehr zeitraubender fractionirter Destillationen geschehen.

Das Chlorönanthylen gleicht dem Oenanthylenchlorür, besitzt einen ähnlichen Geruch und siedet bei 155° (abgelesener Siedepunkt 152°, Correction 3°).

0,268 Grm. lieferten 0,624 CO₂ und 0,2345 HO.

0,2765 „ „ 0,2958 Chlorsilber.

	berechnet	gefunden
C ₁₄	63,2	63,5
H ₁₃	9,7	9,7
Cl	27,1	26,8
	<hr/> 100,0	

In der Kälte bleibt Natrium unverändert in dem Chlorönanthylen, beim Erwärmen findet plötzlich heftige Einwirkung statt unter Bildung von Chlornatrium und eines Kohlenwasserstoffs. Auch weingeistige Kalilösung scheint das Chlorönanthylen zu zersetzen; zwar habe ich der Einwirkung desselben nicht die reine Verbindung ausgesetzt, schliesse es aber aus dem Auftreten eines Kohlenwasserstoffs beim Erhitzen des Oenanthylenchlorürs mit weingeistigem Kali oder Natriumalkoholat. Schon vorhin erwähnte ich, das das rohe Product bei 100° zu sieden anfing; ich trennte die Verbindung, welche den niedrigsten Siedepunkt besaß, von dem Uebrigen, wobei die Menge desselben jedoch so schwand, das ich auf eine vollständige Reinigung verzichten mußte. Es blieb eine stark und sehr eigenthümlich riechende Flüssigkeit.

sigkeit, die bei ungefähr 100° kochte und sehr leicht verdampfte. Die Verunreinigung konnte nur Chlorönanthylen sein und eine Analyse deshalb wohl Aufschluss geben, da die gefundenen Zahlen sich durch Rechnung berichtigen ließen.

0,2585 Grm. lieferten 0,7975 CO₂ und 0,289 HO; außerdem wurde nach dem Glühen mit Kalk etwas Chlor nachgewiesen. — Es sind gefunden :

C 84,14; H 12,42;

nimmt man an, daß die fehlenden 3,4 pC. Chlor gewesen sind, herrührend von einer Beimengung des Chlorönanthylens, und berechnet danach Kohlenstoff und Wasserstoff, welche in dieser Verbindung 3,4 pC. Chlor entsprechen, so erhält man :

C 7,9; H 1,2; Cl 3,4,

und zieht man dieses von den gefundenen Werthen ab, so bleiben

C 76,3; H 11,2,

welches die Zusammensetzung eines Kohlenwasserstoffs C₁₄H₁₂ ist :

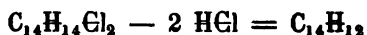
	berechnet	gefunden
C ₁₄	87,5	87,2
H ₁₂	12,5	12,8
	<hr/> 100,0	<hr/> 100,0.

Bei Analyse derselben Verbindung von anderer Bereitung lieferten 0,29 Grm. 0,878 Grm. Kohlensäure und 0,3085 Grm. Wasser. Nimmt man die 5,7 pC. Verlust wieder als Chlor und führt dieselbe Rechnung aus, so erhält man für den Kohlenwasserstoff die procentische Zusammensetzung :

C	87,7
H	12,3
	<hr/> 100,0,

die wieder zur Formel C₁₄H₁₂ führt.

Diese Analysen sind zu unvollkommen, um das Auftreten des Kohlenwasserstoffs $C_{14}H_{12}$ für bewiesen anzunehmen; aber die Bildung eines Kohlenwasserstoffs überhaupt beim Kochen des Oenanthylenchlorürs oder Chlorönanthylens mit weingeistigem Kali oder Natriumalkoholat läßt mit Wahrscheinlichkeit keine andere Formel für denselben zu, denn er würde einfach durch Austritt von 2 Atomen HCl aus dem Oenanthylenchlorür oder 1 Atom HCl aus dem Chlorönanthylen entstehen :



Ich werde später auf diesen Gegenstand zurückkommen, der nicht zur Aufgabe meiner gegenwärtigen Untersuchung gehört, aber gewiss verdient verfolgt zu werden. Würde z. B. der Kohlenwasserstoff $C_{14}H_{12}$ sich wieder mit 2 Cl verbinden, wie es wohl wahrscheinlich ist, und sich bei anhaltendem Kochen mit weingeistigem Kali wieder auf gleiche Weise zersetzen, so könnte man den Kohlenwasserstoff $C_{14}H_{10}$ erhalten, der dann auf gleiche Weise behandelt $C_{14}H_8$ (isomerisch oder identisch mit Toluol) geben würde, u. s. w.; kurz die Möglichkeit der Darstellung einer ganzen Reihe Kohlenwasserstoffe mit gleichbleibendem Kohlenstoff- aber abnehmendem Wasserstoffgehalt wäre dargethan und diese als Ausgangspunkt zur Darstellung von Alkoholen betrachtet würden nicht geringes Interesse darbieten.

Oenanthylen $C_{14}H_{14}$. — In Oenanthylenchlorür, das sich in einer tubulirten Retorte befindet, wirft man Natrium in kleinen Stücken und befördert die Reaction durch gelindes Erwärmen; ist die Menge des ausgeschiedenen Chlornatriums so groß geworden, daß sie der Berührung des Metalls mit der Flüssigkeit hinderlich ist, so muß man abdestilliren und das Destillat in einer andern Retorte auf gleiche Weise behandeln. Die letzten Antheile Chlor lassen sich nur schwierig

und nur durch wiederholtes Rectificiren über recht blankes Natrium entfernen. — Das Oenanthylen ist wasserhell, riecht eigenthümlich lauchartig, aber nicht sehr stark, ist leichter als Wasser und siedet bei 95°.

0,21 Grm. lieferten 0,662 CO₂ und 0,2675 HO.

	berechnet	gefunden
C ₁₄	85,7	85,9
H ₁₄	14,3	14,1
	<hr/> 100,0	<hr/> 100,0

Das Chlorönanthylen bildet gleichfalls mit Natrium Chlor-natrium und einen Kohlenwasserstoff, muß aber zum Einleiten der Reaction weit stärker erhitzt werden, als das Oenanthylenchlorür. — Der Kohlenwasserstoff hat ebenfalls genau den Siedepunkt 95° und riecht eben so wie das Oenanthylen.

0,2674 Grm. lieferten 0,8435 CO₂ und 0,3305 HO.

	berechnet	gefunden
C ₂₈ oder C ₁₄	86,6	86,0
H ₂₆ „ H ₁₃	<hr/> 13,4	<hr/> 13,7
	<hr/> 100,0	

Die Bildung aus dem Chlorönanthylen und die gefundenen Zahlen lassen kaum eine andere Zusammensetzung zu, als C₂₈H₂₆; aber der Siedepunkt und die äußeren Eigenschaften stimmen so genau mit dem Oenanthylen, daß ich nicht wage, mich jetzt schon für eine Formel bestimmt zu entscheiden.

Die beschriebenen Versuche weisen das gleiche Verhalten des Bittermandelöls und Oenanthols gegen Phosphorchlorid nach, beide werden in die Chlorüre zweisäuriger Alkohole übergeführt, welche Reaction man mit ziemlicher Sicherheit bei den meisten Aldehyden erwarten kann.

Die große Aehnlichkeit der Eigenschaften, welche sich zwischen den Gliedern der Reihen der fetten und der aromatischen Säuren findet, hat sich in so fern bestätigt, als Chlorbenzol und Oenanthylenchlorür gleich constituirte Verbin-

dungen sind; sie wird sich aber gewifs auch auf die meisten Zersetzungen dieser Verbindungen erstrecken, und wir haben deshalb gegründete Hoffnung, alle von dem einen Gliede derivirenden Verbindungen auch aus dem andern entstehen zu sehen.

Untersuchungen über die Aminsäuren der einbasischen Säuren; von A. Cahours*).

Die sich von der Benzoëssäure, Toluylsäure, Anissäure u. s. w. ableitenden Aminsäuren, welche durch Reduction der Nitrobenzoëssäure, Nitrotoluylsäure, Nitranissäure u. s. w. mittelst Schwefelammoniums oder essigsauren Eisenoxyduls erhalten und als Benzaminsäure, Toluaminsäure, Anisaminsäure u. s. w. bezeichnet werden, verhalten sich, wie aus den nachstehenden Angaben hervorgeht, wie wahre Basen, und stellen sich neben das Glycocoll, das Alanin und das Leucin.

Da nach den neueren Untersuchungen Gerland's über die Benzaminsäure diese Substanz die Eigenschaft besitzt, mit Salpetersäure und Schwefelsäure krystallisirbare Verbindungen zu bilden, bot sich mir die Frage dar, ob sie nicht mit den verschiedenen Säuren ähnliche Verbindungen wie das Glycocoll eingehen könne, und ob die anderen, ihr nach Bildung und Zusammensetzung analogen Aminsäuren der einbasischen Säuren sich nicht eben so verhalten.

*) Compt. rend. XLIV, 567.

Ich habe gefunden, daß die Benzaminsäure in der That bestimmte Verbindungen mit der Phosphorsäure, Oxalsäure, Bromwasserstoffsäure, Chlorwasserstoffsäure u. a. bildet. Ich habe ähnliche Verbindungen der Toluaminsäure, Cuminaminsäure, Anisaminsäure mit diesen verschiedenen Mineralsäuren erhalten, Verbindungen, welche mit der größten Leichtigkeit krystallisiren.

Die Verbindungen der Salzsäure mit diesen verschiedenen Aminsäuren zeigen eine ähnliche Zusammensetzung, wie die Verbindungen der Salzsäure mit organischen Basen; diese Zusammensetzung ist ausgedrückt durch die Formeln:

$C_{14}H_7, NO_4, ClH$	salzs. Verbindung der Benzaminsäure
$C_{16}H_9, NO_4, ClH$	„ „ „ Toluaminsäure
$C_{20}H_{13}, NO_4, ClH$	„ „ „ Cuminaminsäure
$C_{18}H_9, NO_6, ClH$	„ „ „ Anisaminsäure.

Diese salzsauren Verbindungen vereinigen sich mit Platinchlorid und bilden krystallisirbare Verbindungen von der Zusammensetzung:

$C_{14}H_7, NO_4, ClH + PtCl_2$	Platindoppelsalz d. salzs. Benzaminsäure
$C_{16}H_9, NO_4, ClH + PtCl_2$	„ „ „ Toluaminsäure
$C_{20}H_{13}, NO_4, ClH + PtCl_2$	„ „ „ Cuminaminsäure
$C_{18}H_9, NO_6, ClH + PtCl_2$	„ „ „ Anisaminsäure.

Die beiden ersteren Verbindungen krystallisiren in feinen goldgelben Nadeln, die dritte in orangegelben Nadeln, die vierte endlich in bräunlich-rothen Prismen, welche manchmal eine ziemliche Größe erreichen.

Diese Verbindungen werden sehr leicht erhalten, indem man die Aminsäure mit einem schwachen Ueberschufs von concentrirter Salzsäure behandelt, so viel Alkohol zusetzt, daß die entstehende salzsaure Verbindung bei der Siedetemperatur wieder vollständig aufgelöst wird, und dann einen Ueberschufs von Platinchlorid zufügt; bei dem Verdunsten setzt sich die ganze Menge des Doppelsalzes in Krystallen ab.

Ein in derselben Weise mit salzsaurem Glycocoll angestellter Versuch gab ähnliche Resultate. Man erhält ein Platindoppelsalz, welches in glänzenden, schön orangefarbenen Prismen krystallisirt und 35 pC. Platin enthält, und dessen Zusammensetzung, $C_4H_5NO_4$, ClH , $PtCl_2$, ganz der der vorhergehenden Verbindungen entspricht.

Diesen Eigenschaften, welche diese Verbindungen auf das Deutlichste als zusammengehörige erkennen lassen, reiht sich noch die weitere Bemerkung an, dafs alle entsprechenden schwefelsauren Verbindungen einen charakteristischen zuckerartigen Geschmack gemeinsam haben.

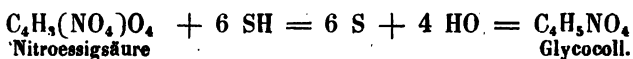
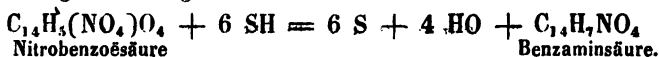
Eben so wie das Glycocoll, mit welchem mehrere Verbindungen isomer sind, hat auch die Benzaminsäure zwei isomere Substanzen: die Anthranilsäure und das Salicylamid.

Da die Benzaminsäure zu dem Salicylamid in derselben Beziehung steht, wie das Glycocoll zum Glycolamid oder das Alanin zum Lactamid, so liegt die Frage nahe, auf was eigentlich die Unterschiede beruhen, welche sich zwischen diesen Körpern zeigen, die dieselbe procentische Zusammensetzung und dasselbe Aequivalentgewicht haben.

Die Salicylsäure verliert bei ihrer Umwandlung zu Salicylamid O_2 und nimmt dafür NH auf, während die Benzoësäure bei ihrer Umwandlung zu Benzaminsäure NH aufnimmt, ohne etwas von dem in ihr enthaltenen Sauerstoff zu verlieren. Man begreift hiernach, dafs die relative Stellung der Atome in diesen beiden Verbindungen sehr verschieden sein mufs, und dies erklärt genügend die Verschiedenheit der Eigenschaften, die man an ihnen wahrnimmt.

Da das Glycolamid, ähnlich wie das Salicylamid, durch eine Reduction der Glycolsäure mittelst Ammoniak entsteht, könnte man wohl hoffen, das Glycocoll durch ein ähnliches Verfahren zu erhalten, wie das ist, welches die Benzaminsäure liefert, nämlich durch Reduction der Nitroessigsäure

mittelst Schwefelwasserstoff. Die beiden folgenden Reactionen wären ganz analoge :



Chlorbenzoyl giebt bei Einwirkung auf die Verbindung von Glycocoll und Zinkoxyd, nach Dessaignes' Versuchen, Hippursäure. Ich habe gefunden, daß Chlorcumyl und Chloranisyl bei ihrer Einwirkung auf die Verbindung von Glycocoll und Silberoxyd analoge Producte geben; man erhält auf diese Art krystallisirbare Säuren, welche fähig sind krystallisirbare Salze zu bilden, und die sich bei gleichzeitiger Einwirkung von Säuren und erhöhter Temperatur, ganz ähnlich wie die Hippursäure, zu Glycocoll und Cuminsäure oder Anisäure spalten. Die Zusammensetzung dieser Säuren ist :



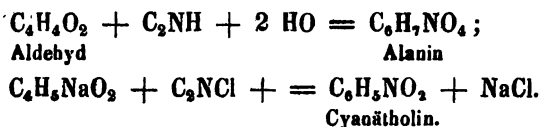
Es blieb noch übrig, zu zeigen, daß die Chlorverbindungen derselben Radicale bei der Einwirkung auf ein benzaminsaures, cuminsaures oder anisaminsaures Salz ähnliche Resultate geben. Es ist dies nach meinen Versuchen in der That der Fall.

Läfst man Chlorbenzoyl auf benzaminsaures Silberoxyd einwirken, so erhitzt sich das Gemenge bei der gegenseitigen Zersetzung der beiden Substanzen stark; es bildet sich Chlorsilber und eine neue Säure, die man durch Behandeln des Rückstands mit starkem Alkohol auszieht, welcher gleichzeitig das überschüssig angewendete Chlorbenzoyl zu benzoësaurem Aethyl umwandelt. Die filtrirte alkoholische Lösung wird eingedampft und mit Aetzammoniak behandelt, welches die neue Säure auflöst und von dem benzoësauren Aethyl trennt. Diese Lösung scheidet auf Zusatz von Salzsäure die neue Säure ab; letztere wird durch Waschen und Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt.

Es geht aus den hier dargelegten Thatsachen hervor, dafs das Glycocoll, Alanin und Leucin und die von den einbasischen Säuren sich ableitenden Aminsäuren sich sehr nahe stehen, welche nun auch die, jetzt noch nicht mit Sicherheit zu bestimmende rationelle Constitution dieser Verbindungen sei.

Wir haben auf jeder Seite Grenz-Verbindungen, welche, analog wie das Phenol, sich sowohl mit Säuren als mit Basen verbinden, und die sich sogar mit Salzen vereinigen können.

Es ist wahrscheinlich, dafs man die hier besprochenen Substanzen auf sehr verschiedene Weise hervorbringen wird. Es wäre u. a. interessant, zu untersuchen, ob die von Cloëz *) kürzlich bei Einwirkung von Chlorcyan auf Aether-Natron erhaltene, mit dem cyansauren Aethyl isomere Verbindung sich nicht einfach durch Aufnahme der Elemente des Wassers zu Alanin umwandeln kann, und ob sich nicht aus den Homologen dieser Verbindung das Glycocoll, das Leucin u. s. w. darstellen lassen. Die Bildungsweise des Cyanätholins zeigt unleugbar die deutlichsten Analogieen mit der des Alanins :



Wenn es gelänge, mit dem Molekül des Aldehyds das Molekül des Cyanwasserstoffs ohne gleichzeitiges Zutreten von Wasser zu vereinigen, so dürfte sich wohl erwarten lassen, dafs Cyanätholin entstehe; die Beziehung, welche zwischen diesen beiden Substanzen stattfindet, ist ganz vergleichbar derjenigen, die für ein Amid und das entsprechende Nitril, oder für einen Alkohol und den entsprechenden Kohlenwasserstoff statt hat.

*) Vgl. diese Annalen CII, 354.

**Künstliche Darstellung farbloser Thonerdekrystalle;
nach A. Gaudin *).**

Um farblose Thonerdekrystalle zu erhalten, bringt man in einen gewöhnlichen, mit Kienrufs ausgeschlagenen Schmelztiegel ein Gemenge gleicher Theile von Alaun und schwefelsaurem Kali, welche Substanzen vorher geglüht und gepulvert waren, und erhitzt den Tiegel während einer Viertelstunde sehr stark im Gebläsefeuer. Nach dem Erkalten des Tiegels findet man in der Höhlung des Kienruffs eine mit glänzenden Spitzen besetzte Masse, die aus Schwefelkalium besteht, welches Thonerdekrystalle einschließt. Letztere erhält man in Form eines feinen Sandes, wenn man die Masse mit verdünntem Königswasser in der Wärme behandelt und auswascht. Die Thonerdekrystalle, welche auf diese Art erhalten werden, sind farblos, da färbende Metalloxyde durch die Kohle reducirt werden. Die Krystalle (die größten waren 1 Millimeter breit und $\frac{1}{2}$ Millimeter dick) sind sehr hart und ganz durchsichtig. Nach Gaudin beruht die Krystallisation der Thonerde unter diesen Umständen darauf, daß das Schwefelkalium auf trockenem Wege ein Lösungsmittel für die Thonerde ist; dieselben Krystalle lassen sich auch erhalten durch Erhitzen von geglühter Thonerde mit Schwefelkalium in einem mit Kohle ausgeschlagenen Tiegel.

*) Compt. rend. XLIV, 716.

Zur Geschichte des Thialdins; von *A. W. Hofmann*.

Studien über das Verhalten einer Reihe organischer Basen gegen den Schwefelkohlenstoff, über welche ich später berichten will, führten zu einigen Versuchen mit dem Thialdin, deren Ergebnisse, da sie mit dem Hauptgegenstande jener Arbeit nur in losem Zusammenhang stehen, hier abgesondert Platz finden mögen.

Es schien mir von Interesse, über die Constitution des Thialdins, als Prototypen einer Gattung, einige Anhaltspunkte zu gewinnen. Welcher Klasse von Alkaloiden gehört dieser Körper an? Ist es eine primäre, secundäre oder tertiäre Base? Auf Ammoniak bezogen, wie gestaltet sich seine Formel? Die vielbeliebte Methode, mit Jodmethyl anzufragen, versprach einige Auskunft über diesen Gegenstand.

Thialdin in Jodmethyl gelöst (dem man zweckmäÙig sein eigenes Volum Aether zusetzt) verwandelt sich über Nacht in eine feste Krystallmasse, welche man durch Waschen mit Aether und Umkrystallisiren aus Alkohol leicht von anhängendem Thialdin befreit. Man vermeide, zur Beschleunigung der Reaction zu kochen, oder gar in zugeschmolzener Röhre im Wasserbade zu erhitzen; die Masse bräunt und verharzt sich in diesem Falle in Folge tiefer greifender Umbildungen.

Gegen Jodäthyl verhält sich das Thialdin gerade so wie gegen das Jodmethyl, nur bilden sich die Krystalle langsamer. Dagegen bedarf es wochenlangen Contacts mit Jodamyl, um eine entsprechende Amylverbindung zu erzeugen.

Die krystallisirte, mit Jodmethyl und Thialdin dargestellte Substanz ist das Jodür einer methylirten Base, welche, wie die Analyse zeigt, durch den Zutritt von einem Aequivalent Jodmethyl zu 1 Aeq. Thialdin entstanden ist.



Bei der Analyse der Substanz wurde folgendes Resultat erhalten :

0,3455 Grm. Substanz, mit chromsaurem Blei verbrannt, gaben 0,3407 Kohlensäure und 0,169 Wasser.

Die Formel :



verlangt folgende Werthe.

		Theorie	Versuch
14 Aeq. Kohle	84	27,53	26,92
16 „ Wasserstoff . .	16	5,25	5,44
1 „ Stickstoff	14	4,59	—
4 „ Schwefel	64	20,98	—
1 „ Jod	127	41,65	—
1 „ Methylthialdinjodür	305	100,00.	

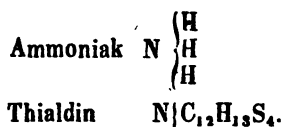
Das Verhalten der Jodverbindung ähnelt dem des Tetramethylammoniumjodürs und analoger Jodüre, die ich vor mehreren Jahren beschrieben habe. Unlöslich in Aether, löslich in Alkohol, aus dieser Lösung auf Zusatz von Aether als Krystallpulver niederfallend, löslich endlich in Wasser, welches eine saure Reaction annimmt und auf Zusatz von Kalilauge in der Kälte die unveränderte Substanz wieder absetzt, zeigt dieselbe im Allgemeinen die Charactere, welche den Jodverbindungen der sogenannten Ammoniumbasen zukommen. Indessen müssen auch einige Abweichungen nicht unerwähnt bleiben. Die Löslichkeit in Wasser ist etwas geringer, als man von einer derartigen Verbindung erwarten sollte. Kalte Kalilauge läßt das Salz allerdings unzersetzt, aber Sieden mit concentrirtem Kali bewirkt eine Zersetzung, während sich das Tetramethylammoniumjodür unzersetzt in siedender concentrirtester Kalilösung umkrystallisiren läßt. Die Einwirkung des siedenden Kalis

auf das Jodmethylthialdin bewirkt indessen keineswegs die Ausscheidung einer bestimmten flüchtigen Verbindung, eines Methylthialdins, sondern veranlaßt vielmehr eine völlige Zerstörung der Substanz, welche sich in eine unerquickliche braune, harzartige, unverkennbar nach Aldehyd riechende Materie verwandelt. Diese stark an Aldehydharz erinnernde braune Substanz setzt in der Regel beim Erkalten Krystalle von noch unverändertem Jodmethylthialdin ab und scheint überhaupt mehr das Product der Einwirkung der Wärme, als des Kalis zu sein. Wenn man Thialdin mit Jodmethyl stark erhitzt, erhält man in der That dieselbe Materie; auch das Thialdin selbst, wie bereits seine Entdecker beobachtet haben, obwohl an sich flüchtig, kann nicht ohne Zersetzung einer höheren Temperatur ausgesetzt werden.

Die große Beweglichkeit der Elemente in dem Thialdin und besonders sein großer Schwefelgehalt ließen wenig Hoffnung, den für die Ammoniumbasen so charakteristischen Versuch mit Silberoxyd erfolgreich auf das Jodmethylthialdin anzuwenden. Versetzt man eine wässrige Lösung dieses Körpers, welche, wie bereits bemerkt wurde, eine saure Reaction besitzt, mit frisch gefälltem Silberoxyd, so wird Jodsilber gebildet und man beobachtet alsbald eine stark alkalische Reaction; allein da die Bildung von Schwefelsilber und deutlich wahrnehmbarer Aldehydgeruch schon nach einigen Augenblicken eine völlige Zerstörung der Verbindung anzeigen, da endlich der Versuch in der Lösung Ammoniak kund giebt, so läßt sich nicht mit Bestimmtheit entscheiden, ob die im Augenblick der Zersetzung wahrnehmbare alkalische Reaction einer ephemeren Ammoniumbase oder ihren Zersetzungsproducten angehört. Diese Zersetzbarkeit der Base hat die Untersuchung weiterer Verbindungen verhindert; ich hätte gerne ein Platin- oder Goldsalz analysirt, allein es gelang mir nicht, solche Verbindungen darzustellen. Versetzt

man die wässerige, noch so verdünnte Lösung der Jodverbindung mit salpetersaurem Silber, so entsteht ein schön gelber Niederschlag von Jodsilber, der sich aber schnell bräunt und endlich unter Schwefelsilberbildung gänzlich schwärzt; oft bekleidet sich das Gefäß überdies mit einem silberglänzenden Metallspiegel, offenbar in Folge freigewordenen Aldehyds.

Die beschriebenen Versuche, welche der besonderen Eigenschaften des Thialdins halber nicht ganz so entscheidend sind, als ich gewünscht hätte, scheinen nichts destoweniger festzustellen, daß das Thialdin eine tertiäre Base, eine Nitrilbase ist.



Dem Atomencomplex $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{S}_4$ muß also die Fähigkeit zugeschrieben werden, 3 Aeq. Wasserstoff in dem Ammoniak ersetzen zu können. In welcher Weise aber die Elemente in diesem Atomencomplex geordnet sind, ob man es hier mit einem sich auch in anderen Verbindungen wiederfindenden, leicht veränderlichen dreibasischen Radicale zu thun hat, oder ob für jedes der 3 Wasserstoffäquivalente im Ammoniak besondere Moleküle eingefügt sind, endlich, welches diese Moleküle sind, darüber habe ich bis jetzt keine Versuche angestellt und mag deshalb jede weitere, noch so nahe liegende Bemerkung für den Augenblick unterbleiben.

Die vorstehenden Versuche haben noch zu einigen Beobachtungen geführt, welche mit der ursprünglichen Aufgabe, die ich mir gestellt hatte, nicht weiter in Beziehung stehen, welche aber, da sie mir von Interesse scheinen, nicht unerwähnt bleiben sollen.

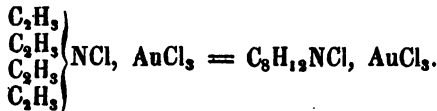
In ihrer Abhandlung über das Thialdin führen Liebig und Wöhler an, daß bei der Zersetzung der Base mittelst salpetersauren Silbers der ganze Stickstoffgehalt in der Form von Ammoniak austritt. Dieses Verhalten schien eine leichte Controle für die Formel des Methylthialdins anzudeuten. Bei der Zersetzung dieses Körpers mittelst salpetersauren Silbers, dachte ich, müßte sich der Stickstoff als Methylamin in der Mutterlauge finden. Bei der Anstellung des Versuchs ergab sich, daß die rückständige Flüssigkeit eine beträchtliche Menge Ammoniak, allein außerdem eine fixe Base enthält. Dieses unerwartete Verhalten erinnerte mich an vor einigen Jahren veröffentlichte Versuche, nach denen sich das Thialdin unter dem Einfluß des Silberoxyds in *Leucin* verwandelt. Sollte das Methylthialdin bei seiner Zersetzung ähnliche Umbildungen erfahren, sollte sich in dem gedachten Versuch ein methylyirtes Leucin gebildet haben?

Ich wiederholte daher den Versuch mit größerer Menge Substanz und behandelte das Jodmethylthialdin statt mit salpetersaurem Silber mit frisch gefälltem Silberoxyd. Um jede secundäre Zersetzung zu vermeiden, wurde die Reaction bei gewöhnlicher Temperatur vorgenommen und endlich im Wasserbade vollendet. Die Erscheinungen blieben dieselben, Ausscheidung von Jodsilber und Schwefelsilber und reichliche Aldehydentbindung, welche die Bildung eines Spiegels von metallischem Silber veranlafste. Die von dem Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit enthielt viel Silber und entwickelte bei der Fällung dieses Metalles mit Chlorwasserstoffsäure sehr deutlich den Geruch der Essigsäure. Die silberfreie Lösung lieferte beim Abdampfen ein Salzgemenge, worin sich ohne Schwierigkeit Salmiak entdecken liefs. Aber auch in diesem Falle gab sich wieder die Gegenwart einer fixen Base zu erkennen. Auch das Verhalten mit Platinchlorid wiefs unzweideutig auf die Anwesenheit einer zweiten Base. Ich habe

schon früher darauf hingewiesen, daß sich bei der Aequivalentbestimmung der organischen Basen das Platinchlorid zweckmäßig durch Goldchlorid ersetzen läßt. Das Goldchlorid, welches vielfach in Anwendung gekommen ist, leistet besonders vortreffliche Dienste, wenn man organische Basen aus ammoniakalischer Lösung zu eliminiren hat, indem das Goldchlorid-Chlorammonium äußerst löslich ist; es paßte also ganz für den vorliegenden Fall. In der That erhielt ich auf Zusatz von Goldchlorid zu der Lösung des Salzgemenges einen schön gelben krystallinischen Niederschlag, während alles Ammoniak in Lösung blieb. Der Chlorniederschlag liefs sich ohne Zersetzung aus siedendem Wasser umkrystallisiren. Seine Analyse ergab folgendes.

- I. 0,6685 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes mit chromsaurem Blei verbrannt gaben 0,2765 Grm. Kohlensäure und 0,179 Grm. Wasser.
- II. 0,265 Grm. Salz hinterliessen beim Verbrennen 0,1255 Grm. Gold.

Diese Zahlen führen ungezwungen zu der Formel der Goldverbindung des Tetramethylammoniums :



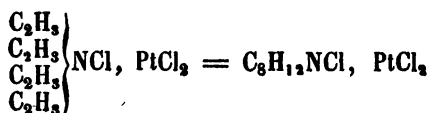
		Theorie		Versuch	
				I.	II.
8 Aeq. Kohle	48	11,62	11,28	—	
12 „ Wasserstoff	12	2,91	2,98	—	
1 „ Stickstoff	14	3,39	—	—	
4 „ Chlor	142	34,38	—	—	
1 „ Gold	197	47,70	—	47,36	
1 Aeq. Goldsalz	413	100,00.			

Um die Bildung einer Tetramethylammoniumverbindung noch ferner zu bestätigen, wurden noch einige weitere

Versuche gemacht. Die mit Silberoxyd entschwefelte Lösung von Jodmethylthialdin entwickelte bei der Destillation fort-dauernd *Ammoniak* *). Der lange im Kochen erhaltene Re-tortenrückstand setzte beim Erkalten ein krystallisirtes Silber-salz ab, welches alle Eigenschaften des essigsauen Silbers zeigte. Von diesem Salz abfiltrirt und zur Entfernung noch gelösten Silbers mit Chlorwasserstoffsäure versetzt, lieferte die Lösung unter fortdauernder Entwicklung von Essigsäure ein Salzgemenge, welches offenbar weit weniger Salmiak ent-halten mußte, als die zur Darstellung des Goldsalzes benutzte Lösung. Mit Platinchlorid entstand in der Lösung dieses Salzes ein krystallinischer Niederschlag, welcher aus siedendem Wasser umkrystallisirt wurde. Die ersten Krystalle, welche sich beim Erkalten absetzten, waren prachtvolle, wohlausgebildete orangegelbe Octaëder. Diese Krystalle, die ich unschwer als das Platinsalz des Tetramethylammoniums erkannte, gaben bei der Analyse folgende Zahlen :

0,5335 Grm. hinterließen 0,188 Grm. = 35,24 pC. Platin.

Die Formel



verlangt 35,35 pC. Platin.

Die Mutterlauge dieser Krystalle lieferte nach beträchtlichem Eindampfen eine zweite Krystallisation, gleichfalls in Octaëdern. Der Versuch zeigte aber, daß dieses Salz bei-nahe aus reinem Ammonium-Platinchlorid bestand.

*) Das basische Destillat, mit Chlorwasserstoffsäure gesättigt und in ein Platinsalz verwandelt, gestattete das Ammoniak zu identificiren :

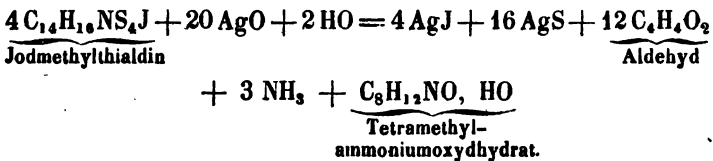
I. 0,1865 Platinsalz = 0,0815 Grm. = 43,7 pC. Platin.

II. 0,307 Platinsalz = 0,134 Grm. = 43,64 pC. Platin.

Das Ammoniak-salz enthält 44,22 pC. Platin.

0,257 Grm. Salz gaben 0,110 Grm. = 42,8 pC. Platin.

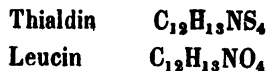
Aus den vorstehenden Versuchen erhellt, dafs der Stickstoff aus dem Jodmethylthialdin bei der Zersetzung dieser Substanz mittelst Silbersalzen in der Form theils von Ammoniak, theils von Tetramethylammoniumoxyd austritt, indem gleichzeitig Aldehyd ausgeschieden wird, der sich bei Anwendung von Silberoxyd theilweise in Essigsäure verwandelt. Die Umsetzung läfst sich ohne Schwierigkeit in Formeln verfolgen, obwohl man der Bildung einer so hoch methyilirten Verbindung halber eine verhältnismäfsig grofse Anzahl von Aequivalenten in Beziehung setzen mufs. 4 Aeq. Jodmethylthialdin, 20 Aeq. Silberoxyd und 2 Aeq. Wasser enthalten die Elemente von 4 Aeq. Jodsilber, 16 Aeq. Schwefelsilber, 12 Aeq. Aldehyd, 3 Aeq. Ammoniak und 1 Aeq. Tetramethylammoniumoxydhydrat.



Die Essigsäure ist weiteres Oxydationsproduct des Aldehyds.

Die Abwesenheit jeder *leucin*artigen Verbindung unter den Zersetzungsproducten des Jodmethylthialdins veranlafste mich, den Versuch über die Einwirkung des Silberoxyds auf Thialdin selbst zu wiederholen.

Die vor einigen Jahren angekündigte Verwandlung des *Thialdins* in *Leucin*, welche durch die Analogie der Formeln beider Körper



leicht verständlich erschien, konnte nicht fehlen, die Aufmerksamkeit der Chemiker zu fesseln. Die Bildung organi-

scher Verbindungen in aufsteigender Linie ist in den letzten Jahren Lieblingsaufgabe der Chemiker gewesen und die Wissenschaft ist bereits im Besitz höchst interessanter Beispiele. Allein der Uebergang einer Acetylverbindung in ein Glied der Amylreihe — denn als solches muß man wohl das Leucin betrachten — mit Ueberspringung aller Zwischenglieder, war eine Thatsache, welcher bis jetzt wenige an die Seite gestellt werden können. Das Außerordentliche dieser Reaction, so wie das Ausbleiben aller weiteren Nachricht über diese nur kurz mitgetheilte Bildungsweise des Leucins hat bereits mehrfach Zweifel erregt, ob die beobachtete Substanz wirklich Leucin gewesen sei. Allein es scheint sich bis jetzt noch Niemand die Mühe gegeben zu haben, diese Zweifel experimentell aufzuklären.

Meine Versuche, die ich zum Schluß kurz erwähnen will, haben mich vollkommen überzeugt, *dafs die angebliche Ueberführung des Thialdins in Leucin auf einer Täuschung beruht.*

Zunächst habe ich mich durch den Versuch überzeugt, dafs bei der Zersetzung des Thialdins mit salpetersaurem Silber der Stickstoff wirklich als Ammoniak austritt. Die Lösung, von Silber befreit und mit Platinchlorid versetzt, lieferte nichts anderes als Platinsalmiak, genau wie Liebig und Wöhler angaben.

0,3215 Grm. Platinsalz gaben 0,4405 Grm. = 43,7 pC. Platin.

Mit Silberoxyd zeigt das Thialdin, wie zu erwarten war, genau dasselbe Verhalten. Die von dem Schwefelsilber abfiltrirte alkalische Flüssigkeit lieferte beim Abdampfen glänzende Krystallblättchen, allein diese waren nichts anderes als essigsaures Silber, an dem Aussehen und durch die

Analyse *) leicht erkennbar. Die Bildung von Essigsäure in einer concentrirten Lösung von Aldehyd durch die Einwirkung eines Körpers, der seinen Sauerstoff mit Leichtigkeit abgibt, wie Silberoxyd, ist verständlich. Die Mutterlauge weiter eingeengt gab eine zweite Krystallisation, in der die physikalischen Eigenschaften des essigsauren Silbers durch die Gegenwart einer nicht krystallinischen Substanz (Aldehydharz) in der Lösung, selbst nach dem Umkrystallisiren, etwas maskirt waren. Aber die Analyse**), die hier allein maßgebend ist, identificirte diese Krystalle ebenfalls als essigsaures Silber.

Die Mutterlauge enthielt, neben essigsaurem Silber, essigsaures Ammoniak mit einer kleinen Menge nicht krystallisirbarer organischer Materie.

Da das Leucin eine wohl characterisirte und hinreichend stabile Verbindung ist, so suchte ich den Mangel an Erfolg eher in meiner Ungeschicklichkeit, als im Irrthume eines Anderen. Die Operation wurde daher mehrfach, aber stets mit demselben Resultate wiederholt; allein ich konnte mich nicht eher entschließen, die Bildung des Leucins aus Thialdin in Abrede zu stellen, bis der Versuch jede andere Erklärungsweise entschieden zurückgewiesen hatte.

Zu dem Ende war es nöthig, darzuthun nicht nur, daß sich bei der Zerlegung des Thialdins überhaupt Stickstoff als Ammoniak ausscheidet, sondern auch, daß sich der ganze Stickstoffgehalt hierbei in Ammoniak verwandelt.

*) 0,225 Grm. Silbersalz hinterließen beim Verbrennen 0,146 Grm. = 64,88 pC. Silber. Das essigsaure Silber enthält 64,67 pC. Silber.

**) 0,327 Grm. Silbersalz hinterließen beim Verbrennen 0,2105 Grm. = 64,37 pC. Silber.

2,065 Grm. Thialdin wurden zu dem Ende bei Gegenwart von Wasser mit Silberoxyd bei gewöhnlicher Temperatur entschwefelt und die mit Chlorwasserstoffsäure entsilberte Flüssigkeit mit Platinchlorid zur Trockne verdampft. Das gebildete Ammonium-Platinchlorid nach dem Auswaschen mit Aether-Alkohol betrug 2,792 Grm.; der Theorie nach hätten 2,828 Grm. erhalten werden sollen.

In einem zweiten Versuche wurden 0,317 Grm. Thialdin mit Wasser und einem Ueberschuss von Silberoxyd in eine Glasröhre eingeschmolzen und vier Stunden lang in siedendem Wasser erhitzt; sie lieferten auf dieselbe Weise, wie im vorigen Versuch behandelt, 0,430 Grm. Ammonium-Platinchlorid, es hätten 0,436 Grm. erhalten werden sollen. Diese Versuche lassen keinen Zweifel.

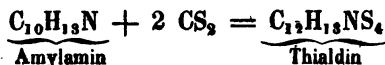
Während ich mit diesem Gegenstand beschäftigt war, brachten diese Annalen die interessante Nachricht von der Umbildung des Leucins in Amylamin. Diese Zersetzungsweise des Leucins veranlafte mich, zum Ueberflus noch folgenden Versuch anzustellen. Ein paar Gramme Thialdin wurden entschwefelt und die endlich erhaltene chlorwasserstoffsäure Lösung zur Trockne verdampft und mit Kalkhydrat der Destillation unterworfen. In dem alkalischen Destillat konnte ich keine Spur von Amylamin, das mir wohl bekannt ist, wahrnehmen. Das durch Abdampfen mit Platinchlorid erhaltene Platinsalz erwies sich als reines Ammonium-Platinchlorid.

0,661 Grm. Platinsalz hinterliessen 0,2909 Grm. = 44,01 Platin.

Theoretische Procente des Ammonium-Platinchlorids 44,22.

Das Thialdin mit Silberoxyd behandelt erleidet also, wie zu erwarten, dieselbe Zersetzung, welche Liebig und Wöhler mittelst salpetersauren Silbers bemerkten. Es bildet sich hierbei Aldehyd, Essigsäure und Ammoniak, aber *kein Leucin*.

Zum Schlufs dieser Notiz noch eine Bemerkung, welche mit der vermeintlichen Leucinbildung im Zusammenhange steht. Bald nach dieser Angabe beobachtete Wagner*), dafs sich bei der Einwirkung des Schwefelkohlenstoffs auf das Amylamin eine krystallisirbare Verbindung bildet. Diese Verbindung wurde nicht analysirt, aber Wagner sprach die Vermuthung aus, dafs sie möglicherweise Thialdin sein könne :



und knüpfte hieran die Bemerkung, dafs wenn sich diese Annahme bestätigte, hiermit ein Weg gegeben sei, nicht nur das Leucin, sondern auch alle seine Homologe, Glycocoll, Alanin u. s. w. aus den Homologen des Ammoniaks darzustellen. Eine nahe Beziehung zwischen diesen Basen mit dem Leucin und seinen Homologen hat sich auch wirklich durch die bereits oben erwähnte Spaltung des Leucins in Amylamin und Kohlensäure, des Alanins in Aethylamin u. s. w. herausgestellt.

Im Verlauf meiner Untersuchungen über das Verhalten verschiedener organischer Basen gegen Schwefelkohlenstoff habe ich auch die Verbindung des Amylamins mit Schwefelkohlenstoff untersucht. Es bedarf einer ganz oberflächlichen Vergleichung, um zu erkennen, dafs dieser Körper kein Thialdin ist. Wenn also eine Aussicht vorhanden ist, aus dem Amylamin Leucin darzustellen, so ist dies der Fall, nicht weil der aus Amylamin und Schwefelkohlenstoff entstehende Körper mit dem Thialdin identisch ist, sondern vielmehr weil er mit dem Thialdin *nicht* identisch ist.

*) Journ. f. pract. Chemie LXI, 505.

Untersuchungen über flüchtige Basen und Säuren
im peruanischen Guano;
von *Eugen Lucius* aus Erfurt.

(Ausgeführt im chemischen Laboratorium des Geh. Hofraths Professor
Dr. Fresenius zu Wiesbaden 1857.)

Bei der Darstellung von Guanin und Harnsäure aus peruanischem Guano von 14,9 pC. Stickstoffgehalt wurde die Abkochung des Guano, gemischt mit $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2}$ seines Gewichts gelöschtem Kalk, in einer kupfernen Destillirblase vorgenommen, und die entweichenden flüchtigen Basen in ClH aufgefangen, um die an mehreren Orten ausgesprochene Vermuthung: der Geruch des Guano sei hauptsächlich durch flüchtige Basen hervorgebracht, zu begründen.

Es fiel mir bei der weiteren Behandlung der abgekochten Masse auf, daß der charakteristische Geruch beim Neutralisiren (zum Fällen des Guanin) und Uebersättigen (zum Niederschlagen der Harnsäure) mit Salzsäure besonders stark hervortrat. Die Vermuthung lag nahe, daß diese Erscheinung durch flüchtige Säuren bedingt sei.

Um mich hiervon zu überzeugen, destillirte ich 50 Grm. lufttrockenen Guano mit 20 Grm. Schwefelsäure, die durch ungefähr 200 CC. Wasser verdünnt war, in einer Glasretorte. — Das Destillat reagirte und roch sauer und schwammen ölige Theilchen darauf herum; es ward mit Natronlauge neutralisirt und eingedampft. Die Salzmasse ergab bei der qualitativen Analyse unverkennbare Reactionen von Ameisensäure, Essigsäure und einer der Buttersäure ähnlichen Säure. Die Quantität war aber zu näherer Untersuchung zu gering. Es wurden defshalb viermal je 3 Pfund mit $\frac{1}{4}$ Pfund Schwefelsäure und 9 bis 12 Pfund Wasser in einer kupfernen Blase

destillirt. Man erleichtert sich die Destillation bedeutend, indem man den Guano mit der Säuremischung anrührt, und ein paar Stunden unter zuweilen erfolgendem Umrühren stehen läßt, die klare Flüssigkeit abgießt, den Rest auf ein Colatorium giebt, und so nur diesen Auszug destillirt, wodurch das lästige Uebersteigen ganz vermieden wird.

Das Destillat dieser vier Operationen ward mit Aetzbaryt neutralisirt und zur Trockne eingedampft.

Diefs das Material für die Untersuchung der flüchtigen Säuren.

I. *Flüchtige Basen.*

Da aus 8 Pfund Guano außer sehr viel Ammoniak nur durch den Geruch wahrnehmbare Spuren von dem Methylamin ähnlichen Basen dargestellt werden konnten, destillirte ich viermal je 7 Pfund Guano mit 3 bis 4 Pfund gelöschtem Kalk und 6 bis 8 Pfund Wasser in einer zur Ammoniakbereitung dienenden eisernen Blase. Die Basen wurden in Salzsäure aufgefangen, und alle vier Portionen gemeinsam abgedampft. Das Abdampfen ward dann und wann unterbrochen, um den beim Erkalten sich auscheidenden Salmiak von der Mutterlauge zu trennen. Die letzte Mutterlauge ward ganz eingedampft, mit gewöhnlichem Alkohol von 85 pC. ausgezogen, dieser vom Salz abdestillirt, die rückbleibende Masse mit absolutem Alkohol ausgezogen, und dieser abgedunstet. Die Salzmasse, welche noch immer der Hauptsache nach aus Salmiak bestand, liefs ich an der Luft stehen, wobei sie theilweise zerfloß, während Salmiak zurückblieb. Diese Lösung ward nach geringem Verdünnen mit Wasser filtrirt und mit Platinchlorid im Ueberschuß versetzt, wobei sogleich eine bedeutende Fällung von Platinsalmiak entstand. Nachdem diese abfiltrirt war, wurde die Lösung zur Krystallisation unter den Exsiccator gestellt. Bis

zu einer sehr bedeutenden Concentration schossen nun sehr schöne, dunkelrothe Krystalle von Platinsalmiak an, deren Analyse einen Platingehalt von 44,1 und 44,3 pC. Platin gab, während die berechnete Menge 44,36 pC. beträgt. Die darauf folgenden Krystallisationen, welche sich in kaltem Wasser leicht, in absolutem Alkohol fast gar nicht lösten, bildeten dunkelgelbe Blättchen von undeutlichen Formen, von eigenthümlichem Häringsgeruch, mit einem aromatischen Beigeruch von Kümmel. Die Krystalle schmolzen zwischen 170° bis 180° C. zu einer schwarzen Flüssigkeit, die, unter Ausstofsung von weissen Dämpfen von besagtem Geruch, metallisches Platin zurückliefs.

Die Gesammtmenge aller Krystalle der letzteren Krystallisationen war, nachdem sie durch Umkrystallisiren, Pressen zwischen Fließpapier und Trocknen unter dem Exsiccator rein und zur Analyse geeignet erhalten wurde, im Verhältnifs zum angewandten Guano sehr gering, denn 28 Pfund gaben noch nicht 0,5 Grm. Platindoppelsalz, weshalb ich auch nur einige Versuche damit anstellen konnte.

Den Platingehalt des Salzes ermittelte ich auf folgende Weise. Das Salz ward in einem Tiegel abgewogen, dieser sehr vorsichtig in einem Luftbad erwärmt, schließlic ein klein wenig geglüht und nach dem Erkalten unter dem Exsiccator gewogen.

Zwei Analysen gaben folgende Resultate :

- I. 0,0704 Grm. Platinsalz gaben 0,0278 Grm. metallisches Platin = 39,48 pC.
- II. 0,0788 Grm. Platinsalz gaben 0,0309 Grm. metallisches Platin = 39,21 pC.

Zur *Chlorbestimmung* ward eine kleine Portion in einem Platintiegel abgewogen, darüber etwas reines kohlensaures Natron geschüttet, mit Wasser befeuchtet, im Wasserbad abgedampft, dann im Luftbade etwas stärker erhitzt, und

schliesslich ein wenig geglüht. — Die Masse wurde in Wasser gelöst, die Lösung vom Platin abfiltrirt, Salpetersäure und salpetersaures Silberoxyd zugesetzt, und das Chlorsilber schliesslich gewogen.

Die Analyse gab folgendes Resultat :

0,0502 Grm. Platinsalz gaben 0,087 Grm. Chlorsilber, also 0,02151 Chlor = 42,84 pC. Chlor.

Diese Resultate würden demnach eben so gut auf das Platinsalz des salzsauren Aethylamins, als auf das des salzsauren Dimethylamins passen. Ich entscheide mich, unter Berücksichtigung der oben angeführten Eigenschaften, für das Letztere.



	berechnet	gefunden	
		1.	2.
Platingehalt	39,37	39,48	39,21
Chlorgehalt	42,32	42,84 *)	—

Es scheint mir dieß Factum um so interessanter, als meines Wissens das Dimethylamin bis jetzt nur künstlich dargestellt worden ist.

In jüngster Zeit veröffentlichte Herr O. Hesse (Journal für pract. Chemie LXX, 60) eine Notiz über diesen Gegenstand. Er hat aus 15 Pfund Guano Spuren von zwei Basen erhalten, welche er nach dem Geruche und dem Aussehen des Golddoppelsalzes für Monamylamin und eine Triaminbase, exclusive Trimethylamin, hält. — Beide sind bei dem von mir angewandten Guano nicht bemerkbar hervorgetreten,

*) Dieses etwas abweichende Resultat muß bei der sehr kleinen Menge Substanz, und da das NaO, CO, nicht absolut chlorfrei war, als genügend angesehen werden.

dagegen glaube ich die Existenz des Dimethylamins im peruanischen Guano dargethan zu haben.

II. Flüchtige Säuren.

Die im Wasserbade völlig getrockneten Barytsalze wurden wiederholt mit kochendem Alkohol von 85 pC. ausgezogen.

1. Die *zurückbleibende* Masse wurde in Wasser gelöst, filtrirt, im Wasserbade concentrirt und zur Krystallisation befördert. Es schossen schöne, lange, durchsichtige, nadelartige Krystalle an, die an der Luft schnell verwitterten; sie zeigten alle Reactionen des essigsauren Salzes. Die Analyse gab folgende, bestätigende Resultate.

Wasserbestimmung. — 1) 1,783 Grm. ein wenig verwittertes Salz gaben bei dreistündigem Erhitzen bei 120 bis 130° C. einen Verlust von 0,3036 Grm. Wasser = 17,02 pC.

2) 0,8401 Grm. frisch geprefstes Salz gaben 0,1488 Grm. Verlust = 17,71 pC. HO.

Barytbestimmung. — 0,1531 Grm. *getrocknetes* Salz gaben 0,1400 Grm. schwefelsauren Baryt = 0,09196 Grm. Baryt = 60,06 pC. Baryt. Also war das Salz $BaO, \bar{A} + 3 aq.$, wie sich aus folgenden Zusammenstellungen ergibt.

Wasserfreies Salz :

	berechnet		gefunden
BaO	76,6	60,03	60,06
\bar{A}	51,6	39,97	—
	<hr/> 127,6	<hr/> 100,00.	

Wasserhaltiges Salz :

BaO, \bar{A}	127,6	82,66	I.	II
3 aq.	27,0	17,34	17,02	17,71
	<hr/> 154,6	<hr/> 100,00.		

Die Mutterlauge dieses Salzes enthielt eine geringe Menge von Ameisensäurem Baryt, welcher sich durch Silber-

reduction und Ueberführung von HgCl in Hg_2Cl stark kund gab. Die Menge des ameisensauren Baryts war jedoch zu gering, um von dem essigsauren getrennt werden zu können. Die Mutterlauge ward deshalb zur Trockne eingedampft und längere Zeit bei 100°C . getrocknet; dann wurde eine Barytbestimmung gemacht, endlich der gewogene Rest mit Quecksilberchlorid erwärmt und das Quecksilberchlorür auf gewöhnlichem Filter gesammelt.

Barytbestimmung. — 0,5354 Grm. längere Zeit bei 100°C . getrocknetes Salz gaben 0,491 Grm. schwefelsauren Baryt = 0,3225 Grm. BaO = 60,43 pC., während reiner essigsaurer Baryt 60,03 pC. verlangt.

Ameisensäurebestimmung. — 0,4408 Grm. getrocknetes Salz gaben 0,0952 Hg_2Cl , entsprechend 0,00723 $\bar{\text{F}}$, welche bindet 0,01497 BaO zu 0,0222 BaO , $\bar{\text{F}}$. Dem Rest BaO , $\bar{\text{A}}$ = 0,4186 entspricht 0,25116 BaO , hierzu 0,01497 BaO vom BaO , $\bar{\text{F}}$ giebt 0,26613 BaO = 60,37 pC. BaO , welche Zahl recht gut mit der gefundenen übereinstimmt. Es ergibt sich so ein Gehalt von 5,04 pC. ameisensaurem Baryt in der eingedampften Mutterlauge.

2. Die in siedendem Alkohol von 85 pC. lösliche Salzmasse ward zur Trockne im Wasserbad eingedampft, wobei sie zu einer gelblichen, glasartigen Masse eintrocknete. Nachdem dieselbe in Wasser gelöst worden war, wurde aller Baryt vorsichtig durch Schwefelsäure ausgeschieden, die eine Hälfte der Flüssigkeit mit NaO neutralisirt, mit der andern gemischt und in einer Glasretorte destillirt.

a. Der bei der Destillation bleibende Rückstand wurde mit überschüssiger Schwefelsäure versetzt und destillirt, das Destillat mit BaO neutralisirt und eingedampft. In dem längere Zeit bei 100° bis 130°C . getrockneten Rückstand wurde der Gehalt an Baryt bestimmt und daraus und aus weiterer qualitativer Prüfung ersehen, daß diese Salzmasse aus etwas

propionsauren Baryt enthaltendem essigsauerm Baryt bestand. Diefs Resultat konnte nicht befremden, da essigsaurer Baryt nicht ganz unlöslich in siedendem Alkohol von 85 pC. ist.

b. Das erste Destillat wurde ebenfalls mit BaO neutralisirt, ein kleiner Theil durch Eindampfen concentrirt und zur Krystallisation befördert. Der gröfsere Theil ward zur Darstellung des Silbersalzes dieser Säure benutzt, indem er mit heifser Lösung von AgO, SO₃ versetzt wurde, wobei sich neben BaO, SO₃ eine reichliche Menge metallisches Ag niederschlug. Die Lösung ward heifs filtrirt. Nach dem Erkalten schlug sich ein weifses, in undeutlichen Nadeln krystallisirtes Salz nieder. Diefs ward abfiltrirt, mit kaltem Wasser etwas ausgewaschen, geprefst und einige Tage unter dem Exsiccator getrocknet. — Im Licht dunkelte es wenig, dagegen ward es beim Erwärmen auf 100° ganz schwarz. Der Geruch war dem der Buttersäure ähnlich. Aus der Mutterlauge, welche unter abermaliger Abscheidung von metallischem Silber concentrirt wurde, krystallisirte dendritisch noch ein Theil des Salzes aus. Es wurden mehrere Silberbestimmungen dieses Salzes gemacht, indem man es vorsichtig erhitzte. Hierbei schmolz es erst zu einer schwarzen Masse, die beim gelinden Glühen in reines weifses Silber überging. Die Analyse bestätigte die auf den angeführten Eigenschaften fufsende Vermuthung, die Säure dieses Salzes sei Propionsäure.

1) 0,1366 Grm. des Salzes gaben 0,0823 Grm. Silber, entsprechend 60,25 pC. Silber.

2) 0,1216 Grm. gaben ferner 0,073 Silber, entsprechend 60,03 pC. Silber.

Das propionsaure Silberoxyd enthält :

berechnet	gefunden	
	1.	2.
59,7 pC. Silber	60,25 pC.	60,03 pC.

Das Barytsalz derselben Säure krystallisirte erst, nachdem seine Lösung zu einem dicken Syrup concentrirt war. Da die Krystalle nicht gut durch Pressen zwischen Fließpapier von der Mutterlauge getrennt werden konnten, so wurde auf eine Wasserbestimmung verzichtet, und die längere Zeit bei 130° C. getrockneten Krystalle zur Barytbestimmung angewandt.

0,4352 Grm. BaO, Pr gaben 0,3590 Grm. BaO, SO₂, entsprechend 0,2358 Grm. BaO, gleich 54,18 pC. BaO.

Der propionsaure Baryt enthält :

	berechnet	gefunden
BaO	54,1 pC.	54,18 pC.

Dem Geruch nach schienen ferner Spuren von Buttersäure und Valeriansäure vorhanden zu sein.

Bei der Destillation des Guanos mit verdünnter Schwefelsäure trat eine ätherisch ölige Substanz von aromatischem und dabei moderartigen Geruche auf, welche, da sie in Wasser unlöslich ist, in Tröpfchen auf dem Destillate schwamm. Dieselbe verharzte sich bald an der Luft zu einem bräunlichen, in Alkohol und Aether löslichen, in Wasser unlöslichen Körper, der nicht mehr unzersetzt flüchtig war.

Die Menge dieser Substanz war viel zu gering, um weitere Versuche damit vornehmen, oder eine Analyse derselben ausführen zu können.

Ich glaube, durch diese Untersuchung im peruanischen Guano die Existenz von Spuren von Dimethylamin neben sehr viel Ammoniak, beträchtliche Mengen Essigsäure, geringere von Propionsäure und sehr kleine von Ameisensäure mit Sicherheit nachgewiesen zu haben.

Der eigenthümliche Geruch des Guano ist demnach wohl dem mit etwas Dimethylamin gemengten Ammoniak, dem Ammoniaksalze der Propionsäure und dem erwähnten ätherischen Körper zuzuschreiben.

Herr O. Hesse schreibt in oben erwähnter Notiz ebenfalls einer der Buttersäure ähnlichen Säure einen Hauptantheil am Geruche zu.

Ueber einige neue, Salpetersäure und Essigsäure,
und Salpetersäure und Ameisensäure enthaltende
Doppelsalze;
von *Denselben*.

Durch Zufall wandte ich bei vorstehender Untersuchung zur Neutralisation des Destillats von Guano mit verdünnter Schwefelsäure einen salpetersauren Baryt enthaltenden Aetzbaryt an. Bei der Concentration des in Wasser aufgelösten Salzrückstandes, welcher nach dem Ausziehen mit kochendem Alkohol blieb und zum größten Theil aus essigsäurem Baryt bestand, krystallisirte zuerst salpetersaurer Baryt in kleinen klaren Krystallen, die in der Hitze zerknisterten, dann schmolzen und O, NO₂ u. s. w. abgaben. Aus der davon getrennten Mutterlauge schossen große, vollständig ausgebildete, rhombische Säulen mit zwei zugespitzten Endflächen an, welche an der Luft schnell verwitterten, in Wasser leicht, in absolutem Alkohol gar nicht löslich waren, durch Umkrystallisiren in zwei Salze zerfielen, beim Erhitzen erst viel Wasser abgaben, und dann beim weiteren Erhitzen, aber noch unter der Glühhitze, mit Feuererscheinung ziemlich energisch verpufften. — Da die Mutterlauge essigsäuren Baryt enthielt, welcher nachher in bekannter Form mit 3 Aeq. Wasser auskrystallisirte, so konnte dies Salz nichts anderes als ein Doppelsalz von salpetersäurem Baryt und essigsäurem Baryt sein.

Die Analyse bestätigte diese Annahme.

1. Wasserbestimmung.

1,0283 Grm. Salz, bei 160° C. längere Zeit erhitzt, gaben 0,2215 Grm. Verlust an Krystallwasser = 21,54 pC. HO.

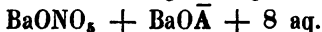
2. Barytbestimmung.

0,1098 Grm. bei 160° C. getrocknetes Salz gaben 0,099 Grm. schwefelsauren Baryt = 0,0650239 BaO = 59,23 pC. BaO.

3. Elementaranalyse des ebenfalls bei 160° C. getrockneten Salzes.

0,3805 Grm. gaben 0,1304 Grm. CO₂ = 0,0356 C = 9,34 pC. C; ferner 0,0535 HO = 0,00594 H = 1,59 pC. H.

Hieraus berechnet sich ungezwungen die Formel :



	berechnet		gefunden
2 BaO	153,2	59,33	59,23
C ₃	24	9,29	9,34
H ₃	3	1,15	1,59
O ₃	24	—	—
NO ₅	54	—	—
<hr/>			
BaO, NO ₅ + BaO, $\bar{\text{A}}$	258,2	—	—
+ 8 HO	72	21,8	21,54

BaO, NO₅ + BaO, $\bar{\text{A}}$ + 8 aq. 330,2.

Dieses Salz schien mir besonders deshalb sehr interessant, weil einestheils überhaupt Doppelsalze von 1 Base und 2 Säuren selten, und meines Wissens gar keine derartigen Doppelsalze der Salpetersäure dargestellt worden sind, und andernteils die Aussicht auf eine große Reihe neuer Doppelsalze sich erschloß. — Ehe ich andere derartige Salze darzustellen versuchte, studirte ich genau die Verhältnisse, unter welchen das obige Salz entstand, und erhielt nach einigen Versuchen dasselbe Salz von ganz derselben Zusammensetzung wieder, indem ich überschüssigen salpetersauren Baryt in concentrirter heißer Lösung von essigsauerm Baryt

(diese war indessen nicht heifs gesättigt) auflöste. Beim Erkalten schied sich salpetersaurer Baryt ab, und aus der Mutterlauge, die bei 15° C. ein spec. Gewicht von 1,42 hatte, krystallisirten über Nacht sehr schöne, zolllange, grade rhombische Prismen aus, welche bei der Analyse einen Wassergehalt von 22,0 pC. HO und im trockenen Salze 59,44 pC. Baryt gaben, was mir genügend schien, die Gleichartigkeit beider Salze nachzuweisen.

Um zu sehen, ob meine Voraussetzung richtig sei, dafs auch andere Glieder der Fettsäurereihe ähnliche Doppelsalze mit Salpetersäure eingehen, wählte ich das schwerlösliche ameisensaure Bleioxyd und das leichtlösliche salpetersaure Bleioxyd. In einer heifsen, fast gesättigten Lösung von PbO, NO₃ wurde eine ziemlich bedeutende Quantität PbO, F gelöst. Beim langsamen Erkalten schossen grofse, helle, rhombische, luftbeständige Tafeln eines Doppelsalzes an, welches bei 100° C. Krystallwasser unter Beibehaltung seiner Form abgab; beim langsamen Erhitzen zersetzte sich das Salz unter Ausstofsung von Untersalpetersäuredämpfen allmählig und es blieb PbO zurück; dagegen beim schnellen Erhitzen verpuffte das Salz, allerdings weniger energisch, als das salpeteressigsäure Barytsalz und ohne Feuererscheinung. Umkrystallisirt konnte dies in kaltem Wasser schwerlösliche Salz auch nicht werden.

Die Analyse gab folgende Resultate :

1) *Wasserbestimmung.* — 1,3494 Grm. Salz gaben beim Erhitzen bis 150° C. 0,0382 Grm. Wasserverlust = 2,83 pC.

2) *Bleioxydbestimmung.* — Zu dieser, wie zu allen übrigen Bestimmungen, mit Ausnahme der Stickstoffbestimmung, wurde das wasserhaltige Salz angewandt. 1,404 Grm. gaben 1,3494 Grm. PbO, SO₃ = 0,9933 PbO = 70,75 pC. PbO.

3) *Elementaranalyse* (des wasserhaltigen Salzes). —
 1,6294 Grm. gaben : a) 0,3350 CO₂ = 0,09136 C = 5,67 pC. C.
 b) 0,1228 HO = 0,01364 H = 0,83 pC. H.

4) *Stickstoffbestimmung* nach Dumas'scher Methode. —
 1,3192 Grm. wasserfreie Substanz gaben 30 CC. feuchtes
 Stickgas bei 18° C. und 690^{mm} Quecksilberdruck. Auf 0° C.
 und 760^{mm} und trockenem Zustand berechnet giebt dies
 24,9 CC. Stickgas, welche wiegen 0,03116 Grm. = 2,36 pC.
 Stickgas in der getrockneten, also 2,29 pC. in der wasser-
 haltigen Substanz.

Aus den Resultaten dieser Analyse, welche durch Con-
 trolbestimmung bestätigt wurden, berechnet sich folgende
 nicht so einfache Formel :



		berechnet		gefunden
4 PbO	446,28	70,92		70,75
6 C	36,00	5,72		5,67
5 H	5,00	0,80		0,83
1 N	14,00	2,22		2,29
16 O	128,00	20,34		20,46
	629,28	100,00		100,00

und

PbO, NO ₃				
+ 3 (PbO, C ₂ HO ₃)	611,28	—		—
2 HO	18,00	2,85		2,83
	629,28			

Mangel an Zeit erlaubte mir nicht, noch mehrere dieser
 Salze darzustellen, — aufer allem Zweifel scheint es mir
 aber, daß sich auf ähnliche Weise auch Salpetersäure und
 Essigsäure oder Ameisensäure enthaltende Doppelsalze mit
 anderen Basen darstellen lassen, vorausgesetzt, daß die ein-
 zeln Salze keine weitergehende Reaction auf einander aus-
 üben; so würde es wohl schwierig sein, entsprechende

Silber- oder Quecksilbersalze darzustellen. — Eben so glaube ich mit großer Wahrscheinlichkeit annehmen zu dürfen, daß auch Propionsäure, Buttersäure u. s. w., überhaupt die niederen Glieder dieser Reihe ähnliche Verbindungen eingehen.

Wie sich die höheren Glieder der Fettsäurereihe verhalten, lasse ich dahingestellt. Das Verhältniß dieser, und die Frage, ob andere unorganische Säuren, z. B. Chlorsäure, analoge Verbindungen eingehen, behalte ich mir vor, später zu untersuchen.

Verfahren um Substanzen mit Wasser über 100° zu erhitzen.

Die schon längst gemachte Beobachtung, daß sich die Harnsäure bei einer Temperatur von ungefähr 150° in Wasser auflöst und dabei eine Verwandlung erleidet, veranlaßte eine große Menge von Versuchen, die aber zu keinem Resultat führten, weil stets nur kleine Mengen von Harnsäure verwandelt wurden und die Versuche, auf übliche Weise in zugeschmolzenen Röhren ausgeführt, nur in kleinem Maßstab vorgenommen werden konnten, außerdem dabei häufig Explosionen stattfanden. Nicht beabsichtigend diese Versuche fortzusetzen, will ich für Andere, die das Verhalten weiter verfolgen wollen, einen Weg angeben, der vielleicht zum Ziele führt und der überhaupt für Untersuchungen ähnlicher Art zu empfehlen sein dürfte. Bei den letzten Versuchen füllte ich nämlich das Gemenge von Harnsäure und Wasser in Kolben oder mehrere Fuß lange, weite Glasröhren, schmolz diese vor der Lampe zu und liefs sie, in einen Kasten zwischen Stroh eingepackt, in den Dampfkessel einer Hochdruckmaschine legen. Man hat hierbei, so lange sich kein Gas entwickelt, keine Explosion zu befürchten, weil die Gefäße auswendig demselben Druck ausgesetzt sind wie im Innern.

Sie blieben jedes Mal 8 Tage lang in dem Kessel. Das Wasser in demselben hatte täglich 2 bis 3 Stunden lang als Maximum eine Temperatur von ungefähr 140°, während der Nacht nur ungefähr 100°. Die Oberfläche des Glases zeigte sich jedes Mal stark angegriffen, aber nicht rauh, sondern polirt gefurcht. Der Inhalt erschien nach dieser Zeit mehr aufgequollen; man sah, wie auch Versuche im Kleinen gezeigt hatten, daß ein großer Theil aufgelöst gewesen war und sich beim Erkalten wieder abgeschieden hatte. Beim Oeffnen der Gefäße drang Luft aus, zum Beweise, daß sich ein Gas entwickelt hatte. Dieses Gas war Kohlensäure, die in so großer Menge in der flüssigen Masse aufgelöst war, daß diese beim Erwärmen stark aufzuschäumen begann. Als einmal die Gefäße 14 Tage lang im Dampfkessel gelassen wurden, fand man sie explodirt, wahrscheinlich weil, in Folge vollständigerer Zersetzung, eine zu große Menge Kohlensäure frei geworden war. — Wird die breiige Masse zum Sieden erhitzt, so löst sich ein großer Theil auf. Die heiße filtrirte Lösung ist schön gelb mit einem Schiller in Grün; sie reagirt sauer und setzt beim Erkalten eine röthlichgelbe gelatinöse Masse ab. Diese besteht aus saurem harnsaurem Ammoniak, gefärbt durch einen neu gebildeten Körper, der aber stets nur in sehr kleiner Menge zu erhalten war. Er ist in heißem Wasser mit schön orangefarbener Farbe löslich, mit röthlichgelber selbst in verdünntem Ammoniak. Wird aus der heißen Lösung des gefärbten harnsauren Ammoniaks durch Salzsäure die Harnsäure abgeschieden, so fällt sie als ein schön gelbes, krystallinisches Pulver nieder, intensiv gefärbt durch eine kleine Menge jenes Körpers. — Saures harnsaures Ammoniak, welches in Wasser viel löslicher ist, als das neutrale und freie Harnsäure, und Kohlensäure sind der Menge nach die Hauptproducte bei dieser Verwandlung. Sie sind vielleicht secundäre Producte von einer vorangehenden Bildung von Harnstoff.

W.

Ueber die Zusammensetzung einiger amerikanischer Felsarten;

von Dr. J. Schiel.

Die Ansicht von Bunsen über die Entstehung der plutonischen Felsarten aus zwei getrennten vulkanischen Heerden hat durch die Analyse einer großen Anzahl von Felsarten aus den verschiedensten Theilen der Erde eine auffallende Bestätigung erhalten. Auch die Zusammensetzung der folgenden zwei Felsarten stimmt ganz mit dieser Ansicht überein. Es sind zwei jener basaltischen Laven, aus denen die Felsmassen der *Sierra nevada* zwischen dem 38. und 41. Breitengrad hauptsächlich bestehen, und von mir selbst an den betreffenden Orten gesammelt. Die Analyse ergab:

	I.		II.	
	Analyse	berechnet	Analyse	berechnet
Kieselsäure	50,93	50,93	57,65	57,65
Eisenoxyd u. Thonerde	29,35	28,77	27,56	24,97
Kalkerde	10,33	10,96	6,58	8,47
Magnesia	5,97	6,31	5,30	4,74
Kali u. Natron	3,42	3,03	2,91	4,17
	100,00	100,00	100,00	100,00.

Es giebt indessen Felsarten, deren Zusammensetzung sich mit der erwähnten Bildungsweise nicht in Einklang bringen läßt, obgleich Form und Beschaffenheit der Gebirge, welche aus ihnen bestehen, auf einen plutonischen Ursprung hinzudeuten scheinen. Das folgende Gestein, dessen Analyse eine procentische Zusammensetzung von

Kieselsäure	73,07
Thonerde u. Eisenoxyd nebst Spur Mangan	24,28
Kalk	0,33
Magnesia	0,37
Kali u. Natron	1,52
	99,57
Verlust	0,43

ergab, ist eine Granitart, welche aus Quarz, weißem und schwarzem (also zweierlei) Glimmer besteht, und welche man ihres schönen perlmutterglänzenden Ansehens wegen *Nacritid* nennen könnte. Fast das ganze Thal von Puncta creek, einem kleinen Bergstrom, der westlich von Pikes peak in den Arkansas fließt, läuft durch dieses Nacritidgebirge.

In dem wüsten, rauhen Gebirgslande, das westlich der Hauptkette der Humboldtgebirge liegt, kommen spitze, kegelförmige Pics vor, welche häufig eine beträchtliche Höhe erreichen — der Gipfel von mehreren liegt nahezu 8000 Fufs über der Meeresfläche — und welche aus harten, derben, fast agatähnlichen Quarzmassen bestehen, die ganz das Aussehen haben, als wenn sie einst geflossen gewesen wären. Die Existenz dieser Pics und das Vorkommen von Felsmassen, wie die oben erwähnte, wären daher geeignet, starke Zweifel an der allgemeinen Gültigkeit der Ansicht von Bunsen zu erregen, wenn nicht zugleich in jenen Gegenden und fast in der unmittelbaren Nachbarschaft der Quarzpics eine Felsart vorkäme, die einiges Licht auf diese Verhältnisse zu werfen scheint. Diese Felsart ist aller Wahrscheinlichkeit nach dadurch entstanden, dafs ein Conglomerat von Quarzgestein in beginnenden Flufs gebracht wurde; sie erscheint auf der vollkommen glatten Bruchfläche als ein Mosaik von Achat, Calcedon, Jaspis und verwandten Gliedern der Quarzfamilie. Einer der Berge, welche aus dieser Felsart bestehen, berechnet sich aus dem Barometerstande auf 7615 Fufs Höhe. Mit den Quarzmassen der angeführten Pics hat ohne Zweifel ein ähnlicher Procefs stattgefunden. In anderen Fällen ist es nicht bis zur Schmelzung gekommen; so findet sich westlich der Sierra St. Juan ein Quarzconglomerat, in welchem die Kieselsteine so fest zusammengebacken sind, dafs es fast die Festigkeit des Granits erreicht.

Zusammensetzung der Luft auf der hohen Prairie; von *Demselben*.

Die Analyse wurde in 102° westlicher Länge und 38° nördlicher Breite in der Absicht unternommen, um die Anwendbarkeit der Liebig'schen Methode, der einzig möglichen unter den gegebenen Umständen, zu prüfen. Als Mittel von drei Analysen, bei welchen das Quecksilberniveau innerhalb und aufserhalb der Röhre abgelesen und die Volumen auf gleichen Druck und gleiche Temperatur reducirt wurden, erhielt ich

Stickstoff	70,09
Sauerstoff	20,91
	<hr/>
	100,00.

Die Höhe über der Meeresfläche betrug 2330 Fufs.

ANNALEN DER CHEMIE UND PHARMACIE.

CIII. Bandes zweites Heft.

Ueber die Gruppierung der Elemente nach ihrem chemisch - physikalischen Character ;

von *E. Lensen*,

Assistent am chemischen Laboratorium in Wiesbaden.

Die bis jetzt bekannten Elemente können wir nach ihrem physischen und chemischen Character in Gruppen vereinigen; und diese Gruppen können dann wiederum nach ihren Aehnlichkeiten systematisch geordnet werden. — Was die Anzahl der Elemente betrifft, die sich zu einer Gruppe zusammengesellen, so scheinen immer drei derselben sich zu einer sogenannten Triade zu vereinen. Schon früher ist an anderen Orten darauf aufmerksam gemacht worden, daß Chlor, Brom, Jod, — Phosphor, Arsen, Antimon, — Kalium, Natrium, Lithium — sogenannte Triaden bilden, die nicht allein in ihrem chemischen Verhalten höchst ähnlich sind, sondern auch in ihren Aequivalentgewichten eine gewisse Beziehung zeigen, indem nämlich das Aequivalent des einen Gliedes in einer Triade das arithmetische Mittel aus den Aequivalenten der beiden anderen Glieder darstellt.

Diese innige Beziehung der Elemente zu einander wurde indessen bis jetzt nur bei einigen Gliedern wahrgenommen; es sei mir daher erlaubt, bei allen uns bekannten Elementen dieselbe nachzuweisen *).

*) Die Aequivalente der Halogene und des N, P, As, Sb, Bi, Au, wurden halbiert, d. h. die a. g. Atomgewichte derselben angenommen.

	Aequivalente		
1. Triade : Kalium, Natrium, Lithium	39,11	23,00	6,95
$\frac{K + Li}{2} = Na = 23,03$ statt 23,00.			
2. Triade : Baryum, Strontium, Calcium	68,59	43,67	20
$\frac{Ba + Ca}{2} = Sr = 44,29$ statt 43,67.			
3. Triade : Magnesium, Zink, Cadmium	12	32,5	55,7
$\frac{Mg + Cd}{2} = Zn = 33,8$ statt 32,5.			
4. Triade : Mangan, Eisen, Kobalt	27,5	28	29,5
$\frac{Mn + Co}{2} = Fe = 28,5$ statt 28.			
5. Triade : Cer, Lanthan, Didym	47,3	47	49,6
$\frac{La + Di}{2} = Ce = 48,3$ statt 47,3.			
6. Triade : Yttrium, Erbium, Terbium	32,2	?	?
7. Triade : Thorium, Norium, Aluminium	59,5	?	13,7
8. Triade : Beryllium, Zirkonium, Uran	7	33,6	60
$\frac{Be + Ur}{2} = Zr = 33,5$ statt 33,6.			
9. Triade : Chrom, Nickel, Kupfer	26,8	29,6	31,7
$\frac{Cr + Cu}{2} = Ni = 29,3$ statt 29,6.			
10. Triade : Silber, Blei, Quecksilber	108	103,6	100
$\frac{Ag + Hg}{2} = Pb = 104$ statt 103,6.			
11. Triade : Sauerstoff, Stickstoff, Kohlenstoff	8	7	6
$\frac{O + C}{2} = N = 7$ statt 7.			
12. Triade : Silicium, Bor, Fluor	15*)	11**)	9,5†)
$\frac{Si + Fl}{2} = Bo = 12,2$ statt 11.			

*) Kieselsäure = SiO_2 .

***) Borsäure = BoO_3 .

†) Wenn man das Atomgewicht des Fluors verdoppelt, so läßt sich diese Triade sehr genau ausdrücken :

$$\frac{Bo + Fl}{2} = Si = \frac{11 + 19}{2} = 15 \text{ statt } 15.$$

	Aequivalente		
13. Triade : Chlor, Brom, Jod	17,7	40	63,5
$\frac{\text{Cl} + \text{J}}{2} = \text{Br} = 40,6 \text{ statt } 40.$			
14. Triade : Schwefel, Selen, Tellur	16	39,7	64,2
$\frac{\text{S} + \text{Te}}{2} = \text{Se} = 40,1 \text{ statt } 39,7.$			
15. Triade : Phosphor, Arsen, Antimon	16	37,5	60
$\frac{\text{P} + \text{Sb}}{2} = \text{As} = 38 \text{ statt } 37,5.$			
16. Triade : Tantal *), Zinn, Titan	92,3	59	25
$\frac{\text{Ta} + \text{Ti}}{2} = \text{Sn} = 58,7 \text{ statt } 59.$			
17. Triade : Wolfram, Vanad, Molybdän	92	68,5	46
$\frac{\text{W} + \text{Mo}}{2} = \text{V} = 69 \text{ statt } 68,5.$			
18. Triade : Palladium, Ruthenium, Rhodium	53,2	52,1	51,2
$\frac{\text{Pa} + \text{Rh}}{2} = \text{Ru} = 52,2 \text{ statt } 52,1.$			
19. Triade : Osmium, Platin, Iridium	99,4	99	98,5
$\frac{\text{Os} + \text{Ir}}{2} = \text{Pt} = 98,9 \text{ statt } 99.$			
20. Triade : Wismuth, Gold, Quecksilber	104	98,4	100
$\frac{\text{Bi} + \text{Au}}{2} = \text{Hg} = 101,2 \text{ statt } 100.$			

Quecksilber bildet das Vereinigungsglied, indem es sowohl in der 10., als in der 20. Triade sich findet.

Stellt man die einzelnen Triaden zusammen, wie sie ihrem chemischen Character zufolge sich aneinander reihen, so gelangt man zur folgenden Uebersicht **):

*) Tantalsäure = Ta₂O₅, Aequivalent des Ta von Berzelius = 92,3.

***) Aufser Niobium enthält die Tabelle alle Elemente.

H			
		Aeq. = 1	
XI.	$\left(\begin{array}{c} \text{O} - \text{N} \\ \text{C} \end{array} \right)$	7	
XII.	$\left(\begin{array}{c} \text{Si} - \text{B} \\ \text{Fl} \end{array} \right)$	12	
XIII.	$\left(\begin{array}{c} \text{Cl} - \text{Br} \\ \text{J} \end{array} \right)$	40	
XIV.	$\left(\begin{array}{c} \text{S} - \text{Se} \\ \text{Te} \end{array} \right)$	40	
XV.	$\left(\begin{array}{c} \text{P} - \text{As} \\ \text{Sb} \end{array} \right)$	38	
XVI.	$\left(\begin{array}{c} \text{Ta} - \text{Sn} \\ \text{Ti} \end{array} \right)$	61	
XVII.	$\left(\begin{array}{c} \text{W} - \text{V} \\ \text{Mo} \end{array} \right)$	69	
XVIII.	$\left(\begin{array}{cc} \text{Pd} & \text{Ru} \\ \text{Rh} & \end{array} \right)$	52,1	
XIX.	$\left(\begin{array}{cc} \text{Os} & \text{Pt} \\ \text{Ir} & \end{array} \right)$	99	
XX.	$\left(\begin{array}{cc} \text{Bi} & \text{Au} \end{array} \right)$	101	
	Hg		
		Aeq. = 100.	
			23
			$\left(\begin{array}{cc} \text{K} & \text{Na} \\ \text{Li} & \end{array} \right)$
			I.
			44
			$\left(\begin{array}{cc} \text{Ba} & \text{Sr} \\ \text{Ca} & \end{array} \right)$
			II.
			33
			$\left(\begin{array}{cc} \text{Mg} & \text{Zn} \\ \text{Cd} & \end{array} \right)$
			III.
			28
			$\left(\begin{array}{cc} \text{Mn} & \text{Fe} \\ \text{Co} & \end{array} \right)$
			IV.
			47
			$\left(\begin{array}{cc} \text{Ce} & \text{La} \\ \text{Di} & \end{array} \right)$
			V.
			37 ?
			$\left(\begin{array}{cc} \text{Y} & \text{Eb} \\ \text{Tb} & \end{array} \right)$
			VI.
			37 ?
			$\left(\begin{array}{cc} \text{Th} & \text{Al} \\ \text{No} & \end{array} \right)$
			VII.
			33,5
			$\left(\begin{array}{cc} \text{Be} & \text{Zr} \\ \text{Ur} & \end{array} \right)$
			VIII.
			29,5
			$\left(\begin{array}{cc} \text{Cr} & \text{Ni} \\ \text{Cu} & \end{array} \right)$
			IX.
			104
			$\left(\begin{array}{cc} \text{Ag} & \text{Pb} \end{array} \right)$
			X.

Vom Wasserstoff ausgehend folgen sich zu beiden Seiten je 10 Triaden, links die Metalloide und Säuren bildenden Metalle, rechts die Metalle; das Vereinigungsglied beider Reihen findet sich im Quecksilber. Wasserstoff und Quecksilber stehen einander gegenüber mit den Aequivalenten 1 und 100.

In der 7. Triade ist das Aequivalent des Noriums noch nicht ermittelt. — Aus dem Aequivalent des Thoriums und Aluminiums ergibt sich, daß dasselbe = 37 ist (Al = 14, Th = 60) $\frac{14 + 60}{2} = 37 = \text{No}$.

Auch die Triaden unter sich stehen in höchst inniger Beziehung. Stellt man die Aequivalente der Mittelglieder in den Triaden zusammen, wie dies in der obigen Tabelle geschehen ist, so vereinen sich wiederum je 3 Triaden zu einer Enneade. Ein Mittelglied stellt dann das arithmetische Mittel aus den zwei anderen dar.

$$\begin{array}{l}
 \text{a. } \left\{ \begin{array}{l} 1. \text{ Triade} = 23 \\ 2. \text{ " } = 44 \\ 3. \text{ " } = 33 \end{array} \right. \quad \frac{23 + 44}{2} = 33,5 \text{ statt } 33. \\
 \text{b. } \left\{ \begin{array}{l} 7. \text{ " } = 37 \\ 8. \text{ " } = 33,5 \\ 9. \text{ " } = 29,5 \end{array} \right. \quad \frac{37 + 29,5}{2} = 33,3 \text{ statt } 33,5. \\
 \text{g. } \left\{ \begin{array}{l} 10. \text{ " } = 104 \\ 20. \text{ " } = 101 \\ 19. \text{ " } = 99 \end{array} \right. \quad \frac{104 + 99}{2} = 101,5 \text{ statt } 101. \\
 \text{d. } \left\{ \begin{array}{l} 18. \text{ " } = 52,1 \\ 17. \text{ " } = 69 \\ 16. \text{ " } = 61 \end{array} \right. \quad \frac{52,1 + 69}{2} = 60,6 \text{ statt } 61. \\
 \text{e. } \left\{ \begin{array}{l} 15. \text{ " } = 38 \\ 14. \text{ " } = 40 \\ 13. \text{ " } = 40 \end{array} \right. \quad \frac{38 + 40}{2} = 39 \text{ statt } 40. \\
 \text{f. } \left\{ \begin{array}{l} 12. \text{ " } = 12 \\ 11. \text{ " } = 7 \\ \text{H} = 1 \end{array} \right. \quad \frac{12 + 1}{2} = 6,5 \text{ statt } 7.
 \end{array}$$

Die Triade 6, deren Glieder : Erbium und Terbium unbekannt sind, läßt sich durch diese Gesetzmäßigkeit berechnen. Es stellt nämlich die Triade 4 und 5 getheilt durch 2 die Triade 6 dar.

$$\frac{28 + 47}{2} = 37 = 1 \text{ Aeq. Eb.}$$

1 Aeq. Y ist = 32,2 nach Mosander; Tb ist also = 42, denn

$$\frac{Y + \text{Tb}}{2} = \text{Eb} = \frac{32,2 + 42}{2} = 37.$$

$$\text{c. } \left\{ \begin{array}{l} 4. \text{ Triade} = 28 \\ 5. \text{ " } = 47 \\ 6. \text{ " } = 37 \end{array} \right. \quad \frac{28 + 47}{2} = 37,5.$$

Wir haben demnach 7 Enneaden. Die Mittelglieder derselben sind die folgenden :

a.	b.	c.	d.	e.	f.	g.
33	34	37	61	40	7	101.
	d + e = g.		61 + 40 = 101			
	a + f = e.		33 + 7 = 40			
	$\frac{b + e}{2} = c.$		$\frac{34 + 40}{2} = 37.$			

Es ergibt sich hieraus, dafs auch diese Zahlen in irgend einer Relation zu einander stehen, die ich aber nicht in ein bestimmtes Gesetz ausdrücken kann.

Die drei Elemente, die sich zusammen zu einer Triasgruppe vereinen, stehen nicht in gleicher Beziehung zu einander, in Betreff des chemischen Characters. Betrachtet man z. B. die erste Triade, so ersieht man, dafs die beiden Metalle Kalium und Natrium näher zu einander stehen, als' zum Lithium. Bei der 2. Triade sind Baryum und Strontium die beiden verschwisterten Elemente, das Calcium steht schon ferner. — Man definirt die Triaden daher am besten wohl in der Art, dafs man je zwei Elemente als Diade aufstellt, und das dritte Glied als Vermittlungsglied zur folgenden Diade ansieht. — Man gelangt alsdann zu der folgenden Uebersicht :

1.	Kalium, Natrium	}	Lithium
2.	Baryum, Strontium		Calcium
3.	Magnesium, Zink		Cadmium
4.	Mangan, Eisen		Kobalt
5.	Cer, Lanthan		

u. s. w.

Für diese Anschauungsweise spricht sehr der chemische Character der Elemente. Fernerhin kann hierfür noch eine merkwürdige Gesetzmäßigkeit in Anschlag gebracht werden, die sich bei den salzfähigen Basen zeigt. Es läßt sich diefs neue Gesetz in folgenden Sätzen ausdrücken :

Die Salze, welche *eine* Säure mit den Gliedern einer Diade bildet, haben :

a. *Gleiche* Anzahl Krystallwasser-Aequivalente; sind respective wasserfrei, — oder

b. Das Salz hat einen *höheren* Gehalt an Krystallwasser-Aequivalenten, dessen Base in der Diade das *niedrigere* Aequivalent besitzt.

Die Uebergangsglieder von einer Diade zur andern bilden in dieser Beziehung auch hier den Uebergang.

In der ersten Diade müssen die Natronsalze demnach, da sie das kleinere Aequivalent besitzen, einen höheren Wassergehalt, als die Kalisalze haben. — Eben so müssen in der

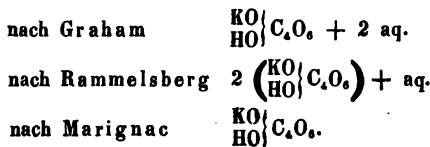
2. Diade die Strontiansalze den höheren Wassergehalt zeigen. Das Lithium zeigt in seinen Salzen einen Wassergehalt, der im Mittel steht zwischen demjenigen der Salze der ersten und zweiten Diade.

Die folgenden Tabellen werden das Gesetz am besten bestätigen. Es befinden sich darin die Diaden, deren Glieder salzfähige Oxyde bilden und deren Salze uns genauer bekannt sind *).

1. Kalium und Natrium. Aeq. 39,1 und 23.

Säuren	Kali	Natron
Unterschweflige	wasserfrei	5 aq.
Schweflige	"	8 aq.
Unterschwefelsäure	"	2 aq.
Schwefelsäure	"	10 aq.
Jodmetall	"	4 aq.
Jodsäure	"	2 aq.
Brommetall	"	4 aq.
Chlor	"	4 aq.
Chlorsäure	"	wasserfrei
Ferrocyanmetalle	3 aq.	12 aq.

*) Ich kann nicht umhin, hier darauf aufmerksam zu machen, daß wohl nirgendwie die Angaben fehlerhafter und sich widersprechender sind, als gerade in Bezug auf den Wassergehalt der Salze. Man ist bei vielen Analysen geradezu um 1 aq. mehr oder weniger in Zweifel. — Viele Salze sind auch nur bei 100° getrocknet untersucht. Einige enthalten Mutterlauge mechanisch eingeschlossen, und die Analyse hat natürlich einen zu hohen Wassergehalt gegeben; andere Salze verwittern rasch, es wurde der Wassergehalt zu gering gefunden. — Ferner krystallisiren viele Salze unter verschiedenen Bedingungen mit verschiedenem Wassergehalt. — So existiren, um nur ein Beispiel anzuführen, nicht weniger als drei sich widersprechende Angaben über den Wassergehalt des Sauerklee-salzes :



Säuren	Kali	Natron
Ferridcyanmetalle	wasserfrei	3 aq.
Chromsäure	"	10 aq.
Maleinsäure	"	6 aq.
Essigsäure	"	6 aq.
Weinschwefelsäure	"	2 aq.
Fumarsäure	4 aq.	6 aq.
Bernsteinsäure	4 aq.	12 aq.
Weinsteinsäure	1 aq.	4 aq.
Citronensäure	2 aq.	11 aq.
Brenzweinsäure	4 aq.	6 aq.

Die einzigen Ausnahmen, die bei der ersten Diade stattfinden, bilden die Traubensäure- und Oxalsäure-Salze, indem bei diesen bis jetzt noch kein Natronsalz mit höherem Wassergehalt, als das Kalisalz, bekannt ist.

2. Baryum und Strontium. Aeq. 68,6 und 43,7,

Säuren	Baryt	Strontian
Unterschweflige	1 aq.	5 aq.
Tetrathionsäure	2 aq.	6 aq.
Schweflige	wasserfrei	wasserfrei
Unterschwefelsäure	4 aq.	4 aq.
Jodmetalle	6 aq. *)	6 aq.
Jodsäure	1 aq.	6 aq.
Brommetalle	2 aq.	6 aq.
Bromsäure	1 aq.	1 aq.
Chlormetalle	2 aq.	6 aq.
Salpetersäure	wasserfrei	4 aq.
Chlorsäure	1 aq.	5 aq.
Adipinsäure	wasserfrei	2 aq.
Milchsäure	"	6 aq.
Brenzweinsäure	4 aq.	4 aq.
Amylschwefelsäure	2 aq.	2 aq.
Harnsäure	2 aq.	2 aq.
Traubensäure	5 aq.	8 aq.
Rhodianmetalle	2 aq.	3 aq.
Essigsäure	1 aq.	4 aq.
Oxalsäure	1 aq.	5 aq.

*) Croft fand 7 Aeq. Wasser in Krystallen, die Jod eingeschlossen enthielten.

Säuren	Baryt	Strontian
Fumarsäure	6 aq.	6 aq.
Weinsteinsäure	wasserfrei	8 aq.
Ameisensäure	"	4 aq.
Ferrocyanmetalle	6 aq.	15 aq.
Maleinsäure	2 aq.	5 aq.
"	5 aq.	8 aq.
Bernsteinsäure	wasserfrei	wasserfrei
Alloxansäure	8 aq.	10 aq.
Äpfelsäure	4 aq.	4 aq.
Hippursäure	wasserfrei	4 aq.

Die einzigen Ausnahmen in dieser Gruppe bilden die Weinschwefelsäure- und die Citronensäure-Salze.

3. Zink und Magnesium. Aeq. 32,5 und 12.

Säuren	Zinkoxyd	Magnesia
Schweflige	2 aq.	6 aq.
Unterschwefelsäure	6 aq.	6 aq.
Schwefelsäure	7 aq.	7 aq.
Jodsäure	2 aq.	4 aq.
Bromsäure	6 aq.	6 aq.
Chlormetalle	1 aq.	6 aq.
Chlorsäure	6 aq.	6 aq.
Salpetersäure	6 aq.	6 aq.
Ferrocyanmetalle	3 aq.	12 aq.
Rhodan " "	wasserfrei	4 aq.
Maleinsäure	2 aq.	3 aq.
Weinschwefelsäure	2 aq.	4 aq.
Oxalsäure	4 aq.	4 aq.
Fumarsäure	8 aq.	8 aq.
Bernsteinsäure	wasserfrei	12 aq.
Äpfelsäure	6 aq.	10 aq.
Citronensäure	2 aq.	14 aq.
Milchsäure	6 aq.	6 aq.
Amylschwefelsäure	2 aq.	4 aq.
Buttersäure	wasserfrei	5 aq.

Eine Ausnahme in dieser Gruppe bilden die Ameisensäure-Salze.

4. Eisen und Mangan. Aeq. 28 und 27,6.

Säuren	Eisenoxydul	Manganoxydul
Schweflige	2½ aq.	2½ aq.
Schwefelsäure	7 aq.	7 aq.

Säuren	Eisenoxydul	Manganoxydul
Chlormetalle	4 aq.	4 aq.
Weinschwefelsäure	2 aq.	4 aq.
Oxalsäure	4 aq.	5 aq.
Milchsäure	6 aq.	10 aq.

5. Silber und Blei. Aeq. 108 und 103,6.

Säuren	Silberoxyd	Bloioxyd
Unterschwefelsäure	2 aq.	4 aq.
Jodmetalle	wasserfrei	wasserfrei
Jodsäure	"	"
Brommetalle	"	"
Bromsäure	"	1 aq.
Chlormetalle	"	wasserfrei
Chlorsäure	"	1 aq.
Salpetersäure	"	wasserfrei
Essigsäure	"	3 aq.
Weinschwefelsäure	"	2 aq.
Oxalsäure	"	wasserfrei
Fumarsäure	"	6 aq.
Bernsteinsäure	"	wasserfrei
Alloxansäure	"	2 aq.
Aepfelsäure	"	6 aq.
Weinsteinsäure	"	wasserfrei
Citronensäure	"	1 aq.
Brenzweinsäure	"	4 aq.
Amylschwefelsäure	"	1 aq.
Traubensäure	"	wasserfrei
Buttersäure	"	"
Mellithsäure	"	2 aq.

Die einzige Ausnahme in dieser Gruppe bilden die Salze der Milchsäure.

Die Salze der übrigen Gruppen sind noch so wenig untersucht, dafs man keine Uebersicht derselben geben kann. — Die zweite oben angeführte Gruppe: Baryt Strontian, zeigt eine eigene Gesetzmäfsigkeit im Krystallwassergehalt. Die Strontiansalze haben nämlich mit den Barytsalzen gleichen Gehalt an Aequivalenten Krystallwasser, oder sie haben einen um 4 aq. höheren Wassergehalt.

Die folgenden Salze entsprechen diesem letzteren Gesetz.

	Baryt	Strontian	Differenz
Unterschweflige Säure	1 aq.	5 aq.	4 aq.
Tetrathionsäure	2 aq.	6 aq.	4 aq.
Brommetalle	2 aq.	6 aq.	4 aq.
Chlormetalle	2 aq.	6 aq.	4 aq.
Salpetersäure	—	4 aq.	4 aq.
Chlorsäure	1 aq.	5 aq.	4 aq.
Oxalsäure	1 aq.	5 aq.	4 aq.
Ameisensäure	—	4 aq.	4 aq.
Hippursäure	—	4 aq.	4 aq.

Ueber die chemischen Bestandtheile des Gehirns;

von Dr. *Wilhelm Müller*.

Erste Abhandlung.

Wenige Theile des thierischen Organismus haben sich bereits seit langer Zeit einer so ausgedehnten und vielseitigen Untersuchung hinsichtlich ihrer chemischen Zusammensetzung zu erfreuen gehabt, als das Gehirn. Die Namen Vauquelin, Couërbe, Fremy, Bibra u. A. zeigen hinlänglich, welche Aufmerksamkeit diesem Centrum der gesammten animalischen Thätigkeiten zugewendet wurde. Und merkwürdigerweise, während wir über die Bestandtheile mancher Organe, der Muskeln, gewisser Drüsen umfassende und ziemlich übereinstimmende Beobachtungen besitzen, welche uns gestatten, die im Verlauf der Lebensthätigkeit auftretenden Veränderungen in der chemischen Zusammensetzung dieser Gebilde, ihren eigenthümlichen Stoffwechsel, wenigstens seinen allgemeinen Umrissen nach zu übersehen, gilt ein Gleiches nicht von den Arbeiten, welche von Seite geachteter Forscher über die chemische Zusammensetzung des Gehirns geliefert worden sind. Es hängt diess einerseits ab von der Richtung, welche

die älteren Forscher bei derartigen Untersuchungen verfolgten, wobei man sich begnügte, die Menge des in einem Organ enthaltenen Eiweisses, Fettes, des Wassers, der Salze und sog. Extractivstoffe zu bestimmen, wo unter dem Namen der letzteren die verschiedensten Stoffe zusammengeworfen wurden, deren weitere Trennung und Reindarstellung man vernachlässigte, während gerade in ihnen eine ganze Reihe chemischer Vorgänge, wie sie im Verlauf des Stoffwechsels in den verschiedenen Organen auftreten, am deutlichsten sich abspiegelt; andererseits aber auch von den besonderen Schwierigkeiten, welche sich der Untersuchung eines chemisch so zusammengesetzten und namentlich so fettreichen Organs, wie des Gehirns immer in den Weg stellen. Es machte der letztere Umstand hauptsächlich der Grund sein, daß die Forschung mit Vorliebe gerade den Fetten des Gehirns ihre Aufmerksamkeit zuwandte, und die zum Theil sehr merkwürdigen Resultate, welche Vauquelin bei seiner Untersuchung des Gehirns erhielt, boten die Anhaltspunkte, von denen aus spätere Forscher die Kenntnifs der fetten Bestandtheile des Gehirns zu vervollständigen suchten.

Die epochemachende Arbeit Liebig's über die Flüssigkeiten des Fleisches war es, welche zuerst die große Reihe wohlcharacterisirter Umsetzungsproducte aufdeckte, die in dem wässerigen Auszug der Organe sich auffinden lassen. Und doch schien es, als ob das Gehirn derartiger Umsetzungsproducte ermangele, als ob es in seinem Stoffwechsel ganz eigenthümliche Verhältnisse gegenüber anderen Organen darböte. So gelang es Liebig*) selbst nicht, Kreatin in der Substanz des Gehirns aufzufinden. Nicht glücklicher war Bibra †),

*) Diese Annalen LXII, 292.

†) Vergleichende Untersuchungen über das Gehirn des Menschen und der Wirbelthiere, S. 61 ff.

der in seiner vortrefflichen Abhandlung über die vergleichende Chemie des Gehirns der Menschen und Wirbelthiere den in Wasser löslichen Bestandtheilen desselben, welche uns zunächst beschäftigen sollen, einen eigenen Abschnitt widmete. Die Methode, welche dieser Forscher befolgte, bestand darin, daß das Gehirn, von seinen Häuten, Arterien und überhaupt Gefäßen so viel als möglich befreit, zerrieben und mit Wasser angerührt wurde. Die sauer reagirende röthliche Emulsion wurde 12 Stunden stehen gelassen, hierauf die oberhalb des zerriebenen Gehirns stehende Flüssigkeit abgegossen und coagulirt. Das sauer reagirende klare Filtrat wurde durch Barytwasser gefällt und bei gelinder Wärme eingedampft, wobei noch ein geringer Theil der Albuminate sich abschied. Die Flüssigkeit, längere Zeit der Ruhe überlassen, schied keine Krystalle ab, woraus Bibra auf die Abwesenheit von Kreatin schließt. Eben so wenig gelang es Bibra, trotz sorgfältiger Untersuchung, Inosinsäure, Inosit und Hypoxanthin im Gehirn des Menschen nachzuweisen. Dagegen fanden sich flüchtige Säuren im Wasserauszug des Gehirns, unter denen sich die Ameisensäure durch Reduction von Silberlösung characterisirte, und Milchsäure. Zugleich spricht Bibra die Vermuthung aus, daß neben Milchsäure noch eine andere nicht flüchtige Säure im wässerigen Auszug des Gehirns vorhanden sein dürfte.

Auch Liebig spricht in seiner oben erwähnten Arbeit über die Flüssigkeiten des Fleisches von der Anwesenheit zweier Säuren im Gehirn, und es scheint diese Angabe Bibra entgangen zu sein. Es heißt daselbst *) : „Die Behandlung der Substanz des Gehirns und der Leber bot in der Untersuchung eine Menge Eigenthümlichkeiten dar, welche einem genaueren Studium dankbare Resultate versprechen. So

*) l. c. S. 293.

z. B. erhält man, wenn die Gehirnssubstanz mit Barytwasser zu einer dünnen Milch zerrieben, durch ein feines Haarsieb geseiht und zum Sieden erhitzt wird, ein Coagulum, in dem alles Gehirnfett enthalten ist, und eine klare gelblich gefärbte Flüssigkeit, welche, von dem überschüssigen Baryt durch einen Strom Kohlensäure und Erhitzen befreit, zwei Barytsalze enthält, von denen das eine in Alkohol löslich ist. Beide sind in Wasser löslich und geben mit Säuren einen weissen flockigen Niederschlag.“

Diese Angabe Liebig's war es ursprünglich, zu deren weiterer Verfolgung Herr v. Gorup-Besanez mich aufforderte; die Untersuchung wurde im hiesigen Universitätslaboratorium geführt und ich dabei auf das Freundschaftlichste von Hrn. v. Gorup-Besanez durch Rath und That unterstützt.

Es wurden Anfangs nur Menschengehirne in Angriff genommen. Dieselben wurden mit Barytwasser zu einer dünnen Milch unter Zusatz von destillirtem Wasser gerieben, nach 12 bis 18 Stunden durch ein feines Sieb getrieben, die abgelaufene Flüssigkeit hierauf zum Sieden erhitzt und durch ein Colatorium das Coagulum von der durchlaufenden Flüssigkeit getrennt. Die Flüssigkeit war gelblich gefärbt und ich erhielt sie Anfangs immer mehr oder weniger opalisirend; auch ging das Durchlaufen anfänglich zwar rasch, später aber immer langsamer von Statten und gewöhnlich blieb ein beträchtlicher Theil der Flüssigkeit mit dem Coagulum auf dem Colatorium zurück. Auf den Rath des Herrn v. Liebig wurde der Flüssigkeit etwas Gypswasser vor dem Erhitzen zugesetzt; aber auch dadurch gelang es nicht, constant ein vollkommen klares Filtrat zu erhalten. Später gelang dies jedoch vollständig; es scheint nämlich, daß ein Theil der eiweisartigen Körper des Gehirns erst ziemlich spät gerinnt, denn wurde die Flüssigkeit mehrere Male nach einander

stark aufwallen gelassen, so schied sich immer das Coagulum in dichten groben Flocken ab, die Flüssigkeit lief klar und rasch durch das Colatorium und konnte durch Pressen vollkommen vom Coagulum getrennt werden.

Das gelblich gefärbte, stark alkalische Filtrat wurde mit Kohlensäure übersättigt, um überschüssigen Baryt zu entfernen, es wurde jedoch immer nur eine sehr geringe Menge von kohlensaurem Baryt ausgefällt; selbst mehrstündiges Durchleiten eines starken Stroms von Kohlensäure und darauf folgendes Erhitzen reichte nicht hin, der Flüssigkeit ihre alkalische Reaction zu benehmen. Es scheint dieses Verhalten von einer stark alkalischen Verbindung eines eiweißartigen Körpers mit einem Theil des angewandten Baryts herzurühren, welche durch Kohlensäure nicht zerlegt wird.

Die Flüssigkeit, welche nun die beiden von Liebig angegebenen Barytsalze enthalten mußte, wurde bei gelinder Wärme verdampft. Während des Verdampfens bildeten sich fortwährend an der Oberfläche der Flüssigkeit gelbliche weiche Membranen und eben so am Boden der Schale ein körniger weicher gelblicher Absatz, der um so mehr zunahm, je weiter die Flüssigkeit eingeengt wurde. Dieser Absatz wurde von der Flüssigkeit durch das Filtrum geschieden; er wurde beim Trocknen zu einer gelben hornartigen Masse, die auf dem Platinblech mit Horngeruch unter Zurücklassung von C_2H_4 verbrannte und durch ihre Reactionen als ein eiweißartiger Körper sich kund gab. Die abfiltrirte Flüssigkeit wurde hierauf auf dem Wasserbad weiter eingedampft, bis sie zuletzt einen gelblichen, von grauen membranösen Flocken durchsetzten Syrup darstellte. Dieser wurde, um die beiden Barytsalze zu trennen, mit starkem Weingeist versetzt, wobei sich ein membranös-flockiger weißer Niederschlag abschied. Dieser Niederschlag wurde mit 84procentigem Weingeist erschöpfend ausgezogen; der Weingeist mußte das in Alkohol lösliche, der

Rückstand das in Wasser lösliche Salz enthalten. Derselbe gab jedoch an kaltes und kochendes Wasser nur eine sehr geringe Menge von löslicher Substanz ab, die beim Verdampfen in Form gelblicher drusiger weicher Massen sich abschied. Beim Erhitzen auf Platinblech verbrannten sie mit Horngeruch und Hinterlassung von sehr wenig Asche. In Wasser lösten sie sich leicht wieder auf; in der wässrigen Lösung liefs sich durch Essigsäure und Kaliumeisencyanür sowie durch Salpetersäure die Gegenwart von Eiweifs darthun. Eben so characterisirte sich der in Wasser unlösliche Theil des Rückstandes durch die violette Färbung mit Schwefelsäure und kochender Salzsäure, sowie durch sein Verhalten auf dem Platinblech hinlänglich als zur Gruppe der eiweifsartigen Körper gehörig.

Der alkoholische Auszug war gelb, vollkommen klar und stark alkalisch. Derselbe gab mit starken Säuren und eben so fast mit allen Metallsalzen weisse flockige, im Ueberschufs unlösliche Niederschläge. Beim langsamen Verdampfen schied die Flüssigkeit zahlreiche glänzende feine Plättchen ab, welche sich unter dem Mikroskop mit den bekannten tafelförmigen Krystallen des Cholesterin zeigten. Als von diesen abfiltrirt und weiter eingeengt wurde, schied sich noch eine geringe Menge eines braungelben schmierigen Fettes ab. Auch von diesem wurde die Flüssigkeit durch Filtration getrennt; das Filtrat ging sehr schwer durch und zeigte nach vierundzwanzigstündigem Stehen zahlreiche viereckige Krystalle, welche Chlornatrium und Kreatin waren und nach dem bei letzterem Stoff angegebenen Verfahren rein dargestellt wurden. Die Mutterlange enthielt flüchtige Säuren, die sich durch \bar{S} leicht nachweisen liefsen; andere wohlcharacterisirte Stoffe liefsen sich in ihr bei der geringen Masse, welche jedesmal zu Gebote stand, nicht nachweisen. 25 Pfund Ochsenhirn, welche ich nach derselben Methode in Angriff nahm, gaben kein

besseres Resultat. Ich erhielt daraus auch kein Kreatin, sondern eine geringe Menge eines Körpers, der seiner mikroskopischen Krystallform nach mit Leucin identisch zu sein schien; aber dadurch, daß die Flüssigkeit stets eine gewisse Menge von eiweißartigen Körpern und Fetten in Lösung enthielt, wurde eine so zusammengesetzte Schmiere erhalten, daß über den Trennungsversuchen das ganze Material förmlich unter den Händen verschwand.

Es scheint somit nach den mitgetheilten Untersuchungsergebnissen, daß die beiden von Liebig im Gehirn aufgefundenen Säuren nicht regelmässige, sondern nur unter gewissen Verhältnissen, welche näher untersucht zu werden verdienen, auftretende Bestandtheile desselben darstellen.

Da der Nachweis von Kreatin als Bestandtheil des menschlichen Gehirns eine weitere Ausbeute bei einer gehörigen Menge von Material versprach, so gab ich der Untersuchung nun eine weitere Ausdehnung, und zwar über sämtliche Bestandtheile des Gehirns, von denen zunächst die in Wasser löslichen in Angriff genommen wurden, um später die übrigen, namentlich die Gehirnfette, nachfolgen zu lassen.

Dabei versuchte ich die von Städeler und Frerichs sowie von Cloëtta*) bei der Untersuchung der parenchymatösen Flüssigkeiten der Gewebe in Anwendung gebrachte Methode. Ich modificirte dieselbe wegen des großen Fettreichthums des Gehirns in der Art, daß letzteres mit destillirtem Wasser zu einer dünnen Milch zerrieben wurde. Der erhaltenen Emulsion wurde nun so viel Bleizuckerlösung zugesetzt, bis sie nach einiger Zeit in eine blutroth gefärbte klare obere und eine den Gehirnbrei enthaltende untere Schichte sich schied. Die Flüssigkeit wurde 12 bis 18 Stun-

*) Verhandlungen der Zürcher naturf. Gesellschaft IV, 1855.

den stehen gelassen, hierauf durch Umrühren der Gehirnbrei gleichmäfsig vertheilt, durch ein feines Sieb geseiht und die durchgelaufene Flüssigkeit zum Sieden erhitzt. Dieselbe schied sich dabei in ein grauröthliches, dichtes, grobflockiges Coagulum und eine vollkommen klare, bernsteingelbe, saure Flüssigkeit, welche durch ein Colatorium mit Leichtigkeit vom Gerinnsel sich trennen liefs. War zu wenig Bleizuckerlösung zugesetzt worden, so erfolgte die Gerinnung nur unvollständig, das Durchlaufen der Flüssigkeit durch das Colatorium ging schwer von Statten und letzteres verstopfte sich schliesslich, so dafs ein Theil der Flüssigkeit auf dem Tuch zurückblieb. Ein weiterer Zusatz von Bleizuckerlösung und nochmaliges Aufkochen bewirkte indessen auch hier die vollständige Trennung der Emulsion in Gerinnsel und klare Flüssigkeit. Das Filtrat wurde nun auf den vierten Theil seines Volumens eingedampft, da Bleizucker keinen Niederschlag mehr hervorbrachte, und mit einer Lösung von basisch-essigsauerm Bleioxyd versetzt. Von dem erhaltenen voluminösen, weissen, flockigen Niederschlag wurde abfiltrirt, das überschüssige Blei im Filtrat durch einen Strom von Schwefelwasserstoff ausgefällt, eingedampft, die verdünnte weingeistige Lösung des Rückstandes durch schwefelsäurehaltigen Alkohol von essigsauen Salzen befreit, die überschüssige Schwefelsäure durch vorsichtigen Zusatz von Barytwasser in unlöslichen schwefelsauren Baryt übergeführt und das Filtrat sodann in der bei den einzelnen Stoffen angegebenen Weise weiter behandelt. Die Menge der in Arbeit genommenen Gehirne betrug 50 Pfund, sämmtlich von Ochsen; mit Ausnahme von Kreatin und Ameisensäure gehören alle im Nachfolgenden aufgeführte Stoffe dem Ochsenhirn an, während erstere als Bestandtheile des menschlichen Gehirns sich ergaben.

Harnsäure.

Der durch basisch-essigsäures Blei in der Flüssigkeit hervorgebrachte weisse Niederschlag wurde in vielem Wasser fein vertheilt und durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Das Filtrat vom Schwefelblei wurde eingedampft und nahm nach und nach eine bräunliche Farbe an. Auf der Oberfläche der Flüssigkeit schied sich eine glänzende Krystallhaut ab und diese Krystalle vermehrten sich noch beim Erkalten und mehrtägigem Stehen. Als keine Zunahme mehr bemerklich war, wurden sie auf einem Filter gesammelt. Dieselben stellten glänzende dunkelbraune Körner und Blättchen dar; mikroskopisch untersucht zeigten sie theils die bekannten rhombischen Tafeln der Harnsäure, theils dunkelbraune runde Kugeln, welche auf Zusatz von Essigsäure und Erwärmen ihre Gestalt nicht veränderten. Auf dem Platinblech erhitzt schwärzten sie sich, schmolzen unter Harngeruch und Entwicklung weisser, nach Cyan riechender Dämpfe, und verbrannten zuletzt vollständig, ohne einen Rückstand zu hinterlassen. In Wasser sind beide Körper so gut wie unlöslich, dagegen leicht löslich in Kalilauge. Die Murexidprobe gab die Anwesenheit von Harnsäure unzweifelhaft zu erkennen; jedoch verschwand die violette Färbung auf den Zusatz von Kali ziemlich rasch, um einer rothgelben Platz zu machen. Das letztere Verhalten deutet auf die gleichzeitige Anwesenheit von Xanthin oder Hypoxanthin neben Harnsäure; ich versuchte, beide von Harnsäure zu trennen und für sich zu untersuchen; leider ging während dieses Versuchs das gesammte zur Disposition stehende Material, das ohnehin kaum 0,6 Grm. betragen hatte, zu Grunde. Ich muß es daher unentschieden lassen, ob jener in braunen Kugeln auftretende Körper zur Gruppe von Xanthin und Hypoxanthin gehört,

oder ob er identisch ist mit dem von Cloëtta *) im basischen Bleiniederschlag des Nierenauszugs aufgefundenen, gleichfalls in Kugeln sich zeigenden stickstoffhaltigen Körper, welchen der genannte Forscher der geringen Menge des Materials wegen nicht weiter verfolgen konnte.

Inosit.

Das Filtrat von den Harnsäurekrystallen wurde noch etwas weiter eingedampft, bis sich die klare braunrothe Flüssigkeit auf den Zusatz von Alkohol dauernd trübte. Sie wurde hierauf nach dem Vorgang von Städeler und Cloëtta mit dem gleichen Volum Alkohol versetzt und erwärmt, wobei die Trübung verschwand. Beim Erkalten und noch mehr während mehrtägigen Stehens in der Ruhe schieden sich in der Flüssigkeit zahlreiche, glänzende, blumenkohlartige und sternförmig gruppirt durchsichtige Blättchen und Nadeln ab. Diese wurden auf einem Filter gesammelt, getrocknet, aus Wasser wiederholt umkrystallisirt und zeigten dann folgende Eigenschaften :

Rhombische glänzende Prismen und Nadeln, größtentheils rosettenförmig gruppirt, von deutlich süßem Geschmack. In Wasser sehr leicht, in kaltem starkem Weingeist schwer, in kochendem leichter löslich; aus der heißen alkoholischen Lösung beim Erkalten in Form feiner glänzender Blättchen sich abscheidend. Auf dem Platinblech erhitzt sich schwärzend und unter Geruch nach verbranntem Zucker ohne Rückstand verbrennend. Kupferlösung beim Kochen mit Kali nicht reducirend. Mit Salpetersäure auf dem Platinblech vorsichtig verdampft und hierauf mit Chlorcalcium und Ammoniak befeuchtet beim nochmaligen Verdampfen sich vorübergehend, aber lebhaft rosenroth färbend.

*) Diese Annalen XCIX, 289.

War es nach den physikalischen Eigenschaften der Krystalle und nach den angegebenen Reactionen von vornherein sehr wahrscheinlich, dafs der Körper mit Inosit identisch sei, so wurde diese Vermuthung durch die Analyse noch bestätigt.

0,456 Grm. verloren bei 100° getrocknet 0,0905 Grm. Wasser = 19,85 pC. Die Berechnung verlangt für den Inosit 20 pC. = 4 Aeq. Krystallwasser.

I. 0,32 Grm. gaben bei 100° getrocknet und mit Kupferoxyd verbrannt 0,196 Wasser und 0,461 Kohlensäure *).

II. 0,332 Grm. gaben mit chromsaurem Blei verbrannt 0,2065 Wasser und 0,490 Kohlensäure.

Diese Zahlen entsprechen der Zusammensetzung des Inosits, wie die Vergleichung der berechneten und gefundenen Werthe ergibt :

	berechnet		gefunden	
			I.	II.
12 Aeq. Kohlenstoff	72	40,00	39,28	40,24
12 „ Wasserstoff	12	6,66	6,77	6,62
12 „ Sauerstoff	96	53,34	53,95	53,14
1 „ Inosit	180	100,00	100,00	100,00.

Der Inosit findet sich in beträchtlicher Menge im Gehirn, aus den verarbeiteten 50 Pfund konnten gegen 10 Grm. der reinen krystallisirten Substanz gewonnen werden. Es ist dies um so weniger zu verwundern, als dieser Körper, ursprünglich von Scherer als Bestandtheil der Muskeln nachgewiesen, in jüngster Zeit von Städeler und Cloëtta in reichlicher Menge in den Säften der Lunge, Milz, Nieren und Leber, und von Vohl**) sogar in den Früchten von

*) Der zu geringe Kohlenstoffgehalt scheint von einer unvollständigen Verbrennung in Folge der Anwendung von Kupferoxyd herzurühren.

**) Diese Annalen CI, 50.

Phaseolus communis aufgefunden worden ist. Dafs er in allen diesen Organen eines der zahlreichen Glieder in den Umsetzungsproducten der eiweisartigen Körper darstellt, darüber dürfte wohl Niemand ernstliche Zweifel hegen, denn es sind keine Thatsachen bekannt, welche zur Annahme einer anderen Entstehungsweise von Inosit in so verschiedenen Organen hinführen könnten. Seine grosse Verbreitung im Thierkörper scheint jedoch auch mit der nicht minder grossen der Milchsäure im Zusammenhang zu stehen. Der Inosit ist bekanntlich der geistigen Gährung nicht fähig; dagegen zerfällt er in Berührung mit Fermentkörpern in Milchsäure und Buttersäure. Es ist nicht unwahrscheinlich, dafs auch in den Geweben selbst eine solche Umwandlung im Verlauf des Stoffwechsels stattfindet. Bekanntlich hat v. Gorup-Besanez in einer Arbeit über die chemischen Bestandtheile einiger Drüsensäfte auf eine andere Möglichkeit der Milchsäurebildung im Organismus aufmerksam gemacht, nämlich durch Oxydation eines der homologen Glieder der Leucinreihe. So wenig sich gegen die Möglichkeit eines solchen Vorganges einwenden läfst, so wird doch immer die Gegenwart von Inosit als eine gewifs nicht minder reichliche Quelle der Milchsäurebildung in den Geweben betrachtet werden können, um so mehr, als die homologen Körper der Leucinreihe bis jetzt nur in drüsigen Organen mit Sicherheit nachgewiesen werden konnten, und gerade das Sarcosin, welchem die Milchsäure entsprechen würde, bekanntlich neben Harnstoff ein Spaltungsproduct von Kreatin, im Thierkörper sich nicht vorzufinden scheint.

Kreatin.

Der Rückstand des Filtrats von dem mit Barytwasser behandelten Menschenhirn wurde mit Weingeist von 84 pC. extrahirt, so lange dieser etwas aufnahm. Beim Verdunsten

schied sich stets eine geringe Menge Cholesterin und ein braunes schmieriges Fett ab. Wurde die Flüssigkeit durch Filtration von diesen Absätzen geschieden und mehrere Tage ruhig stehen gelassen, so bildeten sich in dem Filtrat zahlreiche Krystalle, theils in Form regelmäßiger Tetraëder und Octaëder, theils in Form viereckiger flacher Tafeln und feiner Nadeln. Als keine Zunahme dieser Krystalle mehr bemerklich war, wurden dieselben gesammelt und getrocknet. Wurden sie hierauf mit kochendem Weingeist behandelt, so lösten sie sich nur theilweise in demselben auf, ohne dafs sich beim Erkalten etwas absetzte; wurde die Lösung verdampft, so wurden sehr regelmäßige durchsichtige Tetraëder erhalten, welche aus Kochsalz bestanden, vermischt mit einer sehr unbedeutenden Quantität organischer Substanz. Der in kochendem Weingeist ungelöst gebliebene Rückstand löste sich leicht in warmem Wasser und konnte durch wiederholtes Umkrystallisiren aus demselben rein erhalten werden. Der auf diese Weise gewonnene Körper zeigte nun folgende Eigenschaften :

Farblose, glänzende, durchsichtige Nadeln und flache viereckige Tafeln, ohne Geruch und Geschmack, ohne Reaction auf Pflanzenfarben. In kaltem Wasser ziemlich schwer, in warmem leichter löslich; sehr schwer löslich in kochendem Weingeist.

Auf dem Platinblech erhitzt Anfangs durch Verlust des Krystallwassers matt und undurchsichtig werdend, hierauf sich schwärzend und unter Horngeruch ohne Rückstand verbrennend.

Mit Kalkhydrat und etwas Wasser zusammengerieben keine Spur von Ammoniak entwickelnd.

Gegen Reagentien vollkommen indifferent.

Wird die Lösung der Krystalle mit Salzsäure oder Salpetersäure versetzt und rasch eingedampft, so bilden sich

feine rhombische Prismen; beim Versetzen mit Schwefelsäure bleibt ein krystallinischer Rückstand, welcher mikroskopisch untersucht aus einer Anhäufung sehr feiner vier- und sechsseitiger Tafeln besteht.

War es nach dem ganzen Verhalten dieser Krystalle wahrscheinlich, daß dieselben mit Kreatin identisch seien, so wurde diese Vermuthung zur Gewißheit durch das Ergebniß der Krystallwasser- und Stickstoffbestimmung, zu welcher das vorhandene Material ausreichte.

0,186 Grm. der Krystalle verloren bei 100° getrocknet 0,0235 Wasser = 12,63 pC.

0,1635 Grm. entwässertes Kreatin gaben mit Natronkalk verbrannt 0,837 Platinsalmiak.

Daraus ergibt sich folgende Zusammenstellung der berechneten und gefundenen Werthe für krystallisirtes Kreatin :

	berechnet		gefunden
8 Kohlenstoff	48	36,64	—
4 Sauerstoff	32	24,43	—
3 Stickstoff	42	32,06	32,10
9 Wasserstoff	9	6,87	—
2 Wasser	18	12,08	12,63.

Das Kreatin findet sich nur in sehr geringer Menge im Gehirn und zwar konnte ich es nur in dem des Menschen nachweisen. Während Liebig aus 100 Pfund Fleisch von einem mageren alten Pferd nahe an 36 Grm., von 86-Pfund Ochsenfleisch 30 Grm. und von 100 mageren Hühnern etwa 72 Grm. erhielt, betrug die gesammte Menge des aus 8 Menschenhirnen dargestellten Kreatins kaum 0,5 Grm. Rechnet man das Gewicht eines menschlichen Gehirns durchschnittlich zu 3 Pfund, so wurde aus 24 Pfund Gehirn kaum ein halbes Gramm gewonnen. Diese höchst geringe Menge läßt es allerdings sehr begreiflich erscheinen, wie dieser Körper den Nachforschungen mehrerer Chemiker sich bis jetzt entziehen konnte. Erst als ich so viel von der Substanz dargestellt

hatte, um eine Stickstoffbestimmung mit ihr vornehmen zu können, und nachdem sie schon im Mai des vorigen Jahres Herrn v. Liebig bei seiner Anwesenheit in Erlangen gezeigt worden war, erfuhr ich, dafs Prof. Lorch in Prag gleichfalls Kreatin als Bestandtheil des Gehirns aufgefunden habe.

Leucin.

Wie bereits Eingangs erwähnt, gelang es mir nicht, nach der beim Gehirn des Menschen befolgten Methode im Ochsenhirn Kreatin aufzufinden. Statt desselben wurde in dem alkoholischen Auszug des Rückstandes beim Verdunsten ein krystallinischer Körper in geringer Menge abgeschieden, der seinem mikroskopischen Verhalten nach mit Leucin identisch zu sein schien und um so mehr für Leucin gehalten werden mußte, als Städeler und Frerichs*) in ihrem Aufsatz über die Verbreitung dieses Körpers im Organismus angeben, Leucin im Gehirn gefunden zu haben. Auch nach der anderen Methode gelang es nicht, in dem Filtrat der Bleiniederschläge Kreatin im Gehirn des Ochsen nachzuweisen; dafür fand sich hier jener in seiner Gestalt dem Leucin täuschend ähnliche Körper in etwas gröfserer Menge wieder vor.

Zu seiner Darstellung wurde das durch Schwefelwasserstoff von überschüssigem Blei befreite Filtrat des basischen Bleiniederschlags zur Syrupconsistenz eingedampft, mit Alkohol aufgenommen, worin sich die Masse ohne Rückstand zu einer braunrothen klaren Flüssigkeit löste und hierauf die essigsauen Salze durch schwefelsäurehaltigen Weingeist gefällt. Das Filtrat wurde durch vorsichtigen Zusatz von Barytwasser von überschüssiger Schwefelsäure befreit und hierauf im Wasserbad bis zur Syrupconsistenz eingedampft. Der braune, stark bratenartig riechende Rückstand wurde mit

*) Verhandl. der Zürcher naturf. Gesellschaft IV, 1855, S. 14.

Weingeist von 84 pC. versetzt, welcher eine vorübergehende weisse Trübung bei jedem neuen Zusatz hervorbrachte, nach kurzer Zeit aber den ganzen Rückstand vollständig löste. Beim Versetzen mit absolutem Alkohol jedoch trübte sich die Flüssigkeit stark und es schied sich ein gelblich-brauner zähes flockiger Körper ab, welcher an der Luft rasch Wasser anzog und zu einer dicken braunen Flüssigkeit wurde. Sie wurde hierauf mit dem gleichen Volum absoluten Alkohols versetzt und stehen gelassen; nach Verlauf von 24 Stunden hatten sich zwei Schichten gebildet, eine untere, zähflüssige, schwarzbraune, und eine obere, vollkommen klare, hellgelbe. Diese wurde von dem Bodensatz abgegossen, im Wasserbad vorsichtig bis zur Consistenz eines dünnen Syrups eingedampft und sodann zur Krystallisation hingestellt. Nach achttägigem Stehen hatten sich zahlreiche gelbliche drusige Krystalle abgeschieden, welche, als keine Zunahme an ihnen bemerklich war, durch Filtration von der Flüssigkeit geschieden wurden. Mikroskopisch untersucht zeigten sie die Gestalt grosser radiär gestreifter runder glänzender Kugeln, denen des Leucin täuschend ähnlich. Sie lösten sich leicht in Wasser, schwer in kaltem, leichter in kochendem Weingeist und schieden sich, aus der kochendheiss filtrirten weingeistigen Lösung in Form eines lockeren weissen Pulvers beim Erkalten ab. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus kochendem Weingeist wurden sie rein erhalten und zeigten dann folgende Eigenschaften :

Weisses, lockeres, sehr leichtes Pulver, ohne Geruch und Geschmack, gegen Pflanzenfarben vollkommen indifferent; in Wasser leicht, in kaltem Alkohol sehr schwer, in kochendem leichter löslich, in absolutem unlöslich; aus der kochend heissen alkoholischen Lösung in Form eines weissen kreidigen Pulvers beim Erkalten sich abscheidend.

Auf dem Platinblech erhitzt sich schwärzend und unter Horngeruch ohne Rückstand verbrennend.

Im Sublimationsrohr vorsichtig erhitzt ein weißes glänzendes Sublimat liefernd, unter gleichzeitiger gelblicher Färbung der Substanz und eigenthümlichen Geruch.

Gegen Reagentien vollkommen indifferent.

Die mikroskopische Krystallform ist die concentrisch gruppirter sehr feiner Nadeln.

Das ganze physikalische und chemische Verhalten der Krystalle schien keinen Zweifel an ihrer Identität mit Leucin zu gestatten; die Stickstoffbestimmung des Körpers bestätigte jedoch die Erwartung nicht; 0,169 Grm. bei 100° C. getrocknet gaben mit Natronkalk verbrannt 0,387 Platinsalmiak = 13,89 pC. N. Das Leucin enthält nach der Berechnung nur 10,68 pC. N.

Es ist sehr schwer zu bestimmen, worauf dieser hohe Stickstoffgehalt dieses dem Leucin so ähnlichen Körpers beruhte. Möglicherweise war es Leucin, verunreinigt durch einen andern Körper, dessen Stickstoffgehalt den des Leucin übertrifft. Allein die Art der Gewinnung so wie die Sorgfalt, welche auf das Reinigen der Krystalle vor der Analyse verwendet wurde, lassen diese Erklärungsweise nicht als wahrscheinlich erscheinen. War aber der Körper rein, so steht derselbe jedenfalls in seinen Eigenschaften außerordentlich nahe dem Leucin und ist möglicherweise ein Homologer desselben. Bekanntlich ist es v. Gorup-Besanez *) gelungen, aus der Bauchspeicheldrüse des Ochsen einen krystallinischen Körper darzustellen, welcher, in seinen Eigenschaften dem Leucin außerordentlich nahestehend, sich von diesem durch einen Mindergehalt von C_2H_2 unterscheidet. Wäre auch unser Körper dem Leucin homolog, so würde sein Stickstoff-

*) Diese Annalen XCVIII, 15.

gehalt merkwürdigerweise mit dem für den dritten Homologen der Leucinreihe berechneten nahe übereinstimmen, und zwar mit dem Körper $C_8H_9NO_4$, für den die Berechnung 13,58 pC.N verlangt. Es wäre dieses Vorkommen um so bemerkenswerther, als auch von der Gruppe der flüchtigen Fettsäuren, deren einzelne Glieder in ihren Eigenschaften einander so nahe stehen, gewöhnlich mehrere neben einander vorzukommen pflegen und das von Gorup-Besanez in der Bauchspeicheldrüse nachgewiesene gleichzeitige Vorkommen von Leucin und einem seiner Homologen läßt die Möglichkeit nicht ablängnen, daß auch in anderen Organen neben und selbst ohne die gleichzeitige Anwesenheit von Leucin andere höher stehende Glieder derselben homologen Reihe sich vorfinden *). Jedenfalls weisen die vorliegenden Thatsachen darauf hin, daß es nicht genügt, die Identität wenig characterisirter Körper durch die bloße Krystallform und ihr allgemeines Verhalten festzustellen, sondern daß der exacten Forschung auch hier noch ein ziemlich weites Feld zur Benutzung offen steht, und mancher bisher für Leucin gehaltene Körper bei genauerer Untersuchung als ein Gemenge mehrerer nahe stehender sich ergeben dürfte.

Physiologisch merkwürdiger erscheint die Anwesenheit verschiedener Stoffe in den Gehirnen des Menschen und des Ochsen. Es war mir nicht möglich, im Gehirn des Menschen Leucin oder einen ihm nahestehenden Körper nachzuweisen. Es wurde im menschlichen Gehirn bis jetzt überhaupt nur

*) Das Vorkommen dieser Körper scheint kein constantes zu sein; bei einer wiederholten Untersuchung der Bauchspeicheldrüsen des Ochsen konnte von Gorup-Besanez jenen Homologen des Leucin nicht wieder finden, dagegen fand derselbe mehrere dem Leucin sehr nahe stehende Körper, von denen zwei in ihrem Stickstoffgehalt mit dem von mir im Gehirn gefundenen nahe übereinstimmen.

einmal Leucin gefunden, und zwar in sehr kleiner Menge von Frerichs und Städeler bei einer an acuter Leberatrophie gestorbenen Frau, also unter Verhältnissen, wo auch in den Säften anderer Organe reichliche Mengen von Leucin sich finden. Dagegen untersuchten beide Forscher das Gehirn an Typhus verstorbenen Kranken zweimal mit zweifelhaftem Resultat. Die Gehirne, welche ich zur Untersuchung verwendete, stammten größtentheils von Tuberkulösen und Pneumonischen; trotz der größten Sorgfalt und wiederholter mikroskopischer Untersuchungen gelang es mir nie, Spuren von Leucin im Krystallisationsrückstand nachzuweisen. Andererseits gelang es mir nicht, Kreatin als Bestandtheil des Ochsenhirns nachzuweisen, obwohl dasselbe im Filtrat der Bleiniederschläge ohne große Mühe aufzufinden sein mußte und die erste Untersuchung von 25 Pfund Ochsenhirn sogar nach derselben Methode wie die der menschlichen Gehirne vorgenommen worden war. Auch war die in Arbeit genommene Menge so bedeutend, daß nicht Mangel an Material an diesem negativen Fund Schuld tragen konnte. Es ist dieses Verhalten in der That überraschend; denn bei der Gleichheit in der elementaren Structur und den physikalischen Eigenschaften der Nervensubstanz in den verschiedenen Thierklassen mußte eine derartige Abweichung im chemischen Verhalten unerwartet sein. Es steht indessen diese Thatsache keineswegs ohne Analogie da. Wir erinnern hier nur an die Galle des Schweins; Niemand wird aus der Structur der Schweinsleber oder ihren physikalischen Eigenschaften zu dem Schlufs hingeleitet werden, daß ihr Secret von dem anderer Lebern sich unterscheide; und doch liefert sie eine schwefelfreie, die Leber des Menschen und der meisten Wirbelthiere eine schwefelhaltige Galle. Eben so dürfte es nicht unbekannt sein, daß in den Muskeln niederer Thiere Taurin sich findet, welcher Körper in denen höherer Thiere

bis jetzt nicht nachgewiesen werden konnte. Diese Analogieen ließen sich noch vermehren; sie beweisen jedoch schließlicly alle ein und dasselbe: daß nämlich, wenn auch der typische Plan des Stoffumsatzes und Stoffwechsels im Großen bei allen Thieren derselbe bleibt, doch die concrete Ausführung und namentlich der intermediäre Stoffkreislauf bei den verschiedenen Thierspecies und selbst bei derselben Species nach Alter und Geschlecht verschiedene Abweichungen und Nuancirungen darbieten kann, deren Bedeutung und causalcr Zusammenhang zum größten Theil unseren Kenntnissen noch entrückt ist.

Flüchtige Säuren der Gruppe $C_nH_nO_4$.

Die Anwesenheit flüchtiger Säuren von der Gruppe $C_nH_nO_4$ im Gehirn konnte um so mehr sogar mit Sicherheit vorausgesetzt werden, als nicht nur ihre weite Verbreitung in den Säften des Organismus auf ihr Vorkommen im Gehirn schliessen liefs, sondern auch bereits v. Bibra die Anwesenheit von Ameisensäure wahrscheinlich gemacht hatte. Zu ihrer Darstellung wurde die Mutterlauge des Kreatins vom wässerigen Auszug des Menschenhirns mit verdünnter Schwefelsäure im Ueberschuß versetzt, wobei sogleich der bekante Geruch flüchtiger Säuren sich entwickelte, und der Destillation unterworfen. Das erhaltene Destillat war farblos, stark sauer, von intensivem jedoch keineswegs reinem Geruch nach Ameisensäure und Buttersäure. Beim Versetzen mit salpetersaurem Silberoxyd entstand ein voluminöser weißer Niederschlag, welcher sich schon in der Kälte rasch schwärzte, beim Kochen größtentheils reducirt wurde. Das Filtrat trübte sich beim Erkalten nicht; beim Verdampfen setzte sich jedoch noch eine sehr geringe Menge feiner Nadeln ab, leider nicht in hinreichender Menge, um die Natur der Säure mit Sicherheit zu bestimmen, wiewohl das Aussehen der Krystalle

auf essigsäures Silberoxyd zu deuten schien. Die im Menschenhirn aufgefundenen flüchtigen Säuren waren demnach Ameisensäure und wahrscheinlich Essigsäure.

Der wässerige Auszug des Ochsenhirns wurde, da das eingedampfte Filtrat von den Bleiniederschlägen beim Versetzen mit Alkohol und Aether ausser den dem Leucin ähnlichen keine weiteren Krystalle abschied, nach Vereinigung sämtlicher Mutterlaugen mälsig concentrirt, mit verdünnter Schwefelsäure im Ueberschuss versetzt und gleichfalls der Destillation unterworfen. Das übergehende Destillat war farblos, intensiv sauer und von hervorstechendem Essigsäuregeruch. Es wurde mit kohlen saurem Natron neutralisirt und eingedampft. Beim Erkalten schieden sich grosse rhombische Tafeln von essigsäurem Natron aus, welche entfernt wurden. Beim weiteren Verdunsten blieb ein seidenglänzender fester krystallinischer Rückstand. Dieser wurde mit verdünnter Phosphorsäure destillirt. Das stark saure Destillat von intensivem Essigsäuregeruch reducirte Silberlösung in der Kälte und beim Erwärmen nur sehr schwach. Es wurde daher sogleich mit Barytwasser neutralisirt und verdampft. Nach längerem Stehen schieden sich zahlreiche dünne prismatische Nadeln aus, welche gesammelt wurden. Mit Schwefelsäure erwärmt entwickelten sie den Geruch von Essigsäure, eben so mit Schwefelsäure und Alkohol den Geruch des Essigäthers. Die Atomgewichtsbestimmung bestätigte die Voraussetzung, dass die Krystalle essigsaurer Baryt seien.

0,4 Grm. bei 100° getrocknet lieferten nach dem Glühen 0,3085 kohlen sauren Baryt, entsprechend 59,7 pC. Baryt. Die Berechnung verlangt für den essigsäuren Baryt 60,08 pC. Baryt.

Die gefundenen flüchtigen Säuren des Ochsenhirns waren demnach sehr geringe Spuren von Ameisensäure und Essig-

säure, von denen aber letztere deshalb hier nicht in Betracht kommen kann, weil selbstverständlich die gefundene Essigsäure jedenfalls zum Theil von dem angewandten essigsauren Blei herrührte und die angewandte Methode nicht entscheiden liefs, ob auch ausserdem Essigsäure vorhanden war.

Milchsäure.

Sie wurde von Bibra im Gehirn sowohl aus dem Destillationsrückstand der flüchtigen Säuren als auch aus den frischen Wasserauszügen nach der Liebig'schen Methode dargestellt. Es ist mir nicht nur gelungen, Milchsäure im Gehirn nachzuweisen, sondern auch durch die Atomgewichtsbestimmung des Kalksalzes die Identität der gefundenen Säure mit Milchsäure festzustellen.

Das Verfahren der Darstellung aus dem Destillationsrückstand der flüchtigen Säuren wurde dadurch etwas modificirt, dafs gleichzeitig auf die Nachweisung etwa vorhandener Bernsteinsäure Rücksicht genommen wurde. Es wurde zu diesem Zweck der Retorteninhalt so lange mit Aether extrahirt, als sich derselbe noch gelblich färbte, was eine geraume Zeit hindurch der Fall war. Die klare ätherische Lösung wurde sodann vorsichtig mit der Pipette abgenommen und in einer geräumigen Glasschale der langsamen Verdunstung an einem mässig warmen Ort überlassen. Der dunkelgelbe stark saure Syrup, welcher beim Verdunsten zurückblieb, liefs jedoch selbst nach achttägigem Stehen keine Spur von Krystallen an seinen Rändern wahrnehmen. Da demnach Bernsteinsäure in der ätherischen Lösung nicht zugegen war, so wurde der Rückstand mit absolutem Alkohol aufgenommen, in dem er sich leicht und vollständig zu einer klaren gelben Flüssigkeit löste. Die alkoholische Lösung wurde mit Kalkmilch versetzt, zur Abscheidung von etwa gelöstem kohlen-saurem Kalk gekocht und kochend heifs filtrirt. Beim Erkalten

schied sich eine sehr beträchtliche Menge weißer, theils körniger, theils nadelförmiger sehr feiner Krystalle aus, welche mikroskopisch die bekannten büschelförmigen Gestalten des milchsauren Kalks zeigten. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus starkem Weingeist wurden die Krystalle rein erhalten und zeigten nun folgende Eigenschaften :

Weißes ziemlich leichtes Pulver, ohne Geruch und Geschmack. In Wasser und kochendem Weingeist leicht, in kaltem schwer löslich, aus der kochend heißen alkoholischen Lösung größtentheils in Form einer weißen krystallinischen Masse sich abscheidend. Auf dem Platinblech erhitzt sich schwärzend und mit Hinterlassung eines Rückstandes von kohlen-saurem Kalk verbrennend. Mikroskopisch untersucht Büschel feiner Nadeln darstellend, deren Spitzen sich gegenseitig berühren.

Die Bestimmung des Atomgewichts und des Krystallwassers ergab folgende Zahlen :

0,277 Grm. verloren bei 100° getrocknet 0,082 Wasser = 29,6 pC. Krystallwasser.

0,195 Grm. entwässerter milchsaurer Kalk hinterließen nach dem Glühen 0,0915 kohlen-sauren Kalk, entsprechend 26,27 pC. Kalkerde = 18,49 pC. für krystallisirtes Salz.

Die Zusammensetzung entspricht der des milchsauren Kalks mit 5 Aeq. Krystallwasser, wie die Vergleichung der berechneten und gefundenen Werthe ergibt :

	berechnet		gefunden
1 Aeq. Milchsäure . . .	81	52,59	51,91
1 „ Kalk	28	18,18	18,49
5 „ Wasser	45	29,23	29,60
<hr/>			
1 Aeq. milchsaurer Kalk	154	100,00	100,00.

Die Milchsäure ist gleich dem Inosit in sehr beträchtlicher Menge im wässrigen Auszug des Gehirns vorhanden ;

aus den untersuchten 50 Pfund Ochsenhirn konnten gegen 12 Grm. milchsauren Kalks gewonnen werden. Ob sie hier wirklich durch Spaltung des Inosits sich bildet, oder ob auch andere Verbindungen zu ihrer Entstehung beitragen, dies sind Fragen, welche bereits oben angedeutet worden sind, die jedoch bei dem gegenwärtigen Standpunkt unserer Kenntnisse sich nicht mit Sicherheit beantworten lassen. Jedenfalls scheint die beträchtliche Menge, in der beide Stoffe im Gehirn sich vorfinden, auf ein wechselseitiges Verhältniß zwischen beiden hinzudeuten.

Aufser den im Vorhergehenden mitgetheilten habe ich keine Körper im wässerigen Auszuge des Gehirns auffinden können, deren Menge eine hinreichend genaue Feststellung ihrer Zusammensetzung gestattet hätte. Die Bestandtheile des Wasserextracts sind damit jedoch keineswegs erschöpft. Schon oben wurde ein brauner, in mikroskopischen Kugeln auftretender stickstoffhaltiger Körper erwähnt, der neben Harnsäure aus dem basischen Bleiniederschlag gewonnen wird. Der basische Bleiniederschlag enthält aber noch einen zweiten stickstoffhaltigen Körper, den ich leider der geringen Menge des zu Gebote stehenden Materials wegen nicht näher untersuchen konnte. Wird nämlich die braune stark saure Mutterlauge des Inosits, nachdem bei fortgesetztem Zusatz von absolutem Alkohol keine neuen Inositkrystalle sich mehr abscheiden, mit Barytwasser neutralisirt, welches in derselben weder einen Niederschlag noch eine Trübung bewirkt, die Flüssigkeit sodann auf den vierten Theil eingedampft, und mit wenigstens dem gleichen Volum absoluten Alkohols versetzt, so entsteht ein weißer Niederschlag, der auf einem Filter gesammelt und getrocknet größtentheils aus Chlorbaryum mit einer sehr geringen Menge organischer Substanz besteht. Wird das Filtrat dieses Niederschlags eingedampft

und der syrupdicke Rückstand längere Zeit der Ruhe überlassen, so scheiden sich gelbliche, körnige und warzenförmige glänzende Krystalle aus. Diese Krystalle lösen sich leicht in Wasser und kaltem wie kochendem Weingeist, und können durch öfteres Umkrystallisiren reiner erhalten werden. Auf dem Platinblech erhitzt schwärzen sie sich, verbrennen unter Horngeruch mit leuchtender Flamme und hinterlassen einen Rückstand von kohlen-saurem Baryt. Die Abscheidung in körnigen und warzenförmigen gelblichen Krystallen, so wie der Stickstoffgehalt der Verbindung schien Anfangs auf Inosinsäure zu deuten; dagegen sprach jedoch die leichte Löslichkeit der Krystalle auch in kaltem Alkohol, während inosinsaurer Baryt selbst in heißem Alkohol sehr schwer löslich ist. Die Reaction mit schwefelsaurem Kupferoxyd zeigte indess auf's Entschiedenste, daß Inosinsäure in der Verbindung nicht zugegen war. War nämlich letzteres der Fall, so mußte beim Zusatz von schwefelsaurem Kupfer zur wässerigen Lösung der Krystalle ein weißer Niederschlag von schwefelsaurem Baryt und zugleich ein hellblauer von inosinsäurem Kupferoxyd entstehen; dies trat jedoch nicht ein; zwar fiel sämmtlicher schwefelsaurer Baryt als weißer Niederschlag heraus, die überstehende Flüssigkeit blieb jedoch vollkommen klar und beim Sammeln des Niederschlags auf einem Filter zeigte sich keine Spur von einer blauen Färbung. Mit basisch-essigsäurem Bleioxyd giebt die wässerige Lösung der Krystalle sogleich einen voluminösen weißen Niederschlag. Die angegebenen Reactionen zeigen hinlänglich, daß wir es hier mit einem noch nicht bekannten stickstoffhaltigen Körper zu thun haben, welcher die Eigenschaften einer Säure zu besitzen scheint, wie die Verbindung mit Baryt und Blei schliessen läßt.

Auch das Filtrat der Bleiniederschläge enthält noch einen stickstoffhaltigen Körper. Wenn man den durch Aether er-

schöpften Retortenrückstand von der Destillation der flüchtigen Säuren, in welchem während der Extraction eine beträchtliche Menge von schwefelsaurem Kali und Natron sich abscheidet, durch Filtration von den abgesetzten Krystallen trennt, das braune Filtrat mit Kalkmilch versetzt, kocht, filtrirt und das gewonnene klare kalkhaltige Filtrat auf dem Wasserbade concentrirt und hierauf einige Zeit sich selbst überläßt, so bilden sich in demselben braun gefärbte tafelförmige Krystalle, welche in Wasser löslich sind. Umkrystallisirt werden sie mehr gelblich und verbrennen auf dem Platinblech mit Horngeruch unter Zurücklassung einer aus kohlsaurem Kalk bestehenden Asche. Die Mutterlauge dieser Krystalle giebt noch mit Gerbsäure, Zinnchlorür und salpetersaurem Quecksilberoxyd braune flockige Niederschläge, aber alle schrumpfen bei dem Trocknen so beträchtlich zusammen, daß an ihre weitere Untersuchung nicht gedacht werden kann.

Schlussfolgerungen.

Die Resultate der mitgetheilten Untersuchung lassen sich folgendermaßen zusammenfassen :

1) Das Gehirn des Menschen enthält als stickstoffhaltigen, in Wasser löslichen Bestandtheil eine geringe Menge von Kreatin.

2) Dagegen fehlt dieser Körper im Gehirn des Ochsen und ist hier wahrscheinlich durch einen Homologen des Leucin oder dieses selbst vertreten.

3) In beiden Gehirnen finden sich flüchtige Säuren von der allgemeinen Formel $C_nH_nO_4$ in sehr geringer Menge.

4) Beide enthalten sehr beträchtliche Mengen Milchsäure.

5) Das Gehirn des Ochsen enthält außerdem sehr wenig Harnsäure, daneben aber eine bedeutende Menge von Inosit.

6) Bernsteinsäure, Glycin, Kreatinin, Harnstoff, Cystin und Taurin konnten im Gehirn nicht aufgefunden werden.

Eine Vergleichung dieser Resultate mit den durch die Untersuchungen der Muskelsubstanz und der drüsigen Organe bis jetzt gewonnenen führt uns zu einigen nicht uninteressanten Schlüssen über den Stoffwechsel im Gehirn gegenüber diesen Bestandtheilen des Thierkörpers. Die bahnbrechende Arbeit Liebig's über die Bestandtheile der Fleischflüssigkeit einerseits, die Untersuchungen von Frerichs und Städeler, v. Gorup-Besanez, Cloëtta, Virchow u. A. über die Zusammensetzung der Drüsensäfte andererseits führen zu dem Schlufs, dafs die Spaltung der Albuminate im Bereich der drüsigen Organe eine von der in den Muskeln verschiedene ist. Als Hauptrepräsentanten der Spaltungsproducte eiweisartiger Körper finden wir in letzteren Kreatin und Kreatinin, während Leucin, Tyrosin und die verwandten Körper fehlen, in ersteren dagegen gerade Leucin und ihm homologe Körper, während Kreatin und Kreatinin fehlen. Sowohl Kreatin als Leucin finden sich dagegen im Gehirn vor; scheint aber schon der Umstand darauf hinzudeuten, dafs ihr Vorkommen hier nur von geringer Bedeutung sein kann, dafs beide in demselben Organ bei verschiedenen Thierklassen einander gleichsam vertreten, so zeigt dies noch entschiedener die auferordentlich geringe Menge, in der sie sich gegenüber den in Wasser löslichen Kohlehydraten vorfinden. Es ist dies ein Verhältnifs, das sich in gleichem Mafse in dem wässerigen Auszug anderer Organe nicht wieder findet. So findet sich in den Muskeln allerdings Inosit und Milchsäure neben Kreatin und Kreatinin; aber letztere sind der vorwiegende Bestandtheil; eben so scheint es sich mit dem Leucingehalt der drüsigen Organe neben dem Inosit zu verhalten. Man würde jedoch sehr im Irrthum sein, wenn man glaubte, hieraus auf einen langsameren oder geringeren Um-

satz der Albuminate im Gehirn gegenüber anderen Organen schliessen zu dürfen. Der Mangel stickstoffhaltiger Umsetzungsproducte im Gehirn ist nur ein scheinbarer; während der größte Theil des abgespaltenen Kohlen- und Wasserstoffs der eiweißartigen Körper in Form von Inosit und Milchsäure im Wasserauszug des Gehirns sich vorfindet, ist nicht dasselbe mit den stickstoffhaltigen Spaltungsproducten der Fall. Nur ein kleiner Theil derselben scheint als Kreatin oder Leucin auszutreten, um seiner weiteren Verwendung im Organismus entgegenzugehen; der bei weitem größte Theil findet sich in dem eigenthümlichen Körper, dessen Natur trotz der Untersuchungen Fremy's und Bibra's heute noch in dasselbe Dunkel gehüllt ist, wie zur Zeit Vauquelin's, nämlich dem Cerebrot Couërbe's oder der Cerebrinsäure Fremy's. Dieser Körper findet sich in dem Coagulum, welches durch Erhitzen der mit Bleizuckerlösung versetzten Emulsion des Gehirns gewonnen wird, in sehr bedeutender Menge und kann aus demselben durch Ausziehen mit kochendem Alkohol und nachheriges Trennen von Cholesterin und Oelsäuren durch Aether leicht rein dargestellt werden, ohne dass man dazu die Anwendung von Schwefelsäure oder von Kali nöthig hat. Als vorläufiges Resultat meiner Untersuchungen dieser Verbindung kann ich mittheilen, dass ich auf dem angedeuteten Weg einen *phosphorfreien* Körper erhalten habe, der in seinen allgemeinen Eigenschaften mit der sogenannten Cerebrinsäure Fremy's und Bibra's übereinstimmt, dass ich dagegen bei der Analyse Zahlen erhalten habe, welche von denen der genannten Forscher beträchtlich aber constant differiren. Das Vorkommen dieses merkwürdigen stickstoffhaltigen Körpers, dessen procentische Zusammensetzung so viel Aehnlichkeit mit der der Gallensäuren hat, dessen physikalisches und chemisches Verhalten andererseits ihn den Fetten (?) zunächst anreihet, deutet allerdings auf einen wesentlichen Unterschied

im Stoffwechsel des Gehirns von den zum Muskel- und Drüsensystem gehörigen Organen hin. Die Untersuchung der Zusammensetzung und der Zersetzungsproducte der von Fremy sogenannten Cerebrinsäure und der Gehirnfette überhaupt ist es, die mich eben beschäftigt; die erhaltenen Resultate werden seinerzeit in dem zweiten Theil dieser Abhandlung mitgetheilt werden.

Erlangen, den 7. April 1857.

Ueber den Nachweis des Strychnins;
von *Richard Hagen*.

Vor einiger Zeit wurde von Hrn. v. Sicherer in der Augsburger Allgemeinen Zeitung eine Mittheilung über den Nachweis des Strychnins gemacht, zu Folge welcher die bekannte schöne Reaction auf Strychnin mit doppelt-chromsaurem Kali und concentrirter Schwefelsäure im Stiche lassen sollte, wenn dem Strychnin Brechweinstein, weinsaure Salze überhaupt, oder freie Weinsäure beigemischt wären.

Das durch den Proceß Palmer jüngst wieder rege gewordene Interesse des Gegenstandes, so wie die Wichtigkeit desselben in gerichtlich-chemischer Beziehung, veranlaßte mich, unter Leitung des Hrn. Professor v. Gorup-Besanez und in dessen Laboratorium die Angaben v. Sicherer's einer Prüfung zu unterwerfen.

Nachdem ich mich überzeugt hatte, daß die Reactionen mit doppelt-chromsaurem Kali und concentrirter Schwefelsäure, oder mit Kaliumeisencyanid und concentrirter

Schwefelsäure, so wie jene mit Bleihyperoxyd und am besten mit salpetersäurehaltiger Schwefelsäure bei Anwendung von Strychn. purum, mag dasselbe an und für sich vorliegen, oder mit viel Zucker gemengt sein, nie im Stiche lassen, wenn mit gehöriger Umsicht verfahren wird, — was ich besonders deshalb hervorhebe, weil in jüngster Zeit von jedenfalls incompetenten Seite in medicinischen Journalen diese Reactionen unsicher genannt wurden — so ging ich zunächst zur Prüfung einiger Strychninsalze über.

I. Wendet man statt Strychn. pur. salpetersaures Strychnin an, so tritt die Reaction mit Kali chromic. und die mit Bleihyperoxyd und Acidum sulfuricum concentratum eben so scharf ein und hält eben so lange an, wie bei reinem Strychnin.

II. Dasselbe gilt von dem salzsauren Strychnin, bei welchem es mir sogar scheinen wollte, als ob die charakteristische Farbe noch prachtvoller aufträte, wie bei reinem und salpetersaurem Strychnin.

III. Auch essigsäures Strychnin giebt die oben genannten Reactionen mit derselben Schärfe.

Es wurden nun zunächst Mischungen von reinem Strychnin und Brechweinstein in verschiedenen Verhältnissen bereitet und in ihrem Verhalten zu Kali chrom. und Acid. sulf. geprüft.

a) Von einer Mischung von gleichen Gewichtstheilen reinem Strychnin und Brechweinstein, welche sehr innig gemengt worden war und im Ganzen 2 Gran wog, nahm ich den vierten Theil, brachte denselben in ein Uhrglas, setzte 4 bis 5 Tropfen concentrirte Schwefelsäure dazu, und zerrieb das Ganze mittelst eines kleinen Pistills zu einer gleichförmigen Masse. Wurde hierauf zu dieser Masse ein Tropfen einer mäßig concentrirten Auflösung von chromsaurem Kali hinzugesetzt, so bildete sich um selben herum sogleich ein

sehr schön blauvioletter Streifen. Beim Hin- und Herbewegen des Gläschens verbreitete sich die blauviolette Färbung durch die ganze Masse, nahm auf Zusatz von noch einem Tropfen der chromsauren Kalilösung an Intensität zu, und die Reaction hielt gerade so lange an, wie bei reinem Strychnin, indem dabei allmählig die blaue Färbung in eine violette und dann rothe übergieng.

b) Bei einer Mischung von einem Gewichtstheil Strychnin und 10 Gewichtstheilen Brechweinstein trat die Reaction eben so schnell und eben so sicher ein, und hielt beinahe eben so lange an, als bei der Mischung von 1 zu 1.

c) Bei einem Gewichtsverhältnifs von 1 Theil Strychnin auf 20 Theile Brechweinstein verlor die Reaction etwas an Dauer, nicht aber an Sicherheit und Schönheit.

d) Eine deutliche Abnahme der Dauer der Reaction machte sich bei einem Verhältnifs der Mischung von 1 zu 30 bemerkbar, doch trat auch hier dieselbe in voller Deutlichkeit auf. Gegen das Ende der Reaction nahm die Masse eine ins Grünliche ziehende Färbung an.

Ich bereitete hierauf noch eine Mischung von 1 Theil Strychnin und 60 Theilen Brechweinstein; auch bei diesem Verhältnifs war die Reaction für ein geübtes Auge noch vollkommen deutlich, verschwand aber sehr rasch, indem die Flüssigkeit eine grüne Farbe annahm.

Dasselbe Resultat erhielt ich mit Mischungen von Weinsäure und Strychnin.

Aus diesen Versuchen ergibt sich einerseits, das die fragliche Reaction auf Strychnin zu den empfindlichsten gehört, die wir nur kennen, und das andererseits die Angaben v. Sicherer's auf einem Irrthume beruhen mußten. Da jedoch nicht wohl anzunehmen war, das ihnen gar nichts Thatsächliches zu Grunde liege, so prüfte ich, um der Sache wo möglich auf den Grund zu kommen, Mischungen von

Strychninsalzen mit Brechweinstein in verschiedenen Gewichtsverhältnissen.

Das Resultat dieser Versuche war folgendes :

Bei einer innigen Mischung von 1 Gewichtstheil salpetersaurem Strychnin und 20 Gewichtstheilen Brechweinstein tritt die Reaction mit Kali chromic. und Acid. sulf. nicht mehr ein, indem die Masse beinahe augenblicklich eine grüne Färbung erhält.

Bis zu diesem Gewichtsverhältnisse jedoch tritt die Reaction auch hier ein.

Wird statt salpetersauren Strychnins salzsaures Strychnin genommen, so ist die Reaction mit chromsaurem Kali und Acid. sulfur. auch bei 1 Gewichtstheil Strychninsalz auf 30 Gewichtstheile Brechweinstein noch zu erkennen. Eben so verhält sich essigsaures Strychnin.

Die Reaction auf Strychnin mit Bleisuperoxyd und Schwefelsäure ist ebenfalls von großer Schönheit und Empfindlichkeit. Sie wird, wie mir zahlreiche Beobachtungen gelehrt haben, durch die Gegenwart von Brechweinstein, weinsauren Salzen überhaupt, oder freier Weinsäure nicht im geringsten beeinträchtigt, mag man zu dem Versuche reines Strychnin oder Strychninsalze verwenden.

Die Reaction tritt hier bei einem Gewichtsverhältnifs von 1 zu 60 noch mit voller Sicherheit ein; doch ist es, wenn Strychnin mit weinsauren Salzen gemischt ist, nach meiner Erfahrung besser, statt der von Fresenius empfohlenen salpetersäurehaltigen Schwefelsäure reine Schwefelsäure anzuwenden.

Aus diesen Versuchen ergibt sich, dafs die Gegenwart von weinsauren Salzen, Brechweinstein, oder freier Weinsäure, die Reactionen auf Strychnin, wenn dasselbe als Strychn. pur. vorhanden ist, mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure durchaus nicht beeinträchtigt, dafs dieselbe aber bei Anwen-

dung von salpetersaurem Strychnin an Empfindlichkeit verliert und bei einem Ueberschusse von Tart. emetic. gänzlich im Stiche läßt.

Es ist sehr wahrscheinlich, daß der Grund dieses Verhaltens darin liegt, daß die durch die Einwirkung der Schwefelsäure frei werdende Salpetersäure auf die Weinsäure zersetzend einwirkt und dabei Zersetzungsproducte entstehen, welche eine rasch reducirende Wirkung auf die Chromsäure ausüben.

Durch Bleihyperoxyd und Schwefelsäure wird dagegen die charakteristische Reaction auch bei Gegenwart von weinsauren Salzen mit voller Sicherheit hervorgerufen, wenn man auch salpetersaures Strychnin anwendet.

Es versteht sich von selbst, daß, wenn man in gerichtlichen Fällen salpetersaures Strychnin und Weinsäure in der zu untersuchenden Substanz hätte, man bei der Anwendung des Verfahrens von Stafs das Strychnin doch nur als solches und nicht in der Form eines Salzes erhält, und sonach die obigen Thatsachen ohne Einfluss auf das Resultat bleiben würden. Hätte man übrigens ein aus salpetersaurem Strychnin und weinsauren Salzen bestehendes Pulver zu untersuchen, so müßte man eben das salpetersaure Salz in reines Strychnin überführen, oder die Reaction mit Schwefelsäure und Bleihyperoxyd in Anwendung ziehen, welche letztere, wie aus dem Obigen erhellt, in allen den Fällen den Vorzug verdient, wo bestimmte Anhaltspunkte über die Natur der zu untersuchenden Substanz fehlen.

Die Veröffentlichung dieser Beobachtungen dürfte gegenwärtig, wo das Strychnin eine größere toxicologische Bedeutung erlangt hat, um so mehr gerechtfertigt erscheinen, als Otto jüngst in einer Abhandlung: „Zur Ausmittlung der Gifte“ (diese Annalen Bd. C, S. 39), die Angaben

v. Sicherer's ohne weitere Bemerkung mitgetheilt hat, und ihr Werth, wie aus obigen Beobachtungen hervorgeht, ein nur beschränkter ist.

Ueber methylphosphorige Säure;

von Dr. *Hugo Schiff*.

In einer früheren Abhandlung über die durch Einwirkung des Phosphorsuperchlorids und des Phosphorylchlorids auf Methylalkohol entstehenden Verbindungen, habe ich bereits die Angabe gemacht, dafs auch bei der Reaction des der phosphorigen Säure $\frac{P}{H_3} \{ O_6 \}$ entsprechenden Chlorids $\frac{P}{Cl_3} \}$, des Phosphorchlorürs auf Holzgeist eine Aethersäure entstehe, und ich bin nun heute im Stande, Näheres über diese Säure mittheilen zu können.

Läfst man Phosphorchlorür tropfenweise in Holzgeist fallen, so erfolgt eine sehr starke Reaction, die Flüssigkeit erhitzt sich und nimmt allmählig eine heller oder dunkler rothe Farbe an. Diese rothe Farbe, welche ich auch bei Darstellung der Methylphosphorsäuren zu bemerken Gelegenheit hatte, scheint von den dem Holzgeist beigemengten Kohlenwasserstoffen herzurühren, denn man kann sie fast vollständig vermeiden, wenn man gereinigten Holzgeist anwendet. — Man setzt das Eintragen des Phosphorchlorürs so lange fort, als noch eine Einwirkung zu bemerken ist, und läfst sodann die Flüssigkeit zur Verjagung der Salzsäure und des überschüssigen Holzgeists mehrere Stunden in gelinder Wärme stehen. Schliesslich erhält man einen fast farblosen Syrup,

welcher, wie die Analyse der Salze zeigte, (mono)methylphosphorige Säure $P\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{H}_2 \end{matrix} \text{O}_6$ ist.

Die methylphosphorige Säure, deren Entstehung nach der Gleichung



erfolgt, ist ein fadenziehender, sehr saurer Syrup, welcher nicht zum Krystallisiren zu bringen ist. Bei dem Versuche einer Concentration zersetzt er sich in Holzgeist und phosphorige Säure. Er ist leicht mit Wasser und Weingeist, schwierig aber mit Aether mischbar.

Die methylphosphorigsauren Salze stellte ich aus den entsprechenden kohlen-sauren Salzen dar, welche durch die freie Säure mit Leichtigkeit zersetzt werden. Sie dürfen nur in gelinder Wärme abgedampft werden, da sie sich sonst in Methylalkohol und sich abscheidendes phosphorigsaures Salz zersetzen; eine gleiche Zersetzung erfolgt schon bei gewöhnlicher Temperatur, wenn man eine wässrige Lösung einige Zeit stehen läßt. Beim Erhitzen der Salze erhält man Phosphorwasserstoff und brennbare Kohlenwasserstoffe, der Rückstand besteht aus Phosphorsäuresalz nebst etwas amorphem Phosphor. In bestimmten Formen konnte ich die Salze nicht erhalten; die Lösungen lassen beim Abdunsten amorphe Massen zurück, welche beim Ritzen mit einer scharfen Kante krystallinisches Gefüge annehmen. Die Salze sind hygroscopisch, lösen sich leicht in Wasser, weniger in Weingeist und gar nicht in Aether.

In Betreff der beim Eindampfen dieser und anderer leicht zersetzbarer Aethersäure-Salze oft statthabenden Zersetzung glaube ich bemerkt zu haben, daß dieselbe verhältnißmäßig rascher fortschreitet, sobald die Lösung einmal eine schwach

sauere Reaction angenommen hat. Es zeigt sich daher sehr zweckmäfsig, die Lösung unter Zusatz eines Ueberschusses des entsprechenden Carbonats einzudunsten, und so verhütete ich öfter die Zersetzung der Baryum- und Calciumsalze, indem ich ersteren ein Stück Witherit, letzteren ein Stück Marmor zusetzte. Bleibt die Lösung klar, so braucht man, sobald sie auf ein kleines Volum eingeengt ist, diese Stücke nur herauszunehmen und man hat nicht nöthig zu filtriren.

Zur Analyse der Salze wurde zuerst die Metallbase ausgefällt. Das Filtrat wurde abgedampft und der Rückstand zur Zerstörung der Aethersäure und zur Oxydation der phosphorigen Säure mit Salpetersäure und chlorsaurem Kali behandelt. Die Zersetzung der Aethersäure geht mit der gröfsten Leichtigkeit und schon in verdünnter Flüssigkeit von statten; zur Ueberführung der phosphorigen Säure in gewöhnliche Phosphorsäure mußte ich jedoch den Rückstand mit starker Salpetersäure und unter zeitweiligem Zusatz von etwas chlorsaurem Kali mehrere Stunden erwärmen. Analysen, bei welchen keine so energische Oxydation vorgenommen wurde, gaben bedeutend zu wenig Phosphorsäure.

Bei der Analyse des *Calciumsalzes* wurden folgende Zahlen erhalten :

- I. 1,202 Grm. gaben 0,452 kohlensauen Kalk = 0,181 Calcium.
- II. 1,058 Grm. gaben 0,395 kohlensauen Kalk = 0,158 Calcium und 0,876 pyrophosphorsaure Magnesia = 0,247 Phosphor.
- III. 0,616 Grm. bei 100° verloren bei 160° erhitzt 0,085 Grm. Wasser.

Hieraus ergibt sich folgende procentische Zusammensetzung :

			I	II.	III.
P	31,4	23,5	—	23,35	—
CH ₃ , H	16,0	12,0	—	—	—
Ca	20,0	15,0	15,06	14,93	—
6 O	48,0	36,0	—	—	—
2 aq.	18,0	13,5	—	—	13,8
	<u>133,4</u>	<u>100,0.</u>			

Das *Baryumsalz* ist wasserfrei. In Wasser und Wein-
geist ist es weniger löslich, als das Calciumsalz.

1,365 Grm. gaben 0,967 Grm. schwefelsauren Baryt
= 0,569 Baryum und 0,926 Grm. Magnesiumsalz = 0,261
Phosphor.

Diese Zahlen entsprechen folgendem Procentgehalte :

	berechnet		gefunden
P	31,4	19,1	19,12
CH ₃ , H	16,0	9,8	—
Ba	68,6	41,8	41,7
6 O	48,0	29,3	—
	<u>164,0</u>	<u>100,0.</u>	

Bei dem Baryumsalz versuchte ich durch Versetzung einer
concentrirten Lösung desselben mit concentrirtem Barytwasser
ein Salz zu erhalten, worin beide Wasserstoffäquivalente durch
Baryum vertreten wären; es ist mir dieß jedoch nicht ge-
lungen. Nach 24 Stunden hatte sich eine ziemliche Menge
Baryt abgeschieden und das Filtrat hinterließ das gewöhn-
liche Salz.

Das *Bleisalz* ist zuerst leicht zersetzbar; es wurde bei
sehr gelinder Temperatur abgedunstet, konnte jedoch ohne
theilweise Zersetzung nicht weiter entwässert werden. Die
zurückbleibende Masse schmilzt schon zwischen 55 und 60°;
zwischen 60 und 70° gab sie Wasser und brennbare Kohlen-
wasserstoffe aus; über 80° geht die Zersetzung unter Auf-
blähen sehr rasch vorwärts, ein Entweichen von Phosphor-

wasserstoff ist indessen selbst bei 110° nicht zu bemerken; es tritt erst in viel höherer Temperatur auf. Wegen des wechselnden Gehalts an Wasser mußte ich mich damit begnügen, das Verhältniß zwischen Phosphor und Blei zu bestimmen. Auf 0,466 Grm. Bleioxyd, entsprechend 0,432 Grm. Blei erhielt ich 0,459 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia, 0,129 Grm. Phosphor enthaltend. Das Verhältniß der Äquivalentgewichte von Blei = 104 zu Phosphor = 31,4 würde auf 0,432 Blei 0,1304 Phosphor verlangen. Ich bemerke, daß die angewendete Menge Substanz 1,180 Grm. betrug.

Eine Lösung des Kalksalzes giebt mit Quecksilbernitrat eine weiße Fällung. Die Chloride von Kupfer und Eisen bewirken keine Fällung. Auf Zusatz von Silbernitrat erhält man einen weißen Niederschlag, aus welchem sehr bald Silber reducirt wird.

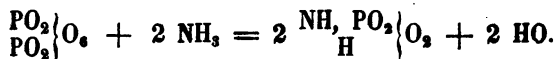
Zur Kenntniß der Phosphorsäure-Amide; von *Demselben*.

II.

Phosphaminsäure.

In einer früheren Abhandlung (diese Annalen CI, 299), welche die neutralen Amide der Phosphorsäure zum Gegenstand hatte, theilte ich mit, daß Ammoniakgas heftig auf Phosphorsäure-Anhydrid einwirke, und daß dabei ein Amid oder eine Aminsäure entstehe. Wie sich nun aus meinen Untersuchungen ergeben hat, ist die betreffende Verbindung eine der Grundform $\left. \begin{array}{c} \text{NH}_4 \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{O}_2$ entsprechende Aminsäure, in welcher das Radical Phosphoryl PO_2 die Stelle von 3 Äq.

Wasserstoff vertritt. Die Säure hat also die Formel $\text{NH, PO}_2 \left\{ \text{O}_2 \right.$ und ihre Entstehung erklärt sich einfach nach der Gleichung :



Was die Darstellung betrifft, so braucht man nur völlig trockenes Ammoniakgas über wasserfreie Phosphorsäure zu leiten. Die dabei eintretende Erhitzung ist sehr bedeutend. Man läßt im Gasstrom völlig erkalten und erhält so eine geschmolzene, durch amorphen Phosphor roth gefärbte Masse, welche aus Phosphaminsäure und phosphaminsaurem Ammoniak besteht. — Aus phosphorfreiem Anhydrid erhält man eine ganz weisse Masse.

Die freie Phosphaminsäure, die ich aus dem Kalksalz mittelst Schwefelsäure darstellte, ist eine halbfeste unkrystallinische Masse, die sich in Wasser und Alkohol leicht löst. Beim Erhitzen giebt sie Phosphorsäure und Ammoniak.

Die phosphaminsauren Salze stellte ich aus dem Ammoniak-salz durch doppelte Zersetzung dar. Die Salze der Alkalien sind löslich, eben so eine Reihe interessanter Salze, in welchen das basische Wasserstoffäquivalent durch ein metallhaltiges Ammonium vertreten ist. Die Metallsalze bilden krystallinisch-flockige unlösliche Niederschläge. Die Salze entwickeln beim Erhitzen für sich und noch leichter beim Schmelzen mit Kalihydrat Ammoniakgas und hinterlassen phosphorsaures Salz. — Während die in Wasser unlöslichen phosphorsauren Metallsalze sich beim geringsten Säurezusatz lösen, sind die phosphaminsauren Salze in mehr oder weniger saurer Flüssigkeit nur wenig löslich. Besonders auffallend verhält sich in dieser Beziehung das Eisensalz, welches selbst von ziemlich concentrirter Schwefelsäure wenig gelöst wird;

die anderen Salze werden schon durch einen verhältnißmäßig viel geringeren Säurezusatz zersetzt.

Die Phosphaminsäure ist nur durch mehrmaliges Eindampfen mit concentrirter Salpetersäure unter zeitweiligem Zusatz von chlorsaurem Kali in gewöhnliche Phosphorsäure überführbar und man hat bei der Analyse hierauf zu achten.

Ammoniumsalz. — Das rothe Rohproduct der Einwirkung des Ammoniakgases auf das Anhydrid wird in Wasser gelöst, die Lösung vollständig neutralisirt und filtrirt. Man thut gut, die Lösung zuerst so lange zu erwärmen, bis der fein vertheilte amorphe Phosphor sich zu dicken Flocken vereinigt hat, da er sonst die Poren des Filters verstopft und nur eine äußerst langsame Filtration zuläßt. Dieses Filtrat benutzte ich zur Darstellung der anderen Salze. Beim Eindampfen in gelinder Wärme bleibt das Ammoniumsalz als eine strahlig-krystallinische Masse zurück. Es ist kaum zu vermeiden, daß sich hierbei ein Theil des Salzes unter Bildung von Ammoniumphosphat zersetzt, und man erhält daher kein vollständig reines Salz.

Calciumsalz, NH_2CaPO_4 . — Es bildet einen weißen Niederschlag, welcher bei 110° getrocknet wasserfrei ist. Er ist unlöslich in Ammoniak.

0,569 Grm. gaben 0,286 kohlen sauren Kalk = 0,1144 Ca und 0,657 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia = 0,185 P.

	berechnet	gefunden
Calcium	20,3 pC.	20,1 pC.
Phosphor	32,0 „	32,5 „

Baryumsalz, NH_2BaPO_4 . — Es ist dem Calciumsalz in allen Verhältnissen gleich.

0,397 Grm. gaben 0,318 schwefelsauren Baryt = 0,187 Ba und 0,297 Magnesiumsalz = 0,084 P.

	berechnet	gefunden
Baryum	46,6 pC.	47,1 pC.
Phosphor	21,4 „	21,2 „

Strontian- und *Magnesiumsalz* sind ähnliche weisse, in Ammoniak unlösliche Niederschläge.

Eisensalz, $\text{NHFePO}_4 + 2 \text{ aq.}$ — Ein weisser voluminöser flockig-krySTALLINISCHER Niederschlag, der, wie bereits angegeben, aus stark mit Schwefelsäure angesäuert~~er~~er Flüssigkeit gefällt wird. In Ammoniak löst er sich vollständig auf.

- I. 0,473 Grm. gaben 0,153 Eisenoxyd = 0,107 Fe, 0,418 Magnesiumsalz = 0,118 P und 0,070 Wasser.
- II. 1,062 Grm. gaben 0,154 Wasser.
- III. 0,630 Grm. wasserfreie = 0,736 wasserhaltige Substanz gab 0,235 Grm. Eisenoxyd = 0,165 Eisen.
- IV. 0,301 Grm. wasserfreie = 0,351 wasserhaltige Substanz gab 0,114 Eisenoxyd = 0,079 Eisen.

Hieraus ergeben sich die folgenden Procentgehalte :

			I.	II.	III.	IV.
N	14	11,2	—	—	—	—
H	1	0,8	—	—	—	—
Fe	28	22,5	22,62	—	22,4	22,5
P	31,4	25,2	24,95	—	—	—
4 O	32	25,8	—	—	—	—
2 aq.	18	14,5	14,8	14,5	—	—
		<u>124,4</u>				
		100,0.				

Ferrammoniumsalz, $\text{NH}(\text{NH}_4\text{Fe})\text{PO}_4$. — Das Eisensalz löst sich in Ammoniak mit tief purpurrother Farbe; die Lösung bei gelinder Temperatur eingedunstet hinterlässt das Salz als eine amorphe rubinrothe Masse, die sich beim Trocknen in säulenförmigen Stückchen vom Gefässe ablöst. Die Lösung des Salzes ist neutral; mit Kali giebt sie erst beim Kochen einen Niederschlag von Eisenoxyd; Ferrocyankalium giebt keine Fällung; auf Zusatz eines Tropfens Säure färbt sich die Lösung tief blau, lässt aber erst beim Kochen Berlinerblau fallen. Das bei 80 bis 90° getrocknete Salz ist wasserfrei. — Ich bestimmte die Menge von Ferrammoniumsalz, die

aus einer gewogenen Menge des Eisensalzes erhalten wird, und bekam aus :

0,426 Grm. Eisensalz 0,423 Grm. Ferrammoniumsals.

0,579 " " 0,575 " "

	berechnet	gefunden
	99,19 pC.	99,29 u. 99,12 pC.

Ferner gaben 0,501 Grm. des Salzes 0,166 Grm. Eisen-oxyd, entsprechend 0,116 Grm. Eisen.

	berechnet	gefunden
Eisen	22,7 pC.	23,1 pC.

Kobaltsalz. — Ein schön rosenrother Niederschlag, der sich mit gleicher Farbe in Ammoniak löst. Beim Schmelzen mit Kalihydrat erhält man eine tiefblaue Schmelze, welche erst beim Uebergießen mit Wasser Kobaltoxydhydrat ausscheidet. Eine gleiche blaue Farbe nimmt das Salz beim Uebergießen mit Kalilauge an; erst beim Kochen erscheint die Farbe des Oxydhydrats.

Nickelsalz, $\text{NH}_2\text{NiPO}_4 + 2 \text{aq}$. — Grünlich-weißer Niederschlag, der sich in Ammoniak mit lasurblauer Farbe löst; beim Erwärmen färbt sich die Lösung nach kurzer Zeit grün und hinterläßt beim Eindampfen ein amorphes blattgrünes Salz, wahrscheinlich $\text{NH}(\text{NH}_2\text{Ni})\text{PO}_4$.

0,625 Grm. Nickelsalz gaben 0,618 Grm. = 98,9 pC. dieses grünen Salzes. Die Berechnung verlangt 99,2 pC.

0,536 Grm. Nickelsalz gab 0,159 Nickeloxydul = 0,126 Ni und 0,468 Magnesiumsals = 0,132 P.

	berechnet	gefunden
Nickel	23,5	23,5
Phosphor	24,9	24,6.

Die Lösung des phosphaminsauren Ammoniums giebt ferner mit Kupfersalzen hellblaue, mit Chromsalzen schmutzig-grüne, mit Quecksilber-, Silber-, Zink-, Blei- und Mangansalzen weisse voluminöse Niederschläge, welche, mit Aus-

nahme des Blei- und Mangansalzes, in Ammoniak löslich sind und wahrscheinlich dem Ferrammoniumsals analoge Verbindungen bilden.

Wird ein mit Ammoniakgas möglichst vollständig gesättigtes Phosphorsäureanhydrid in einem Strome trockenen Ammoniakgases erhitzt, so tritt bald Zersetzung unter Aufschäumen ein. Lässt man diese Zersetzung einige Zeit fortgehen und behandelt dann die erkaltete Masse mit Wasser, so löst dieses die gebildete glasige Phosphorsäure und es bleibt eine geringe Menge eines gelbrothen Rückstands, der mit Kalihydrat geschmolzen Ammoniak entwickelt und sich ganz wie Phospham (der s. g. Phosphorstickstoff) verhält. Seine Entstehung würde sich aus der Gleichung $\text{NH}(\text{NH}_4)\text{PO}_4 = \text{N}_2\text{PH} + 4 \text{HO}$ erklären, und es wäre diese Verbindung, deren Stelle im Systeme bisher noch zweifelhaft war, als das Nitril der Phosphaminsäure zu betrachten; er stünde zu dieser in demselben Verhältniss wie etwa das Acetonitril zur Essigsäure. Aus dem Ammoniumsals durch Elimination von 2 HO Biphosphamid $\text{N}_2 \left\{ \begin{array}{l} \text{PO}_2 \\ \text{H}_3 \end{array} \right.$ darzustellen, zu welchem Zwecke ich letztgenannten Versuch eigentlich anstellte, ist mir nicht gelungen.

Im LXXVI. Band, S. 74 und LXXVII, S. 314 dieser Annalen beschreibt Gladstone als Zersetzungsproduct des Chlorphosphorstickstoffs eine Deutophosphorstickstoffsäure und eine aus dieser entstehende Phosphorstickstoffsäure; ersterer legt er die Formel $3 \text{HO}, \text{P}_3\text{N}_2\text{O}_8, 5 \text{HO}$ und letzterer die Formel $3 \text{HO}, \text{P}_2\text{NO}_5, 5 \text{HO}$ bei. In ihren Compt. rend. des trav. de Chimie besprechen Laurent (1850, p. 387) und Gerhardt (1851, p. 30) die Gladstone'schen Säuren; sie machen auf die Unwahrscheinlichkeit obiger Formeln aufmerksam und schlagen für die Deutophosphorstickstoffsäure die Formel

$\text{NH}_2, \text{PO}_4 \left\{ \begin{array}{l} \text{O}_2 \\ \text{H} \end{array} \right.$ vor, wonach man sie als die Aminsäure der Metaphosphorsäure $\text{PO}_4 \left\{ \begin{array}{l} \text{O}_2 \\ \text{H} \end{array} \right.$ zu betrachten hätte. Diese Formel kann indessen keinesfalls angenommen werden. Gerhardt selbst lehrt, dass einbasische Säuren keine Aminsäuren bilden können, und es geht schon aus der Formel für die Basicität gepaarter Verbindungen hervor, dass bei Vereinigung einer Säure von der Basicität 1 mit Ammoniak (Basicität = 0) nur ein neutrales Amid entstehen kann.

Die Analysen des deutophosphorstickstoffsauren Baryts, die Gladstone mittheilt, stimmen unter sich zu wenig überein, als dass sie eine Vergleichung gestatten könnten.

Der Barytgehalt schwankt zwischen 45 und 55 pC., der Phosphorgehalt zwischen 10,8 und 22,4 pC. — Nehmen wir jedoch ein Mittel aus den am besten übereinstimmenden Analysen, so erhalten wir Zahlen, die mit den Procentgehalten des phosphaminsauren Baryts ziemlich gut stimmen :

	Gladstone's Salz		Phosphamins. Salz	
Baryt	52,3	Mittel aus 5 Analysen		52,3
Phosphor	19,6	" " 3 "		21,4
Stickstoff	5,2	" " 2 "		9,5
Wasserstoff	0,8	" " 3 "		0,7.

Die Uebereinstimmung ist ungenügend, beim Phosphor und beim Stickstoff fehlt sie ganz. Gladstone sagt indessen selbst (a. a. O. LXXVII, 318) : „in Bezug auf den Gehalt an Phosphor und Stickstoff konnte ich mich nie überzeugt halten, dass der ganze Betrag desselben gefunden wurde.“ Ich habe bereits oben darauf aufmerksam gemacht, wie schwierig es hält, den Phosphor vollständig zu oxydiren. Bei der Bestimmung des Stickstoffs erhielt auch ich nur ungenügende Resultate; eine Verbrennung mit Natronkalk gab bedeutend zu wenig, vielleicht weil der aus dem wasserfreien

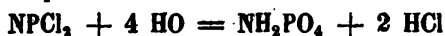
Salze wegen Mangel an Wasserstoff in der Verbindung freierwerdende Stickstoff nur zum Theil in Ammoniak umgewandelt wird. Schmelzen mit Kalihydrat auf die bei den Phosphamiden beschriebene Weise, welche mir bei diesen wegen der schwierigen Zersetzbarkeit gute Dienste leistete, liefs bei der leichter zersetzbaren Phosphaminsäure eine so rasche Ammoniakentwicklung eintreten, dafs auch diese Methode einige Procente zu wenig lieferte.

Gladstone bestimmte ferner den Silberoxydgehalt bei einem Silbersalze seiner Säure; er fand 53,2 pC, und konnte dies mit dem Barytgehalt seines Barytsalzes nicht in Einklang bringen. — Phosphamipsaures Silber $\text{NHAgPO}_4 + 2 \text{aq}$ würde 56,5 pC. Silberoxyd verlangen.

Wenn nun schon aus den angegebenen Zahlen eine Identität der Deutophosphorstickstoffsäure und der Phosphaminsäure hervorzugehen scheint, so wird dieselbe noch augenscheinlicher, wenn wir die Bildung der Gladstone'schen Säure aus dem Chlorphosphorstickstoff und einige in dieser Beziehung von Gladstone ausgeführte Bestimmungen in Betracht ziehen. Vorher bedarf es jedoch einiger Worte über den Chlorphosphorstickstoff.

Die ersten Analysen dieser von Wöhler und Liebig durch Einwirkung des Ammoniaks auf Phosphorsuperchlorid dargestellten Verbindung ergaben Zahlen, aus welchen diese Forscher die Formel $\text{N}_2\text{P}_2\text{Cl}_5$ berechneten. Gladstone bestätigt diese Formel, obwohl seine Phosphorbestimmung (Wöhler und Liebig hatten diesen nicht bestimmt) hiermit nicht in Einklang steht. Laurent machte zuerst darauf aufmerksam, wie wenig diese Formel mit der Bildungsweise in Uebereinstimmung zu bringen sei und glaubte nach der Gleichung: $\text{PCl}_5 + \text{NH}_3 = 3 \text{HCl} + \text{NPCl}_2$, letztere Formel für den Chlorphosphorstickstoff aufstellen zu müssen, welche auch zu den Resultaten der Analyse ziemlich gut paßt.

Mit Zugrundelegung dieser Formel würde sich die Bildung von Phosphaminsäure einfach nach der Gleichung :



erklären. Zersetzen wir den Chlorphosphorstickstoff durch wässriges Ammoniak, so würden wir nach der Gleichung :



Salmiak und phosphaminsaures Ammoniak erhalten.

Gladstone hat diese Zersetzung des Chlorphosphorstickstoffs dreimal unter gleichzeitiger Bestimmung der Gewichtsverhältnisse vorgenommen. Er erhielt aus :

I.	0,2135 Grm. Substanz	0,3870 Ammoniaksalze	= 181 pC.
II.	0,2553 „ „	0,4690 „ „	= 183 „
III.	0,7035 „ „	1,2505 „ „	= 177 „
		also im Mittel	180 pC.

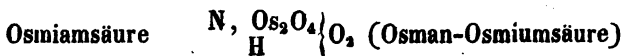
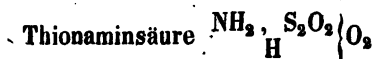
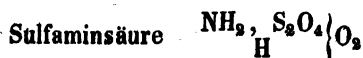
Nach obiger Formel müßten 175 pC. wasserfreie Ammoniaks erhalten werden und es scheint, daß deren Mehrbetrag bei den Gladstone'schen Bestimmungen eine nicht vollständige Austrocknung — das Trocknen geschah im Wasserbade — zu Grunde liegt.

Aus den hier gemachten Angaben scheint hervorzugehen, daß die durch Zersetzung des Chlorphosphorstickstoffs in erster Instanz entstehende Säure, Phosphaminsäure ist; hierbei ist indessen zu beachten, daß Gladstone die Deutophosphorstickstoffsäure krystallinisch erhielt, während sich bei der von mir dargestellten Säure nichts von Krystallisation bemerken liefs.

Anilin wirkt auf wasserfreie Phosphorsäure ebenfalls sehr heftig ein. Das Product der Einwirkung dürfte wahrscheinlich Phenylphosphaminsäure $\text{N, C}_6\text{H}_5, \text{PO}_2 \left\{ \begin{array}{l} \text{O}_2 \\ \text{H} \end{array} \right.$ (Phosphanilsäure) enthalten.

Durch secundäre Zersetzung des Chlorphosphorstickstoffs erhielt Gladstone seine Phosphorstickstoffsäure, eine, wie es scheint, dreibasische Aminsäure. Laurent und Gerhardt halten sie für eine Aminsäure der vierbasischen Pyrophosphorsäure und geben ihr die Formel $N, \begin{matrix} P_2O_6 \\ H_3 \end{matrix} \left\} O_4 + 2 \text{ aq.}$, welche indessen eben so zurückzuweisen ist, wie die für die andere Säure aufgestellte. Wenn wir auch nach neueren Untersuchungen die Pyrophosphorsäure als eine vierbasische Säure $\begin{matrix} P_2O_6 \\ H_4 \end{matrix} \left\} O_8$ zu betrachten hätten, so würde die dreibasische Aminsäure, die ihr zukäme, doch nicht die obige Formel besitzen können. Eine solche müßte von der Grundform $\begin{matrix} N_3H_{12} \\ H_3 \end{matrix} \left\} O_6$ abgeleitet und ihr die Formel $N_3H_9, \begin{matrix} P_2O_6 \\ H_3 \end{matrix} \left\} O_6$ zuertheilt werden. Hiermit stimmen die von Gladstone bei der Analyse der Salze gefundenen Procentgehalte, mit Ausnahme des Stickstoffs, allerdings ziemlich nahe überein.

Von sauren Amiden anorganischer Säuren sind uns bis jetzt die :



also im Ganzen vier Aminsäuren bekannt.

Notiz über idiochemische Induction ; von *Adolf Baeyer*.

Bunsen und Roscoe theilen in der dritten Abtheilung ihrer photochemischen Untersuchungen eine Reihe von Versuchen mit, die den Zweck haben, nachzuweisen, daß die photochemische Induction nicht in einer Eigenthümlichkeit des Lichtes, sondern in der Natur der chemischen Verwandtschaftskräfte selbst begründet ist. Sie bedienten sich hierzu einer wässerigen Lösung von Brom und Weinsäure, deren Gehalt an freiem Brom von Zeit zu Zeit durch Titration untersucht wurde.

Das Verhalten dieser Substanzen zeigte auch wirklich einige Aehnlichkeit mit dem des Chlorknallgases im Lichte; die Wirkung begann unmerklich, steigerte sich bis zu einem Maximum und nahm dann bis zum Verschwinden des Broms allmählig ab.

Ich habe nun auf Veranlassung des Hrn. Prof. Bunsen in dessen Laboratorium eine Reihe von Versuchen angestellt, um diese Erscheinung weiter zu verfolgen und wo möglich eine Basis für genauere Untersuchungen zu gewinnen. Es ist nämlich aus dem Verhalten des Chlorknallgases bekannt, daß die Anwesenheit einer jeden fremden Substanz auch in sehr geringer Menge einen beträchtlichen Einfluß auf die Salzsäurebildung ausübt, und man mußte daher auch in diesem Falle annehmen, daß die Bildung der Bromwasserstoffsäure und des Zersetzungsproductes der Weinsäure den regelmässigen Gang des Processes beeinträchtigen würde. Leider ist es unmöglich gewesen, eine Substanz zu finden, deren Oxydationsproducte sich auf irgend eine Weise von selbst aus der Flüssigkeit ausscheiden, und die man an Stelle der Weinsäure hätte benutzen können, da leicht zersetzbare

Verbindungen, wie Oxalsäure und Ameisensäure, zu schnell wirken und dann auch das Titriren mit Jod und schwefliger Säure unmöglich machen. Am geeignetsten schien noch der Milchzucker, der zwar denselben Uebelstand wie die Weinsäure hervorrufft, aber gerade mit einer für die Anstellung der Versuche passenden Geschwindigkeit zersetzt wird.

Gegen alles Erwarten zeigte aber eine Lösung von Brom und Milchzucker keine Spur von Induction, sondern veränderte sich gerade in der ersten Zeit am allerschnellsten und die Wirkung nahm erst nach einem in der Regel zwei Stunden dauernden verstärkten Zustande den langsam abnehmenden Verlauf, der bei der Weinsäure nach der Erreichung des Maximums eingetreten war. Um zu sehen, ob diese Eigenthümlichkeit vielleicht von dem katalytischen Einflusse der sich bildenden Substanzen herrührte, wurde der Versuch in der Weise abgeändert, dafs gleich von vornherein eine bedeutende Menge von Bromwasserstoffsäure und dem umgewandelten Milchzucker zugegen war, und man also wenigstens annähernd die Contactwirkung derselben während der Dauer der Beobachtungen als constant annehmen durfte. Und in der That gelang es, auf diese Weise eine Induction hervorzurufen, die fast noch deutlicher als bei der Weinsäure ausgeprägt war und etwa eben so lange dauerte, wie die verstärkte Wirkung im vorigen Falle. In der folgenden Tabelle sind zwei solche Versuchsreihen mitgetheilt. Die erste bezieht sich auf eine Anfangs unveränderte Lösung von Brom und Milchzucker, die zweite auf eine Flüssigkeit, die von vornherein mit den Zersetzungsproducten vermischt war. Die Zahlen der ersten Columnne bedeuten die beobachteten Burettengrade, die dem in einer Maßflasche enthaltenen freien Brom entsprechen, daneben stehen die für Zwischenräume von einer halben Stunde berechneten Differenzen :

I.		II.	
B	Δ	B	Δ
34,2	3,7	35,6	0,0
30,5	3,0	35,6	0,0
27,5	1,5	35,3	0,3
	1,5	35,0	0,3
	1,5	34,6	0,4
	1,5		0,4
21,4	0,9	33,8	0,8
	0,9		0,8
19,6	0,6		0,8
	0,6		0,8
	0,6		0,8
	0,6		0,8
	0,6		0,8
17,1		29,0.	

Ich halte es für überflüssig, eine größere Reihe von Versuchen mitzuthellen, die ich in der Absicht angestellt habe, eine Gesetzmäßigkeit in dem weiteren Verlaufe aufzufinden, da sie nur zu negativen Resultaten geführt hat. Man muß dabei berücksichtigen, wie complicirt die Umstände in dem vorliegenden Falle sind, und wie schwierig es ist, der Bedingung zu genügen, daß alle störend einwirkenden Kräfte unverändert bleiben. Am meisten diesem Zwecke entsprechend erscheint eine solche Anordnung des Versuches, daß die Menge des unzersetzten und zersetzten Milchzuckers und der Bromwasserstoffsäure im Verhältniß zum freien Brom so groß ist, daß dieses allein als veränderlich gedacht zu werden braucht. Auf diese Weise angestellte Beobachtungen ergaben, daß die Procente des in einem Zeitintervall verschwundenen Broms in einem ziemlich einfachen Verhältnisse abnahmen, d. h., daß die Wirkung, die ein gleiches Gewicht Brom ausübt, mit

der Concentration desselben geringer wird. Wären wirklich die eben angeführten Bedingungen vollkommen erfüllt gewesen, so würde hieraus folgen, daß die Wirkung, die ein Molekül Brom auf den Wasserstoff des Milchzuckers ausübt, durch den Einfluß der andern in der Nähe befindlichen Bromtheile verstärkt wird; indessen sind nicht genug Versuche in dieser Art angestellt, als daß dies mit voller Sicherheit ausgesprochen werden könnte. Jedenfalls ergibt sich aber hieraus und aus dem früher Mitgetheilten, daß bei Versuchen dieser Art das Hauptgewicht auf die Constanz in der Menge der katalytisch wirkenden Substanzen gelegt werden muß.

Ueber das Methylchlorür; von *Demselben*.

Die Untersuchung gleich zusammengesetzter Körper bietet große Schwierigkeiten dar, wenn nicht Verschiedenheiten in dem physikalischen Verhalten einen Anhaltspunkt zu ihrer Unterscheidung gewähren können. Bei festen und flüssigen Verbindungen als Gemengen giebt z. B. ein Unterschied in der Krystallform und im Siedepunkte in der Regel Aufschluß hierüber, aber bei Gasen fehlte es bis vor Kurzem fast an jedem Mittel, eine solche Frage zu beantworten. So hat man lange gestritten und entbehrt selbst noch heute jeden positiven Beweises, ob das bei der Zersetzung des Cyanmethyls durch Kalium entstehende Gas wirklich freies Methyl ist, oder Aethylwasserstoff, und selbst von einer so gewöhnlichen Substanz wie das Grubengas konnte erst Bunsen mittelst der absorptiometrischen Methode nachweisen, daß das aus

essigsäurem Kali durch Erhitzen dargestellte mit dem in der Natur vorkommenden identisch ist. Auch über die auf verschiedene Weise entstehenden Gase von der Zusammensetzung C_2H_3Cl ist man bisher nicht einig gewesen, ob sie eine verschiedene Constitution besäßen, oder nicht, und es lagen zur Entscheidung nur einige rohe Angaben über Löslichkeit derselben in Wasser und Alkohol vor. Es wurde daher versucht, durch die genaue Bestimmung der Absorptionsefficienten diese Sache zu erledigen, da sie auch vom theoretischen Standpunkte einig Interesse zu haben scheint. Man hatte dies schon früher durch Behandlung mit Chlor zu bewerkstelligen gesucht, aber wie überhaupt ein solches Verfahren höchstens die Verschiedenheit, nie aber die Identität zweier Substanzen beweisen kann, so hatte man auch in diesem Falle aus allen Gasen dasselbe Product, Chloroform, erhalten.

Es giebt bis jetzt drei verschiedene Wege, sich ein Gas von der Zusammensetzung C_2H_3Cl zu verschaffen. Außer der gewöhnlichen Methode aus Holzgeist, Kochsalz und Schwefelsäure hat es Bunsen noch durch Erhitzen von salzsauer Kakodylsäure, und Kolbe und Varrentrapp durch Einwirkung gleicher Volumina Chlor und Grubengas im zerstreuten Lichte erhalten. Ueber die Constitution des auf die erste Weise bereiteten Gases ist man nie zweifelhaft gewesen, und es kann auch der Natur seiner Entstehung nach nichts anderes sein, als Methylchlorür. Das aus Kakodylsäure bereitete hat nach Bunsen dieselben physikalischen Eigenschaften, aber Gerhardt bezweifelte, gestützt auf die Analogie mit den entsprechenden Bromverbindungen, die Identität derselben und hielt das letztere für ein Sumpfgas, in dem im Radical Methyl ein At. Wasserstoff durch Chlor vertreten wäre. Es müßte dann aber dieses Gas identisch mit dem

Kolbe'schen sein, das sich durch seine weit geringere Löslichkeit in Wasser und Alkohol unterscheidet.

Die Bestimmung des Absorptionscoefficienten konnte nun am genauesten bei dem Gase aus salzsaurer Kakodylsäure ausgeführt werden, da dieses am leichtesten rein erhalten werden kann. Sie ergab für Wasser :

bei 7° 5,304

14° 4,172

20° 3,462

25° 3,034.

Unter $+ 6^{\circ}$ bildet das Gas mit dem Wasser ein festes, farbloses Hydrat, das im Verhalten einige Aehnlichkeit mit dem Chlorhydrate zeigt. Es scheidet sich wie dieses beim Einleiten des Gases in erkaltetes Wasser in amorphen Häutchen ab, kann aber auch durch langsames Abkühlen in großen schönen Krystallen erhalten werden, die rhombische Prismen zu sein scheinen. Das Product aus Holzgeist bildet ebenfalls dieses Hydrat, und man kann sich aus diesem mit Leichtigkeit ein völlig reines Gas verschaffen, während es sonst immer noch mit mehr oder weniger Methyloxyd verunreinigt bleibt. Auf diese Weise dargestelltes Methylchlorür ergab dann auch, wie vorauszusehen, denselben Absorptionscoefficienten.

Bei dem Substitutionsproducte des Grubengases führte dagegen die absorptiometrische Untersuchung nicht zu ganz übereinstimmenden Resultaten, was wohl hauptsächlich an einem geringen Wasserstoffgehalte desselben lag. Der Absorptionscoefficient schwankte nämlich bei 14° zwischen 0,07 und 0,09 und ist also im Mittel = 0,08. Indessen lassen diese Zahlen dennoch nicht den geringsten Zweifel über die Verschiedenheit dieses Gases von den beiden andern übrig, da der Coefficient desselben ungefähr 50mal kleiner ist. Da es außerdem mit Wasser kein Hydrat bildet, so kann mit Sicherheit ausgesprochen werden, daß die aus Holzgeist und Kakodyl-

säure bereiteten Gase identisch, aber verschieden von dem Substitutionsproducte des Grubengases sind.

Dieses Resultat gewinnt dadurch an Interesse, dafs, wie schon oben bemerkt, die aus Holzgeist und Kakodylsäure dargestellten Brommethyle nicht identisch sind. Denn während das von Pierre durch Einwirkung von Bromphosphor auf Holzgeist erhaltene Methylbromür bei $+ 13^{\circ}$ siedet, so verdichtet sich der von Bunsen durch Erhitzen von bromwasserstoffsaurer Kakodylsäure dargestellte Körper erst bei $- 17^{\circ}$. Ein so verschiedenes Verhalten der entsprechenden Chlor- und Bromverbindungen wäre sehr merkwürdig und verdiente wohl eine genauere Untersuchung.

Ueber einige Zersetzungsproducte des fettsauren Kalks;

von Dr. T. Petersen.

Boussingault*) und Tilley**) haben bei der trockenen Destillation des korksauren Kalks neben einigen nicht näher untersuchten Producten einen acetonartigen Körper, das Suberon, und ein aromatisches Oel, welches sie für Benzol hielten, erhalten. Da von den Destillationsproducten des fettsauren Kalkes nur wenig bekannt ist, und die von Chiozza***) mitgetheilten Beobachtungen Calvi's über das Auftreten von Aldehyden, insbesondere des Propylaldehyds, beachtungswerth

*) Ann. chim. phys. XIX, 307.

**) Boussingault u. Tilley, Ann. chim. phys. XXXIX, 167.

***) Diese Annalen XCI, 110.

erscheinen, so habe ich eine bei der Darstellung des Caprylaldehyds erhaltene grössere Menge von Fettsäure auf Veranlassung des Herrn Dr. Göfsmann dazu benutzt, einige Untersuchungen über die Destillationsproducte des Kalksalzes dieser Säure anzustellen. Ich habe den Propylaldehyd und das Oenanthol, kleine Mengen von Benzol und einen festen Kohlenwasserstoff, welchen ich *Sebacin* zu nennen vorschlage, unter den Zersetzungsproducten gefunden. Nimmt man diejenigen des korksauren Kalkes hinzu, so dürfte gewissermassen ein Zusammenhang der beiden Säuren und in weiterer Ausdehnung der Gruppe $C^nH^{2n-2}O^2$ mit den fetten Säuren und den Benzoylkörpern gegeben sein.

Die Fettsäure wurde aus dem Ricinusöl dargestellt. Dasselbe wurde mit starker Natronlauge der Destillation unterworfen, bei welcher Operation der Caprylaldehyd, wie Limpricht gezeigt hat, übergeht, während der Rückstand das fettsaure Alkali enthält. Es wurde mit Wasser ausgekocht, colirt, sodann mit Salzsäure zuerst die unreinen fetten Substanzen und darauf durch einen Ueberschufs der Säure die Fettsäure gefällt, welche durch Thierkohle und Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt wurde. Ich bereitete das Kalksalz sowohl durch Kochen der gereinigten Säure mit Kalkmilch und Eindampfen, als auch durch Fällung der Lösung des fettsauren Alkali's mit Chlorcalcium. Die mit überschüssigem Kalk gemengte Masse wurde bei verschieden hoher Temperatur der Destillation unterworfen, die erhaltenen Producte zeigten jedoch dieselben Eigenschaften.

Das übergegangene Oel wurde von dem zu gleicher Zeit auftretenden festen fettartigen Körper getrennt, um jede Spur etwa verflüchtigter Fettsäure zurückzuhalten, über Kalk rectificirt und über Chlorcalcium getrocknet, endlich wurden einzelne Portionen bei bestimmtem Kochpunkt aufgefangen. Das Sieden begann bei 80° und stieg rasch auf 160 bis 170° .

Der grössere Theil des Oeles ging zwischen 180 bis 280° über, ohne indessen einen bestimmten Siedepunkt zu haben. Der flüchtigere Theil besafs einen angenehmen aromatischen und ätherischen Geruch und zeigte durch die Reactionen die Gegenwart von Aldehyden an. Als ich die Rectification wiederholte, gab die zwischen 90 und 100° siedende Flüssigkeit den Geruch des Propylaldehyds, die zwischen 150 bis 160° den des Önanthols zu erkennen. Beide scheinen im Wesentlichen den sauerstoffhaltigen Theil der Destillationsproducte auszumachen. Uebrigens muß ich bemerken, daß der von mir gefundene Sauerstoffgehalt weit geringer ist, als der von Herrn Calvi angegebene; denn während er in den bei 85°, 90°, 156 bis 160° und 190 bis 200° siedenden Portionen 27,9, 33,1, 16,0 und 14,6 pC. Sauerstoff fand, habe ich in zwei Portionen, der propylaldehydhaltigen von 90 bis 100° und der önantholreichen von 160° Siedepunkt folgendes Verhältniß gefunden :

I. 0,176 Grm. gaben 0,532 Grm. C und 0,224 Grm. H.

II. 0,241 Grm. gaben 0,7295 Grm. C und 0,291 Grm. H.

In 100 :

	L	II.
C	82,45	82,58
H	14,15	13,40
O	3,40	4,02
	<hr/>	<hr/>
	100,00	100,00.

Salpetersäure im rauchenden Zustande wirkt schon in der Kälte, sehr energisch bei gelinder Erwärmung auf das Oel ein. Indem ich den flüchtigsten Theil des Destillationsproductes auf diese Weise behandelte, sodann Wasser hinzufügte und mit Alkali versetzte, schied sich eine dicke schwere Flüssigkeit ab, welche Geruch nach bitteren Mandeln und Pfeffermünz zu erkennen gab. Die Reaction mit Chlorkalk schien die Gegenwart des Benzols außer Zweifel zu setzen.

Im Uebrigen erlaubte Mangel an Material nicht, die flüchtigen Kohlenwasserstoffe weiter zu untersuchen.

Zur Oxydation der Aldehyde bediente ich mich einer schwächeren Salpetersäure, erwärmte so gelinde wie möglich, neutralisirte mit Alkali und fügte nach Entfernung des rückständigen Oeles zur klaren wässerigen Lösung salpetersaures Silberoxyd. In beiden Fällen erhielt ich einen flockigen weissen Niederschlag. Der eine war in heissem Wasser löslich und schied beim Kochen viel Silber ab, wie Gottlieb für das propionsaure Silberoxyd als characteristisch anführt. Die Lösung lieferte beim Erkalten kleine glänzende Blättchen eines Silbersalzes, welches den Silbergehalt des propionsauren Silberoxyds zeigte. Das andere Silbersalz war in Wasser unlöslich und schied beim Kochen mit Wasser nur wenig Silber ab. Es hatte die Zusammensetzung des önanthylsauren Silberoxyds.

Beide Salze ergaben in der Analyse :

I. 0,1785 Grm. gaben 0,1080 Grm. Ag, oder 60,5 pC.

Das propionsaure Silberoxyd enthält 59,69 pC.

II. 0,235 Grm. gaben 0,1076 Grm. Ag, oder 45,78 pC.

Das önanthylsaure Silberoxyd erfordert 45,59 pC.

Sebacin. — Der bereits erwähnte feste Körper, welcher gegen Ende der Destillation überging und sich an die Wände der Vorlage und des Retortenbalses ansetzte, ist ein Kohlenwasserstoff, welchen ich als Sebacin bezeichnet habe. Läßt man die übrigen Destillationsproducte einige Zeit stehen, so setzen sie eine beträchtliche Menge dieses Körpers ab, welcher in den fetten Oelen löslich ist. Eben so wird er von Alkohol und Aether leicht aufgenommen, ist aber in Wasser unlöslich. Concentrirte Schwefelsäure und Salpetersäure greifen ihn wenig an, ebensowenig Aetzkali. Mit Schwefelsäure bildet er eine rothe Flüssigkeit, auf Zusatz von Wasser erfolgt jedoch die vollständige Abscheidung wieder,

auf welche Weise eine zweckmäßige Reinigung stattfinden kann.

Das Sebacin ist ohne Geruch und Geschmack, leichter wie Wasser, schmilzt bei 55° und verflüchtigt sich bei mehr als 300°.

Die Analyse ergab :

0,1172 Grm., über \bar{S} getrocknet, gaben 0,3725 Grm. C und 0,1402 Grm. H, oder 0,1016 Grm. C und 0,01557 Grm. H = 0,11717 Grm. Kohlenwasserstoff.

In 100 :

C	86,70
H	13,28
	99,98.

Aus diesen Zahlen berechnet sich am natürlichsten die Zusammensetzung $C_{20}H_{18}$, welche 86,9 pC. Kohlenstoff und 13,1 pC. Wasserstoff erfordert.

Ich bemerke schliesslich noch, dafs die zur Analyse verwandte Substanz durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt war. Sie schied sich hierbei in kleinen, fast ungefärbten Blättchen aus, welche ihrer wachsartigen Beschaffenheit wegen zusammenballten und eine verfilzte Masse darstellten, ganz ähnlich, wie es Zwenger*) bei den von ihm aus dem Cholesterin dargestellten Kohlenwasserstoffen beschreibt.

*) Diese Annalen LXVI, 5 u. LXIX, 347.

Ueber den Kupferglimmer von Altenau;
von G. Ramdohr.

Der Kupferglimmer, welcher bei den metallurgischen Processen auf dem Harze (Königreich Hannover) entsteht, ist schon öfters Gegenstand analytischer Untersuchungen gewesen. Die darüber publicirten Analysen beziehen sich vorzugsweise auf die Producte der Lautenthaler-, Ocker- und Andreasberger Hütte. Sie haben das Resultat geliefert, daß der Kupferglimmer im Wesentlichen aus SbO_3 , CuO und NiO besteht. In „Kerl's *Oberharzer Hüttenprocesse*“ findet sich eine Angabe von Riyot über den Kupferglimmer von der Altenauer Hütte, nach welcher eine auffallende Verschiedenheit in der Zusammensetzung dieses Kupferglimmers im Vergleich zu der der übrigen stattfindet. Während frühere Analysen von Borchers *), Rammelsberg **) und Pfannkuch ***), wenn auch im Procentgehalt an CuO , NiO und SbO_3 verschiedene Resultate mit der ersten, über diesen Gegenstand bekannt gewordenen Arbeit von Stromeyer lieferten, so waren bis dahin doch sämmtliche Analysen darin übereinstimmend, daß sich in dem Körper ein Sauerstoffgehalt unzweifelhaft herausgestellt hatte. Borchers und Rammelsberg kamen zu dem übereinstimmenden Resultat, daß der Kupferglimmer eine bestimmte Verbindung sei der allgemeinen Formel $(\text{RO})_{1,3}\text{SbO}_3$, worin R Kupfer und

*) Pogg. Ann. XLI. Kupferglimmer von Ocker : CuO 44,28, NiO 30,61, SbO_3 25,11 pC.

**) Ebendas. Bd. LXXIX. Kupferglimmer von Andreasberg : CuO 43,38, NiO 29,23, SbO_3 26,57 pC.

***) Kerl's *Oberharzer Hüttenprocesse*. Kupferglimmer von Lautenthal : CuO 46,32, NiO 28,26, SbO_3 24,53, PbO 1,69 pC.

Nickel bedeutet, entsprechend. Rivot *) fand im Gegensatz hierzu, daß der Kupferglimmer von der Altenauer Hütte frei von Sauerstoff und daher als eine Legirung zu betrachten sei.

Im Anfang dieses Jahres hatte ich Gelegenheit, der Fabrication des Kupferglimmers auf der Altenauer Hütte beizuwohnen, und erhielt durch Vermittelung des Herrn Einfahrer Osann eine hinreichende Menge eines sehr glimmerreichen Kupfers, welches ich an Ort und Stelle auswählte, um eine chemische Untersuchung damit anzustellen.

Die Abscheidung des im Kupfer enthaltenen Kupferglimmers geschah durch mäsig verdünnte Salpetersäure, welche das Kupfer auflöst, den Glimmer nicht verändert. Der so abgeschiedene Glimmer wurde zur Entfernung anhängenden SbO_3 , aus dem Cu herrührend, mit einer Mischung von \bar{T} und verdünnter HCl behandelt. Der Glimmer blieb hierbei rein zurück und zeigte die bekannten glänzenden, grünlich-goldgelben, metallischen, durchscheinenden, sechseckigen Blättchen. Das spec. Gewicht derselben fand ich = 5,804.

Um diese Blättchen in Lösung zu bringen, glühten Borchers und Rammelsberg dieselben in Wasserstoffgas und behandelten die zurückbleibende, röthlich-graue Metalllegirung in Königswasser, worin sie sich leicht auflöste. Stromeyer löste dieselben direct durch anhaltendes Kochen mit sehr concentrirter HCl. Ich wandte das saure schwefelsaure Kali als Lösungsmittel des Kupferglimmers an und verfuhr dabei folgendermaßen. In einem geräumigen Platintiegel schmolz ich eine angemessene Menge KaO , $2 SO_3$ über der Berzelius'schen Lampe und trug dann allmählig den trockenen und gepulverten Kupferglimmer hinein, mit

*) Kerl's Oberharzer Hüttenprocess. Kupferglimmer von Altenau :
Cu 94,5, Pb 1,6, Fe 0,4, Zn 0,8, Ni 0,6, Sb und As 1,9 pC.

der Vorsicht, daß während des Eintragens die Flamme entfernt wurde. Das schmelzende Salz färbt sich sehr bald grün und in kurzer Zeit ist der Kupferglimmer vollständig in CuO , SO_2 , NiO , SO_2 und SO_2 haltiges SbO_2 zerlegt. Nach dem Erkalten des Tiegels stellt man denselben in ein Becherglas und übergießt ihn mit destillirtem Wasser. Der Salzkuchen, welcher schön grün gefärbt ist, löst sich alsbald von den Wänden des Tiegels los und ist beim Erwärmen, bis auf das SbO_2 , welches durch Zusatz von etwas HCl in Lösung gebracht wird, nach kurzer Zeit vollständig in Lösung. Die Zerlegung des Kupferglimmers geht auch dann vor sich, wenn derselbe, ohne gepulvert zu sein, zuerst in den Platintiegel geschüttet, mit einigen Tropfen concentrirter SO_2 befeuchtet, dann das K_2O , 2 SO_2 in hinreichender Menge dazugegeben und nun eine lange andauernde, gelinde Hitze angewandt wird. Die Flamme der Lampe läßt sich leicht so reguliren, daß das Salz beständig im Schmelzen erhalten wird, ohne aufzuschäumen. Ist dieser Punkt getroffen, so ist nach Verlauf von einigen Stunden, bei Anwendung von 1,5 bis 2 Gramm des Körpers, die Auflösung vollständig erfolgt. Um sicher zu sein, daß die Auflösung vollständig geschehen ist, giebt man zuletzt etwas stärkeres Feuer. Ist noch unzersetzter Glimmer vorhanden, so wird er an die Oberfläche des schmelzenden Salzes emporgetrieben. Diese Methode ist noch bequemer und sicherer als die erstere. Sie läßt sich so leicht ausführen, daß sie, wenn man nicht, wie Borchers, beabsichtigt, den Sauerstoffgehalt der Verbindung als Wasser direct zu bestimmen, zur Aufschließung dieses Körpers besonders empfehlenswerth genannt werden darf.

Die qualitative Prüfung ergab als wesentliche Bestandtheile: CuO , SbO_2 und NiO ; PbO waren Spuren vorhanden. Beim Erhitzen für sich färbte sich der Körper dunkel, erhielt

aber beim Erkalten seine ursprüngliche Farbe wieder. In der Phosphorsalzperle löste er sich mit grüner Farbe auf.

Zur quantitativen Untersuchung wurde der Körper auf die erwähnte Art in Lösung gebracht und diese mit HSGas gefällt. Das Filtrat vom HS Niederschlag gab nach dem Entfernen des HS mit KaO einen apfelgrünen Niederschlag von reinem Nickeloxydulhydrat. Der HS Niederschlag wurde mit NH_4S , HS behandelt, das zurückbleibende CuS in NO_2 gelöst, die überschüssige NO_2 durch Abdampfen entfernt und die Lösung mit KaO in der Siedehitze gefällt. Zur Bestimmung des SbO_3 wurde die NH_4S , HSLösung des HS Niederschlags mit HCl gefällt, der Niederschlag nach dem Auswaschen und Trocknen gewogen. In einem abgewogenen Theil dieses Niederschlags wurde der S bestimmt und aus der Differenz der Sbgelalt gefunden. Durch Berechnung auf den Gesamtniederschlag aus der NH_4S , HSLösung ergab sich der Procentgehalt an Sb, resp. SbO_3 , welcher in dem Körper enthalten war.

Die Analyse lieferte folgende Zahlen :

I.	1,9455	Grm. Kupferglimmer	enthielt	0,8499	CuO.
II.	0,7124	"	"	0,3140	CuO.
III.	0,7124	"	"	0,2900	NiO.
IV.	0,5885	"	"	0,2256	NiO.
V.	0,5885	"	"	0,1059	SbO_3 .

Die erhaltenen Zahlen stimmen am besten zu der Formel $\text{SbO}_3 + 9 \text{CuO} + 9 \text{NiO}$, wie folgende Zusammenstellung zeigt :

	berechnet		gefunden
SbO_3	153,00	18,04	17,99
9 CuO	357,30	42,14	43,72 = Mittel aus 2 Analysen
9 NiO	337,50	39,80	39,50 = desgl.
	<hr/> 847,80	99,98	101,31.

Aus dem Resultat dieser Analysen geht hervor, daß der Altenauer Kupferglimmer mehr NiO und weniger SbO₃, als der der übrigen Harzer Hütten enthält und nach der allgemeinen Formel (RO)₁₈SbO₃ zusammengesetzt betrachtet werden kann, worin R Kupfer und Nickel bedeutet.

Beiträge zur chemischen Kenntnifs des Fötuslebens ; von J. Schlofsberger in Tübingen.

Z w e i t e r A r t i k e l .

Den Studien über verschiedene chemische Verhältnisse des Fötus, welche ich vor zwei Jahren unternommen (siehe diese Annalen XCVI, 67 ff.), kann ich heute eine Fortsetzung beifügen. Dieselbe wurde unter meiner Leitung von den zwei geübtesten und genauesten Practicanten des hiesigen Laboratoriums, meinem Assistenten Herrn Vogtenberger von hier und Herrn med. cand. Binder aus Ebingen ausgeführt.

Die untersuchten Embryonen stammten wieder alle von Kühen ab und waren uns völlig frisch und mit den unverletzten Eihäuten übergeben worden. Zur möglichst genauen Eruirung ihres Alters wurde das Gewicht der isolirten Fötuse sorgfältig bestimmt und Herrn Med.-Rath Dr. Hering mitgetheilt. Derselbe taxirte daraus nach seinen reichen Erfahrungen die Altersperioden in der nachstehenden Weise :

Fötus I : Alter von 30 Wochen.	IV : Alter von 7 bis 8 Woch.
" II : " " 18 "	V : " " 5 Wochen.
" III : " " 15 "	VI : " " 3 "

I. Wasserbestimmungen einzelner Fötustheile (bei 120°).

Es wurden in 100 Th. frischer Substanz gefunden :

	Fötus I	Fötus II	Fötus III		Fötus I	Fötus II	Fötus III	
Im				Im				
Blut	81,90 82,17 82,28	82,38		Thymus . . .	83,06 82,69	86,11		
Gehirn, großes . .	89,90	91,23	92,59	Muskel des Rumpfs . .	84,66 84,69	89,76	90,94	
„ kleines	87,90	90,87		Haut	81,90	89,13		
Cerebell. mit med. obl.	86,59			Niere	85,94	88,08		
Medull. oblong. allein	85,67			Leber	83,69	87,17	82,74	
Lunge	89,24	88,63	89,02	Glaskörper . .	97,61			
Herz (blutleer)				Ganzer bulbus	91,56	93,41		
linker Ventrikel .	84,56	86,80	87,70	Linse	70,21			
rechter Ventrikel	84,50				Galle	95,82		
Beide Vorhöfe . .	87,36				Harn A	98,94		
Milz	81,95 81,10	79,69		Harn B	91,10			

Als wichtigstes Ergebniss dieser Trocknungen sehe ich die Bestätigung der bereits im ersten Artikel von mir mitgetheilten Erfahrung an, nämlich derjenigen : *dass das Blut das wasserärmste Fötusgewebe* ist. Diejenigen Organe, welche am frühesten in wirkliche Function treten und sehr blutreich sind, stellen sich auch als die an festen Bestandtheilen reichsten heraus (so Leber, Milz, Thymus). Umgekehrt sind die Lungen und das Gehirn überaus wasserreich ; das verlängerte Mark ist ansehnlich wasserärmer als das letztere.

II. Untersuchungen ganzer Fötuse.

	Fötus IV	V	VI	
Wassergehalt	91,77	92,06	92,76	d. Fötus IV wog 21,28 Grm.
Fettgehalt	0,53	0,60		„ „ V „ 6,90 „
Asche	1,27	1,07		„ „ VI „ 0,49 „
also organ. ge- websbildende Substanz . . .	6,43	6,27.		

Die *Asche* enthielt :

	bei IV	bei V
a. in Wasser lösliche Theile	0,669	0,509
b. in Wasser unlösliche „	0,601	0,498
	1,270	1,007.

III. *Fettbestimmungen* (mittelst Aether) von *einzelnen Fötus-*
theilen (auf 100 Th. frischer Substanz).

	Fötus I	Fötus II	Fötus III		Fötus I	Fötus II	Fötus III
Blut . . .	0,05			Thymus ..	1,18	0,79	
Gehirn, großes	2,94	2,60	1,60	Herz . . .			0,89
„ kleines	3,72	2,70		Muskel ..			0,36
Lunge . . .	0,59	0,87	0,68	Leber . . .	0,93	1,00	0,70
Milz . . .	0,95	0,43		Galle . . .	0,23		

Ich bemerke, dafs ich in dem Aetherauszug aus der *Milz* neben Fetttropfen und Stearinkrystallen sehr schöne *Cholesterin*täfelchen wahrnahm, besonders bei Fötus II.

IV. *Einiges über das Fötalblut.*

Dasselbe war überaus schwach alkalisch (zwei Fälle) oder gar *neutral* (zwei Fälle), und gerann defshalb schon beim Aufkochen ohne Zusatz von \bar{A} sehr vollkommen, indem sich das grauröthliche Gerinnsel leicht von der völlig klaren Flüssigkeit durch das Filter trennen liefs. Wurde aber das so erhaltene Filtrat abgedampft, so schieden sich Häutchen auf der Oberfläche ab, gewifs unter diesen Verhältnissen, bei der neutralen Reaction, ein sehr eigenthümliches Verhalten. Sie bestanden aus einem Proteinkörper.

Blut des Fötus I :

15,96	Gerinnsel beim Kochen
0,05	Fett
0,96	Asche
81,90	Wasser
98,77.	

Der Verlust besteht wohl hauptsächlich aus dem Proteinkörper, der dem Gerinnen durch Kochen sich entzog.

Die Asche bestand aus 0,61 in Wasser löslichen Theilen.

0,35 „ „ unlöslichen „

Die Menge des besonders bestimmten Fe^2O^3 betrug 0,13 pC.

Die Blutasche des Fötus II enthielt :

0,53 lösliche Bestandtheile.

0,19 unlösliche „

In Betreff des *Fibringehaltes des Blutes* wurde in den drei älteren Fötusen der diesmaligen Untersuchung ein etwas abweichendes Resultat von dem von mir früher mitgetheilten insofern gefunden, als das Blut nach 2 bis 4 Tagen bei ruhigem Stehen in der That einige, übrigens sehr unbedeutende und weiche Faserstoffgerinnsel wahrnehmen liefs. Es war in den frischen Embryonen nirgends ein Fibrincoagulum zu finden, das Blut des Herzens und der grossen Gefäße ganz flüssig. Das Fibrin des Fötus ist demnach sog. *spätgerinnendes*.

V. *Untersuchungen der Eihautflüssigkeiten.*

A. Wasser- und Aschegehalt derselben :

Amniosflüssigkeit :

	Fötus I.	II.	III.	IV.	V. *)	VI.
Wasser . . .	97,18	97,28	98,96	98,67		98,12
Asche		0,72	1,02		0,89	
In Wasser lösliche Salze		0,694	1,00		0,86	
unlösliche „		0,026	0,02		0,03	

Allantoisflüssigkeit :

	III.	V.	VI.
Wasser . . .	97,33	98,76	97,35
Asche	0,93	0,73	0,71
Lösliche Salze	0,91	0,70	
Unlösliche „	0,02	0,03.	

*) In Fall V wurde das Chlor der Asche bestimmt und daraus die Menge des ClNa berechnet : 0,74 ClNa in 0,86 Asche.

Mehrmals wurde an den völlig frischen Eihautflüssigkeiten beim Uebersättigen mit Salzsäure sehr reichliches *Aufbrausen* bemerkt; immer reagirten sie alkalisch.

Alle untersuchten Eiflüssigkeiten gaben mit der Trommer'schen Probe deutliche Abscheidungen von Kupferoxydul. Obgleich es nicht gelang, den Zucker in Substanz zu isoliren, so liefsen doch die Proben mit Galle, mit Kali allein, mit Magist. Bismuthi und Soda u. s. w. keinen Zweifel darüber, dafs die reducirende Substanz wirklich *Zucker* war (wahrscheinlich Traubenzucker; die Böttger'sche Probe giebt mit Rohrzucker kein Resultat).

Die Amniosflüssigkeit d. Fötus IV enthielt 0,092 pC. Traubenzucker
 „ Allantoisflüssigkeit „ „ „ „ 0,454 „ „ „
 (nach der Titrimethode bestimmt). Künftige Forschungen müssen entscheiden, ob eine derartige auffallende Differenz zwischen dem Zuckergehalt der beiden Fluida constant stattfindet; vielleicht, dafs dadurch auch einiges Licht auf die Bedeutung dieses Zuckergehaltes geworfen würde; derselbe ist um so merkwürdiger, als die *Uterinmilk* keinen Zucker enthält.

Beim Fötus II wurden von Hrn. Binder aus dem alkoholischen Auszuge der Amniosflüssigkeit liniengrofse Krystalle von *Harnstoff* erhalten; somit ist die alte, vielfach widersprochene Angabe hierüber bestätigt. Die Untersuchung auf Harnsäure, Leucin und Tyrosin ist noch nicht vollendet.

Die *Proteinkörper* der Eihautflüssigkeiten zeigten bei den verschiedenen Embryonen mancherlei Abweichungen unter einander, und daneben, wie ich auch schon in meiner ersten Abhandlung beschrieb, manches ungewöhnliche Verhalten. Ich habe die wichtigeren Reactionen derselben, die zwischen den Kategorien: Albumin, Casein, Schleimstoff, Pyin u. s. w. mancherlei Nuancirungen und Zwischenformen andeuten, in nachstehender Tabelle in übersichtlicher Weise zugleich mit denen der Wharton'schen *Sulze des Nabelstrangs* und der *Magenflüssigkeit* zusammengestellt:

Amnionfluidum von Fötus I. " " III.	Allantoisfluidum von Fötus II. " " III.	Magenfluidum v. F. II. " " III.	Wharton's Sulze von Fötus I. " " " III.
<p>I. von der Viscosität des Eiereiweiß; mit Wasser leicht mischbar und dann filtrirbar. Durch Kochen dünnflüssiger und kaum getrübt.</p> <p>Neutralisiren mit \bar{A} trübt kaum, die Flüssigkeit bleibt zähe; beim Kochen kleine Flocken ausgeschieden; der größte Theil des Proteinkörpers bleibt gelöst; beim Abdampfen Häute.</p> <p>III. nicht viscos. Bleibt beim Kochen für sich, mit \bar{A} (wenig und viel) durchaus klar.</p>	<p>II. nicht viscos, klar beim Kochen; \bar{A} trübt etwas und löst selbst im Ueberschuß und Kochen nur langsam die Flockchen wieder.</p> <p>III. dagegen gerann schon beim Kochen für sich; das Gerinnsel löst sich in \bar{A} nur theilweise. Beim Abdampfen Häute. Kochen mit ClCa sowie mit SO_3MgO giebt in II und III assehnliche Trübungen, bei III viel stärker. \bar{A} macht die Trübung größtentheils verschwinden (wohl bei II von CO_2 Salzen herrührend).</p>	<p>H. wenig schleimig, bleibt beim Sieden hell; wenig \bar{A} trübt, mehr hell wird auf.</p> <p>III. fadsziehend; klar bleibend. \bar{A} fällt reichlich, bleibt beim Kochen klar. Mit \bar{A} kaum Trübung, auch nicht beim Kochen.</p>	<p>Sie wurde mit Wasser angerührt, wo sie sich in beiden Fällen in einen filtrirbaren Schleim und häutige Reste theilte. Der Wasserauszug von I. alkalisch, beim Erhitzen klar bleibend. \bar{A} fällt reichlich, der Niederschlag löst sich in grossem Ueberschuß langsam. von III beinahe neutral. Kochen allein giebt Flocken, mehr noch mit \bar{A}, deren Ueberschuß wieder löst.</p>
<p>Alkohol</p> <p>I. fällt Flocken, die in warmem Wasser sich lösen.</p> <p>III. nicht verändert.</p>	<p>II. keine Veränderung.</p> <p>III. Trübung.</p>	<p>II. unverändert.</p> <p>III. Trübung, beim Kochen Flocken.</p>	
<p>NO_2</p> <p>I. geringe Trübung, in überschießiger NO_2 schnell verschwindend.</p> <p>III. keine Trübung; beim Kochen nicht gebt.</p>	<p>II. kaum Trübung.</p> <p>III. Niederschlag und beim Kochen gelbe Färbung.</p>	<p>II. u. III. unverändert; auch beim Kochen kaum gelb.</p>	<p>II. u. III. schwache Trübungen.</p>

	Amniosfluidum von Fötus I. " " III.	Allantoisfluidum von Fötus II. " " III.	Magenflaidum v. F. II. " " III.	Wharton's Sulze von Fötus I. " " " III.
HgCl	I. geringe Trübung; beim Kochen kleine Flocken. III. Trübung (mit NO ² HgO reicher Niederschlag).	II. keine Veränderung. III. Niederschlag.	II. u. III. nicht verändert.	I. schwacher Niederschlag. III. Trübung.
Ferrocyan- kalium	I. keine Veränderung. III. ebenso; nur nach Zusatz von A eine Trübung.	II. keine Veränderung. III. nach d. Ansäuerung: Flocken.	II. u. III. nicht verändert. III. nach der Ansäuerung leichte Trübung.	I. nichts; nach dem Ansäuern geringer Niederschlag. III. ebenso.
A PbO A3PbO Tannin	Starke Niederschläge.	II. u. III. starke Fällungen.	Niederschläge stark, am wenigsten die mit A PbO.	Niederschläge stark, am schwächsten mit Bleizucker.
Alaun	Keine Veränderung in allen Fällen.			

Ueber einige neue Zersetzungsweisen von Körpern
aus der Harnsäuregruppe ;

von Dr. *H. Hlasiwetz*.

I. *Parabansäure.*

Das Cholestrophan, eines der Oxydationsproducte, welche man durch Behandlung des Caffeins mit Chlor erhält *), läßt sich betrachten als eine durch Methyl substituirt Parabansäure (Gerhardt). Es schien mir von Interesse, zu versuchen, ob sich in die Parabansäure nicht auch künstlich an die Stelle des Wasserstoffs Alkoholradicale einführen lassen, und in diesem Sinne habe ich die Reaction näher studirt, die Jodäthyl auf diese Säure ausübt. — Sie endigt nicht mit der Bildung einer substituirt Parabansäure, hat aber die Entstehung eines Products zur Folge, das vielleicht an sich der Beschreibung werth ist.

Die Parabansäure ist in Jodäthyl nicht löslich, und die Reaction der beiden Körper wird äußerst verlangsamt, wenn man nicht die Säure in Alkohol löst, oder wenigstens so viel Alkohol hinzubringt, daß sich das Gemisch in der Hitze lösen kann.

Man findet, daß, wenn man ganz farbloses Jodäthyl anwendet, selbst mehrtägiges Sieden in verschlossenen Gefäßen wenig Einfluß ausübt. Die Flüssigkeit färbt sich aber allmählig gelblich, später, je länger man den Proceß unterhält, braun. Destillirt man dann das überschüssige Jodäthyl ab und läßt krystallisiren, so sind die ersten, der größten Menge nach anschließenden Krystalle ganz unveränderte Parabansäure, und es hinterbleibt dann eine, von Jod gefärbte braune Mutter-

*) Rochleder, diese Annalen LXXIII, 123.

lauge. Aus dieser krystallisiren nach einiger Zeit, neben den Resten der Parabansäure, braune blätterige, oder dunkelgrüne, stark glänzende Krystalle einer neuen Verbindung, neben etwas Oxalsäure.

Es war leicht zu erkennen, das eine wesentliche Bedingung des Entstehens dieses neuen Körpers die Gegenwart von freiem Jod sei, und in der That kann man, erfüllt man diese, die ganze angewandte Menge Parabansäure so zersetzen, das hauptsächlich nur derselbe entsteht.

Ich habe in der Folge auf 1 Theil Parabansäure*) etwa 3 bis 4 Theile braunes Jodäthyl, so wie es durch freiwillige Zersetzung am Licht von selbst entsteht, und 2 Theile Alkohol (90 pC.) in eine 2½ Fufs lange Röhre gebracht, diese mit sehr guten weichen Korken fest verschlossen und den Kork mit Draht festgebunden.

So beschickt wurde die Röhre der Hitze eines Wasserbades ausgesetzt.

Die Reaction vollendet sich in 6 bis 7 Tagen. Man kann sie in der Regel dann als beendet ansehen, wenn die Flüssigkeit beim Erkalten nicht mehr die glänzenden blätterigen Krystalle ansetzt, die unzersetzte Parabansäure sind.

Sind die Röhren nur verkorkt und nicht zugeschmolzen, so hat man den Vortheil, die Krystalle der Säure, die im Anfange oft zusammenwachsen und am Boden sitzen bleiben, während die siedende Flüssigkeit darüber hinwegbrodelt,

*) Die angewandte Parabansäure war mit Salpetersäure bereitet und dreimal umkrystallisirt.

Sie hatte (jede Substanz von anderer Bereitung) bei der Analyse ergeben :

	berechnet	gefunden	
C ₆	31,58	31,51	32,04
H ₅	1,75	2,05	2,06
N ₁	24,56	—	—
O ₆	42,11	—	—

öfters mit Hilfe eines langen Glasstabes zerdrücken und der Einwirkung wieder aussetzen zu können. Nach beendigter Einwirkung lag meistens eine kleine Menge körniger Krystalle am Boden der Röhre und die Flüssigkeit war so braun geworden, daß sie undurchsichtig erschien. Beim Oeffnen der Röhre tritt etwas Gas aus, und man bemerkt einen deutlichen Geruch nach Aether.

Die Flüssigkeit wurde abgossen und das überschüssige Jodäthyl abdestillirt. Beim freiwilligen Verdunsten bildeten sich in dem Rückstand braune, oder bronzefarbige, blätterige Krystalle. Die Mutterlaugen liefern noch mehr davon. Die braune Farbe ist den Krystallen eigenthümlich; sie wurden zuerst zwischen Papier abgepreßt und dann aus Alkohol umkrystallisirt.

Sie erschienen nunmehr prismatisch, prächtig grün, oft sehr groß, zeigten einen Glanz wie Käferflügeldecken; im durchfallenden Licht, an den Kanten und in dünnen Fragmenten waren sie braun. Am schönsten zeigen sie ihren eigenthümlichen Glanz, wenn sie unter Wasser liegen.

Mit den letzten Krystallisationen setzen sich meistens einige farblose Krystalle an. Man reinigt sie von diesen durch schnelles Waschen mit kaltem Wasser, worin sie sich nur spurweise, die andern ganz lösen und wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol.

Aufser diesen grünen Krystallen, die eine eigenthümliche Jodverbindung sind, bilden sich vornehmlich noch zwei feste Zersetzungsproducte. Wie erwähnt setzt sich am Boden der Röhre eine kleine Menge farbloser körniger Krystalle an und die Mutterlaugen liefern gleichfalls oft ziemlich große, ungefärbte Prismen eines andern Körpers. Von mehreren Operationen habe ich von ersteren so viel gesammelt, um sie reinigen und untersuchen zu können. Sie enthalten Oxal-

säure und Ammoniak und sind, wie ich nicht zweifle, das sogenannte übersaure Salz dieser Säure von Graham, dessen Eigenschaften sie in allen Stücken zeigen.

Die anderen gröfseren Krystalle, die sich in den Mutterlaugen finden, sind Oxalsäure.

Endlich habe ich bei Mutterlaugen, die viel freies Jod enthielten, mehrmals die Bildung von messinggelben, metallähnlichen Krystallen wahrgenommen, die einmal beträchtlich grofs und in sehr rein ausgebildeten Formen erschienen, die gleichfalls eine Jodverbindung darstellen, welche näher zu untersuchen ich aber zu wenig Material hatte.

Weder die eine, noch die andere dieser Jodverbindungen entsteht ohne Jodäthyl, also blofs durch Einwirkung jodhaltigen Weingeists auf Parabansäure.

Die Analysen der grünen Krystalle wurden mit chromsaurem Bleioxyd und vorgelegtem Kupferoxyd und Kupferspänen ausgeführt. Bei den Stickstoffbestimmungen wurde Dumas' Methode befolgt.

Das Jod wurde in der weingeistigen Lösung mit alkoholischer Silbersalpeterlösung ausgefällt. Die Substanz war im Vacuo getrocknet. Die Mehrzahl der analytischen Bestimmungen hat mit grofser Sorgfalt mein Assistent, Herr Dr. F. Bukeisen, ausgeführt.

I.	0,3025	Grm. Substanz gaben	0,2560	CO ₂	u.	0,1053	HO,
II.	0,5016	" "	0,4076	" "	0,1648	" "	
III.	0,6484	" "	0,5506	" "	0,2150	" "	
IV.	0,4781	" "	0,3984	" "	0,1523	" "	
V.	0,5051	" "	13,0	CC. N. bei 717 ^{mm}	u.	18° C.	
VI.	0,5920	" "	13,0	" "	717	" 19 "	
VII.	0,5032	" "	11,0	" "	712,8	" 20 "	
VIII.	0,2050	" "	0,1928	AgJ.		" "	
LX.	0,3160	" "	0,3136	" "		" "	
X.	0,4000	" "	0,4033	" "		" "	

XI. 0,5930 Grm. Substanz gaben 0,5070 AgJ.

In 100 Theilen :

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C	23,08	22,17	23,15	22,93	—	—
H	3,86	3,65	3,68	3,54	—	—
N	—	—	—	—	2,80	2,53
J	—	—	—	—	—	—
	VII.	VIII.	IX.	X.	XI.	
C	—	—	—	—	—	
H	—	—	—	—	—	
N	2,33	—	—	—	—	
J	—	52,13	53,65	54,45	54,43.	

Hieraus läßt sich berechnen :

	$C_{18}H_{16}NO_{10}J_2$	oder	$C_{18}H_{17}NO_{10}J_2$	Mittel der Versuche
C_{18}	108	22,90	22,85	22,83
H_{16}	16	3,39	3,58	3,63
N	14	2,96	2,95	2,55
O_{10}	80	16,98	16,91	17,35
J_2	253,6	53,77	53,66	53,64
	471,6	100,00	100,00	100,00.

Der Körper zeigte nachstehendes Verhalten :

Leicht löslich in Alkohol und gewöhnlichem Aether. Nach dem Verdunsten des Jods bleibt das Lackmuspapier geröthet. Kaltes Wasser löst sehr wenig. Erst nach einiger Zeit färbt es sich gelblich. Erhitzt man, so schmelzen die Krystalle zu öligen Tropfen und die Flüssigkeit wird braun.

Beim Sieden entweicht eine große Menge Jod in violetten Dämpfen, die anfangs ganz dunkle Flüssigkeit wird immer lichter, zuletzt farblos und reagirt sauer. Bringt man sie zur Trockne, so findet man im Rückstand Jodammonium und Oxalsäure.

Wasser, welches Jodkalium enthält, löst nicht mehr, als reines Wasser. *Kalilauge* löst die Substanz beim Erwärmen

farblos auf. Man bemerkt dann einen ammoniakalischen Geruch neben dem safranähnlichen gebundenen Jods. Ein mit etwas größeren Mengen angestellter Versuch, wo das Gas in Salzsäure aufgefangen wurde, ergab durch die Analyse des Platindoppelsalzes, dass sich hierbei nur Ammoniak entwickelt.

Weingeistige *Ammoniaklösung* zersetzt die Lösung des Körpers unter Ausscheidung eines weissen, krystallinischen Pulvers, welches alle Eigenschaften des Oxamids zeigte*). Dabei wird die Flüssigkeit nach und nach ganz farblos. Sie enthält dann nur Jodammonium, welches beim vorsichtigen Verdunsten in würfelförmigen Krystallen, die sich an der Luft etwas gelb färben und sehr zerfließlich sind, anschieft**).

Die Zersetzung könnte ausgedrückt werden durch :



Salpetersäure benimmt den Krystallen sofort ihren grünen Glanz und färbt sie graphitähnlich. Beim Erwärmen erfolgt

*) Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz hat ergeben :

I.	0,3027 Grm. Substanz	gaben 0,1308 Grm. HO.	
II.	0,3012 " " "	78 CC. N bei 26°5'''	und 16° C.
	berechnet	I.	II.
	C ₄ 27,27	—	—
	H ₄ 4,55	4,80	—
	N ₂ 31,82	—	31,10
	O ₄ 36,36	—	—

***) Die aus Alkohol umkrystallisirte Substanz unter der Luftpumpe getrocknet gab folgende Zahlen :

I.	0,3075 Grm. Substanz	gab 0,0891 Grm. HO.			
II.	0,3008 " " "	0,0843 " "			
III.	0,3517 " " "	32,5 CC. N bei 26°2''' und 20,5° C.			
VI.	0,301 " " "	0,479 Grm. AgJ.			
	berechnet	I.	II.	III.	IV.
	H ₄ 2,9	3,12	3,10	—	—
	N 9,6	—	—	9,78	—
	J 87,5	—	—	—	85,94.

eine heftige Reaction, in Folge deren sie mit schön rother Farbe unter Entwicklung rother Dämpfe gelöst werden. Erhitzt man weiter, so wird die Flüssigkeit wieder farblos und nach dem Verdünnen und Neutralisiren mit Ammoniak kann man in der Flüssigkeit Oxalsäure nachweisen. Aehnlich wirkt Salzsäure.

Auf Platin erhitzt schmilzt der Körper sehr leicht, dann entwickelt er reichlich Joddämpfe und es hinterbleibt ein farbloser Rückstand.

Beim weiteren Erhitzen stößt auch dieser noch etwas Joddämpfe aus und verschwindet dann ohne weitere Geruchserscheinung vollständig.

In einer an beiden Enden offenen Glasröhre ist die Erscheinung dieselbe; man sieht dann den weissen Körper in Krystallen sublimiren.

Wenn man eine Lösung der grünen Krystalle in Weingeist mit *Quecksilber* schüttelt, so verschwindet die braune Farbe derselben sehr schnell und es wird der Substanz Jod entzogen. Die Reaction ist aber, je nachdem man das Lösungsmittel stark (95 pC.), oder sehr verdünnt anwendet, etwas verschieden.

a) *Mit starkem Alkohol.* — Die dunkelbraune Lösung wurde mit *Quecksilber* so lange geschüttelt, als sie sich noch entfärbte. In wenig Minuten bringt man es bis auf eine strohgelbe Färbung der Flüssigkeit. Ganz wasserhell wird sie nicht. Engt man diese unter der Luftpumpe ein, so bilden sich in ihr, wenn sie sehr concentrirt geworden ist, von den Rändern aus ansehnliche gelbliche Krystalle des rhombischen Systems. Sie sind eine Doppelverbindung, die Jod und *Quecksilber* enthält, was man schnell daran erkennt, das jedes Stäubchen derselben, mit Wasser zusammengebracht, sofort rothes *Quecksilberjodid* ausscheidet. Ich habe die Krystalle als solche nicht der Analyse unterworfen, weil es

Schwierigkeiten hatte, sie gehörig trocken zu erhalten, und benutzte daher die leichte Zersetzbarkeit derselben durch Wasser, um das Quecksilber daraus zu entfernen und den zweiten, hierbei gebildeten Körper zu untersuchen. Dieser ist Jodammonium und die Krystalle sind in der That nichts anderes als das Jodquecksilberammonium von Boullay.

0,2585 Grm. des Salzurückstandes, der durch Verdunsten der von dem Jodquecksilber abfiltrirten, neutralen Flüssigkeit erhalten worden war, gaben 0,4188 Grm. Jodsilber = 87,5 pC. Jod. Der theoretische Jodgehalt des Jodammoniums beträgt das gleiche.

Die Mutterlauge, in denen sich das Jodquecksilberammonium gebildet hatte, enthält Oxalsäure. Sie reagirt sauer. Zersetzt man sie mit Wasser, filtrirt, entfernt eine Spur Quecksilber durch Schwefelammonium, bringt die Flüssigkeit zur Trockne, löst und filtrirt wieder, so erhält man eine Flüssigkeit, die alle charakteristischen Reactionen dieser Säure zeigt.

b) *Mit verdünntem Alkohol.* — Löst man die grünen Krystalle in einem Gemisch aus etwa 3 Theilen Wasser und 1 Theil Alkohol und schüttelt sie dann mit Quecksilber, so ist schon die äußere Erscheinung eine andere. Da sich die Jodammoniumquecksilberverbindung in dieser Verdünnung nicht bilden kann, so wird sein Antheil Jod als Jodquecksilber gleich abgeschieden, das Quecksilber überzieht sich damit, vertheilt sich pulverig und rinnt nicht mehr zusammen. Beim vorigen Versuch hatte die Flüssigkeit noch eine gelbe Farbe, die der Lösung des Jodquecksilberammoniums eigenthümlich ist, hier dagegen wird sie sehr bald farblos und reagirt sauer. Bringt man dieselbe nach dem Filtriren in gelinder Wärme zur Trockne, so erhält man eine Salzmasse, die augenscheinlich aus zweierlei Krystallen besteht. Man unterscheidet mit der Loupe würfelförmige und körnige

rhomboëdrisch-prismatische Krystalle. Das Salz ist hygroskopisch und wird an der Luft etwas gelblich gefärbt von ausgeschiedenem Jod. Kalter, ätherhaltiger Alkohol zieht daraus Jodammonium aus, welches nach dem Verdunsten desselben mit allen seinen Eigenschaften zurückbleibt. Die von dem Aethergemisch ungelöst gebliebenen Krystalle lösen sich in kaltem Wasser, kaum in Alkohol und reagiren sehr sauer. Ihr Verhalten in der Hitze, gegen Schwefelsäure, Gypslösung, Baryt, Kupfer und Silbersalze zeigt, daß sie vornehmlich aus Oxalsäure bestehen.

Mit Kalk trocken erhitzt entwickeln sie jedoch Ammoniak; ich halte sie für das saure Ammoniaksalz dieser Säure. Oxaminsäure sind sie ihren Löslichkeitsverhältnissen und Reactionen nach nicht.

Metallisches Silber entfärbt die weingeistige Lösung der grünen Krystalle sehr schnell. Sie enthält nach dem Abfiltriren der Metallverbindungen nur Jodammonium.

Mit gelbem, auf nassem Wege bereiteten *Quecksilberoxyd* geschüttelt wird die alkoholische Lösung entfärbt. Es bildet sich Jodquecksilber und beim schwachen Erwärmen entwickelt sich ein Gas. Unter Quecksilber aufgefangen findet man, daß es von Kali kaum absorbiert wird, nicht brennbar ist, und daß ein glimmender Span darin erlischt. Die entfärbte alkoholische Lösung hinterläßt beim Verdunsten etwas Quecksilberjodid.

Ueber die Constitution des in Rede stehenden Körpers enthalte ich mich jedes bestimmten Urtheils.

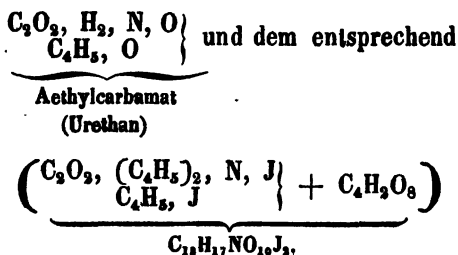
Es war mir nicht möglich, ihn in Verbindungen überzuführen, die sein Aequivalent noch weiter festzustellen vermöchten, und anderntheils kennt man noch viel zu wenig ähnliche Jod- oder Haloïdverbindungen überhaupt, denen er

an die Seite zu stellen wäre, um aus der Analogie einen gültigen Schlufs zu ziehen.

Es sei mir daher, mit dem Vorbehalt, auf denselben zurückzukommen, wenn ich wieder im Besitz des etwas seltenen und kostspieligen Materials sein werde, nur gestattet, vorläufig noch eine Vermuthung zu äufsern, die sich aus dem angegebenen Verhalten einigermaßen rechtfertigen läfst.

Vor allem scheint es, dafs derselbe etwas gemein hat mit den interessanten Superjodiden des mit Aethyl substituirten Ammoniums, die Weltzien vor Kurzem kennen gelehrt hat. Es ist schwer zu sagen, in welcher Weise das Jod in diesen Verbindungen enthalten ist. Im vorliegenden Falle ist es wahrscheinlich, dafs nicht alles Jod in gleicher Weise gebunden ist, weil sich ein Theil schon durch blofses Kochen mit Wasser z. B. verflüchtigen läfst, von Quecksilber, Silber weggenommen wird u. s. w., während der andere immer als Jodammonium zurückbleibt.

Dieses Jodammonium könnte eine restituirte Verbindung sein, insofern sich annehmen läfst, dafs in dem ursprünglichen Körper ein *substituirtes* Jodammonium vorhanden war, dessen Wasserstoff zum Theil durch C_2O_2 , zum Theil durch C_4H_5 ersetzt war. Vielleicht läfst sich dann derselbe auf das Urethan beziehen, und vorderhand als eine ähnliche, durch Aethyl substituirte, mit Oxalsäure gepaarte Jodverbindung betrachten :



Die Bildung eines solchen Körpers aus Parabansäure
 $= \begin{matrix} C_4O_4, & C_2N, & H, & N, & O \\ & H, & O & & \end{matrix} \left. \vphantom{\begin{matrix} C_4O_4, \\ C_2N, \\ H, \\ N, \\ O \end{matrix}} \right\}$ hätte an sich nichts unwahrscheinliches, eben so wenig als die Substitution und Jodirung desselben unter den gegebenen Verhältnissen.

Eine unsubstituirte Verbindung dieser Art ist allerdings nicht bekannt, ihre Darstellung aber auch noch nicht versucht worden.

Bei dem Zerfallen eines solchen Substitutionsproducts müßte aus dem substituierenden Radical C_4H_5 sofort wieder C_4H_5O , oder durch Wasseraufnahme im Moment des Entstehens Alkohol gebildet werden, der aber bei der großen Menge des als Lösungsmittel schon vorhandenen Alkohols natürlich nicht nachzuweisen ist. Dafs aber dieses C_4H_5 niemals in der Form eines substituirten Ammoniums oder Ammoniaks abgeschieden wird, scheint eben die Ansicht zu unterstützen, dafs das Ammoniummolecul der ursprünglichen Verbindung (und von diesem Typus wenigstens wird sie wohl nur abgeleitet werden können) ein, durch die zwei electroheterogenen Radicale C_2O_2 und C_4H_5 substituirtes ist, die unter den vorhandenen Bedingungen sogleich ihren verschiedenen Verwandtschaften folgen und dadurch ganz aus dem Rahmen heraustreten, der sie zusammenhielt.

II. *Alloxan.*

In das Alloxan, durch Behandlung mit Jodäthyl, Aethyl statt des Wasserstoffs einzuführen, gelang nicht. Eine alkoholische Lösung desselben mit Jodäthyl in einer verschlossenen Röhre längere Zeit im Sieden erhalten, fängt bald an reichlich Krystalle auszuscheiden. Die Flüssigkeit bräunt sich. Nach einigen Stunden ist die Zersetzung zu Ende.

Die abgetropften, mit Alkohol gewaschenen Krystalle sind vollkommen weiß, röthen sich beim Trocknen und beim Liegen an der Luft. Sie sind Alloxantin allen ihren Eigenschaften nach.

0,4009 Grm. Substanz gaben 0,4366 CO₂ und 0,1168 HO.
 0,3033 " " " 47 CC. N bei 10° und 712,8^{mm}.

	C ₁₆ H ₁₆ N ₄ O ₁₀	gefunden
C	29,81	29,70
H	3,11	3,23
N	17,39	17,32
O	49,69	—

Schüttelt man die Mutterlaugen mit Silber, um das überschüssige Jod zu entfernen, destillirt dann das Jodäthyl ab und dampft ein, so erhält man eine kleine Menge eines Salzurückstandes, der noch Alloxantin einschließt, sich an der Luft röthet, mit Barytwasser eine violette Fällung giebt u. s. w.

Die Lösung reagirt sauer. Sie enthält auch Ammoniak und Oxalsäure.

Die Zersetzung des Alloxans scheint also unter diesen Umständen in derselben Weise zu verlaufen, wie wenn man dasselbe mit Salzsäure oder Schwefelsäure behandelt. In beiden Fällen bildet sich Alloxantin neben saurem oxalsaurem Ammoniak. Wahrscheinlich wird auch hier zuerst eine gewisse Menge Jodwasserstoffsäure gebildet, die dann dieses Zerfallen herbeiführt.

(Dr. Bukeisen.)

III. Harnsäure.

Wenn man Harnsäure mit Wasser in eine Glasröhre einschmilzt und diese in einem Oelbad einer Temperatur von 180 bis 190° aussetzt, so findet man nach etwa 10 Stunden, das beim Aufbrechen der Röhre eine gewisse Menge Gas heraustritt, und die von der ungelösten Harnsäure abfiltrirte

Flüssigkeit enthält einen Körper aufgelöst, der beim Abdampfen derselben in gelben Flocken herausfällt, während sie selbst eine schön citronengelbe Farbe annimmt. Wiederholt man mit dem ungelösten Theil der Harnsäure die Operation, so ist die Ausbeute schon reichlicher und nimmt beim dritten Male vielleicht schon so zu, daß nach dem Abkühlen die Flüssigkeit in der Röhre oft ganz gallertartig erstarrt.

Ich habe, um diesen Körper in größerer Menge zu erhalten, mich später eines Dampfzylinders bedient, wie ihn Frankland*) beschrieben hat. Diese Vorrichtung ist überhaupt äußerst bequem und für ähnliche Versuche sehr wünschenswerth.

15 Grm. Harnsäure**) wurde in zwei dickwandige Flaschen mit eingeriebenen Stöpseln von je 8 Unzen Inhalt vertheilt, diese mit destillirtem Wasser zu etwa $\frac{1}{4}$ gefüllt, die Stöpsel mit Draht festgebunden und so beschickt an den am Deckel des Apparats befindlichen Cylinder, der zur Aufnahme des Quecksilbers bestimmt ist, mit Draht passend befestigt, so daß sie ganz in das Wasser des großen Cylinders tauchten.

Der Apparat wurde nun durch 12 Stunden zwischen 160 bis 190° C. erhalten. Nach dieser Zeit hatte die Flüssigkeit in den Flaschen eine leicht citronengelbe Farbe angenommen, es waren in ihr weißliche leichte Flocken oft in ziemlicher Menge suspendirt und am Boden safs, meistens so fest,

*) Diese Annalen XCV, 28.

**) Die angewandte Harnsäure war zuvor auf ihre Reinheit geprüft. Die Analyse ergab (bei 100° getrocknet) :

	berechnet	gefunden
C	35,72	35,64
H	2,38	2,58
N	33,33	33,07
O	28,57	—

dafs der flüssige Inhalt ziemlich rein davon abgossen werden konnte, noch ein Theil unzersetzter Harnsäure. Der Rest der Harnsäure wurde nun wiederholt in derselben Weise behandelt. Nach 3 Tagen war die ganze Harnsäure bis auf etwa 1 Grm. gelöst.

Die vereinigten Flüssigkeiten sammt den darin schwimmenden weiflichen Flocken wurden in einer Schale zum Sieden erhitzt. Die letzteren lösten sich vollkommen auf. Die Lösung hatte eine schöne, tief citronengelbe Farbe und lief vollkommen klar durch das Filter, auf dem nur Spuren von ungelöster Harnsäure zurückblieben.

Die filtrirte Flüssigkeit wurde eingedampft.

Nachdem etwa die Hälfte des Wassers verdunstet war, trübte sich die Flüssigkeit, bekam eine orange gelbe Haut und setzte beim Erkalten eine reichliche Menge einer gelben, flockigen, gelatinösen, unkrystallinischen Substanz ab.

Sie ist sehr voluminös, gallertartig, erfüllt das Filter wie frisch gefälltes Eisenoxydhydrat, schwindet beim Trocknen sehr zusammen und giebt ein gelbes, lockeres Pulver, mit einem Stich ins Bräunliche.

Man bemerkt auch, dafs die Substanz diese gelbe Farbe erst beim Zutritt der Luft annimmt; filtrirt man von der zuerst herausgefallenen Parthie ab, so bildet sich in der Flüssigkeit bald noch mehr von dem gallertartigen Körper und erscheint, wie man trotz der gelben Farbe der Flüssigkeit beobachten kann, fast farblos.

So wie er aber auf dem Filter von Flüssigkeit entblöfst wird, färbt er sich, bis er zuletzt fast bräunlichgelb erscheint. Filtrirt man beim Abschlufs der Luft, so bleibt er weit lichter. Einmal getrocknet, verändert er die Farbe nicht weiter. Selbst eine nur wenig gefärbte Substanz aber giebt mit siedendem Wasser wieder eine intensiv citronengelbe Lösung.

Es kann sein, daß diese Farbenveränderung von einem Ammoniakgehalt der Luft herrührt, denn Ammoniak und Alkalien überhaupt bewirken sie sehr schnell.

Man findet in der Flüssigkeit außer diesem Körper kein weiteres Zersetzungsproduct; sie trocknet bis auf den letzten Tropfen zu dieser amorphen gelben Masse ein.

Dieselbe ist den Analysen und ihrem Verhalten nach Mykomeleinsäure, jene Säure, die Liebig und Wöhler in ihrer berühmten Untersuchung der Zersetzungsproducte der Harnsäure durch Einwirkung von Ammoniak auf Alloxan (in der Form des Ammoniaksalzes) erhalten haben. Sie zeigte die nachstehenden Eigenschaften: Sehr wenig löslich in kaltem Wasser; vollkommen, mit schön gelber Farbe beim Erhitzen. Mit derselben Farbe lösen sie in der Kälte: Salzsäure, concentrirte Schwefelsäure, kohlen-saures Natron, phosphorsaures Natron. Leicht löslich mit fast orangegelber Farbe in Kali und Ammoniak. Die heiß bereitete wässrige Lösung wird von Alkohol nicht gefällt. In starkem Alkohol und Aether unlöslich.

Die kalische Lösung entwickelt beim geringsten Erwärmen Ammoniak. Eine Harnstofflösung löst mehr als reines Wasser.

Concentrirte Lösungen (besonders die mit Säuren) zeigen einen schwachen, lichtgrünen Dichroismus.

Die wässrige Lösung wird gefällt von salpetersaurem Silberoxyd: röthlich gelbe Flocken; salpetersaurem Quecksilberoxyd: gelber Niederschlag; essigsäurem Bleioxyd, das mit Ammoniak versetzt ist: gelber Niederschlag.

Salpetersäure löst die trockene Substanz mit Gasentwicklung und schwach röthlicher Farbe.

Beim Eindampfen und Behandeln mit Ammoniak erhält man die Murexidprobe wie mit Harnsäure.

Die bei 120° getrocknete Substanz zeigte folgende Zusammensetzung :

- I. 0,291 Grm. Substanz 0,349 Grm. CO₂ u. 0,096 Grm. HO.
- II. 0,302 „ „ von anderer Bereitung gaben 0,365 Grm. CO₂ und 0,100 Grm. HO.
- III. 0,272 Grm. Substanz gaben, mit Natronkalk geglüht und das Ammoniak in titrirter Schwefelsäure aufgefangen, 0,1043 Grm. N.

C ₈ H ₄ N ₄ O ₆ , HO	I.	II.	III.	Liebig u. Wöhler
C	32,22	32,71	32,90	— 33,13
H	3,36	3,66	3,67	— 3,57
N	37,58	—	—	38,35 38,36

Die bei 100° getrocknete Substanz enthält, scheint es, ein Aequivalent Wasser mehr :

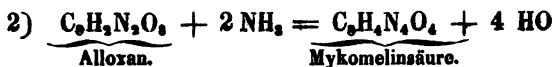
0,310 Grm. Substanz gaben 0,341 Grm. CO₂ und 0,1165 Grm. HO.

	C ₈ H ₄ N ₄ O ₆ , 2 HO	gefunden
C	30,37	30,00
H	3,79	4,17.

Versucht man, die Zersetzung der Harnsäure und Mykomelinsäure durch eine Gleichung auszudrücken, so sieht man zunächst, dafs sich die Formel der Harnsäure von der der Mykomelinsäure durch C₂O₂, welches die erstere mehr enthält, unterscheidet.



Entsteht aber die Mykomelinsäure nur durch das Zwischenglied Alloxan (als dessen Amid sie bekanntlich auch angesehen wird), so hätte man :



Die Eigenschaften der Mykomelinsäure, ihre Färbung, Löslichkeitsverhältnisse und Reactionen, ihr amorphes flockiges Aussehen u. s. w. erinnern lebhaft an gewisse gelbe oder bräunliche Harnsedimente, die man so oft beobachtet, die meistens als „amorphe Harnsäure, die von einem gelben Farbstoff nicht zu trennen ist“ in den physiologischen Abhandlungen aufgeführt werden. Da die Mykomelinsäure leicht die Murexidprobe zeigt und mit Kali Ammoniak entbindet, so könnte sie leicht mit gefärbter Harnsäure oder harnsaurem Ammoniak verwechselt worden sein.

Wie dem auch sei, es verdient vielleicht diese Bildungsweise der Mykomelinsäure aus Harnsäure die Aufmerksamkeit der Physiologen und dürfte dazu auffordern, auf das Vorkommen derselben im Harn zu achten.

IV. *Alloxantin.*

In Anschluss an diese Versuche hat Hr. Dr. Bukeisen gefunden, dass sich das Alloxantin, so behandelt wie die Harnsäure, mit Leichtigkeit ganz zersetzt. In eine Glasröhre mit Wasser eingeschmolzen und 180 bis 190° ausgesetzt zerfällt es unter langsamer Gasentwicklung. Die Lösung krystallisirt endlich in der Röhre nicht mehr beim Abkühlen, und an den von Flüssigkeit nicht benetzten Stellen hat sich eine kleine Menge eines nadelförmigen Sublimats gebildet. Beim Öffnen der Röhre tritt mit solcher Heftigkeit ein Strom comprimirtes Gases heraus, dass ein Aufsammeln unmöglich wurde. Inzwischen kann man in dem, die Röhre noch erfüllenden Theil wenigstens noch Ammoniak und Kohlensäure nachweisen.

Die Flüssigkeit giebt beim Abdampfen seideartige, concentrisch gruppirte Nadeln, die aus oxalsaurem Ammoniak bestehen. Damit stimmen ihre Reactionen und Zusammensetzung überein.

0,3538 Grm. Substanz gaben 0,256 Grm. CO₂ und 0,204 Grm. HO.

0,2296 Grm. Substanz gaben mit Natronkalk geglüht und in titrirter Schwefelsäure das Ammoniak aufgefangen 0,0519 N.

	C ₄ (NH ₄) ₂ O ₈	gefunden
C	19,34	19,7
H	6,46	6,4
N	22,58	—

Diese Zersetzung läßt sich in der Gleichung wiedergeben :



Die letzt beschriebenen Reactionen sind einer Versuchsreihe entnommen, die ich über das Zerfallen von Verbindungen verschiedener Typen unter diesen Bedingungen, also durch bloße Anwendung von Druck und Temperatur, bei alleiniger Gegenwart von Wasser, angestellt habe, wobei ich erwartete, daß möglichst einfache Spaltungen zu erzielen sein würden.

Diese Voraussetzung hat sich in mehreren Fällen schon bestätigt, und ich hebe für dielsmal nur hervor, daß auf solche Weise zusammengesetzte Aether so zerfallen, als hätte man sie mit Alkalien behandelt, d. h. Säure und Alkohol wieder erhalten werden. Essigäther giebt Essigsäure und Alkohol, Benzoäther Benzoësäure und Alkohol, Styracin Zimmtsäure und Styron. Es zerlegen sich ähnlich jene Verbindungen, die ich ähnlich constituirt glaube, wie diese zusammengesetzten Aether, die sogenannten Glucoside, Salicin, Phloridzin.

Unlösliche Proteïnsubstanzen, so Fibrin (welches mehrere Jahre unter Alkohol war aufbewahrt worden) und Caseïn,

gaben nach kurzer Zeit klare dünnflüssige Lösungen, die beim Abdampfen leimartige Rückstände hinterliessen. Von coagulirtem Albumin ist dieses Verhalten schon lange bekannt.

Ueber eine Verbindung von Silicium mit Wasserstoff;

von *F. Wöhler* und *H. Buff*.

(Aus d. VII. Bd. d. Abhandl. d. k. Gesellsch. d. Wissensch. zu Göttingen.)

Das Aluminium als Bestandtheil einer galvanischen Kette zeigt, je nach Beschaffenheit der Flüssigkeit, in welche man es eintaucht, Analogieen bald mit den schwer oxydirbaren Metallen, bald wieder im auffallendsten Grade mit den metallischen Grundlagen der Alkalien, und im Allgemeinen von einer Flüssigkeit zur andern so mannichfaltige Beziehungen, das man aus seinem Verhalten in einem gewissen Falle auf dasjenige in einem andern Falle bisher kaum mit einiger Sicherheit Folgerungen zu ziehen vermochte. Betrachtungen dieser Art gaben uns zunächst die Veranlassung, die elektrische Einwirkung des Aluminiums auf neutrale Chlorsalze einer Prüfung zu unterwerfen.

In den Lösungen des Chlornatriums, des Chlorammoniums, des Mangan- und Eisenchlorürs wird das Aluminium bei gewöhnlicher Temperatur kaum bemerkbar und selbst in der Siedhitze nur sehr wenig, obwohl unter sichtbarer Entwicklung von Wasserstoffgas angegriffen. Nach Tage langer Einwirkung bemerkt man Spuren von Thonerdehydrat in Gestalt einzelner zarter Flocken. Da man beim Zink, Eisen und bei anderen Metallen, die sich in Säuren unter Wasserstoffent-

wickelung auflösen, die Erfahrung gemacht hat, daß diese directe chemische Action unter dem Einflusse des electricischen Stroms immer vermindert und oft sogar ganz unterbrochen wird, so durfte man erwarten, daß das Aluminium, als positives Ende einer galvanischen Kette in Kochsalzlösung getaucht, nicht den geringsten directen chemischen Angriff erfahren werde. Wir waren daher überrascht, einen eingetauchten Aluminiumstab, vom Augenblicke des Schließens einer Kette von 8 bis 12 Bunsen'schen Paaren, unter starker Gasentwicklung an seiner Oberfläche sich auflösen zu sehen; und unsere Aufmerksamkeit wurde noch mehr gespannt, als einzelne der aufsteigenden Gasblasen bei dem Zerplatzen in der Luft sich von selbst entzündeten, und mit weißer Flamme, unter Erzeugung eines weißen Rauchs verbrannten.

Dieses eigenthümliche Gas, in Glasröhren, die mit Salzwasser gefüllt waren, gesammelt, liefs sich über der Salzlösung unverändert aufbewahren. Wenn man aber eine Luftblase oder eine Blase reines Sauerstoffgas zutreten liefs, explodirte es augenblicklich unter Feuererscheinung, indem sich zugleich der ganze innere Raum mit einem weißen Nebel erfüllte. Zuweilen konnten mehrere Sauerstoffblasen nach einander immer von Neuem Entzündung bewirken. Doch verschwand dadurch in allen Fällen nur ein kleiner Theil des Gasinhaltes. Der Rest, der sich dann nicht mehr bei der Berührung mit Sauerstoff von selbst entzündete, eudiometrisch geprüft, verhielt sich wie Wasserstoffgas.

An dem Aluminiumstab als positivem Pole hatte sich also Wasserstoffgas entwickelt, dem eine geringe Menge eines anderen, selbstentzündlichen Gases beigemischt war.

Die Leichtigkeit, womit sich dieses Gasmengenge beim Zutritt der Luft entzündete, blieb sich übrigens nicht immer gleich. Zuweilen geschah es unter heftigen Explosionen, begleitet von glänzender Lichterscheinung. Zuweilen wieder

trat die Entzündung nicht freiwillig ein, konnte aber herbeigeführt werden, indem man die auf der Flüssigkeit schwimmende Blase mit einem heißen Platindrahte berührte. Viele der aufsteigenden Blasen konnten selbst durch dieses Hilfsmittel nicht entzündet werden. Diese letzteren konnten folglich nur wenig oder nichts von dem selbstentzündlichen Gase enthalten haben. Wir erkannten bald, daß diese Verschiedenheiten theils von der Beschaffenheit des angewendeten Aluminiums, theils aber auch von der Erzeugungstemperatur des Gases abhängig waren. Wenn die Flüssigkeit, aus der es sich entwickelte, durch lange Dauer eines starken Stroms nach und nach erhitzt worden war, oder wenn man die Steigerung der Temperatur dadurch förderte, daß der Salzlösung nur eine kleine Aluminiumfläche dargeboten wurde, so nahm die Menge des selbstentzündlichen Gases ab, und endlich blieb es ganz aus. Die Abnahme dieses Gases und selbst sein gänzliches Ausbleiben war ohne merklichen Einfluß auf die Gasentwicklung im Allgemeinen. Die Erscheinung des selbstentzündlichen Gases konnte daher nur in einem untergeordneten Zusammenhange stehen mit der Art der Einwirkung des Aluminiums auf die Salzlösung. Eine weitere Bestätigung erhielt diese Folgerung durch die Erfahrung, daß die Gasentwicklung am positiven Pole, bei verschiedenen Aluminiumstücken von ungleicher Reinheit, sich so ziemlich unverändert zeigte, während die reichlichste Ausbeute an selbstentzündlichem Gase besonders von solchen Stücken erhalten wurde, die ziemlich viel Silicium enthielten.

Gestützt auf diese Erfahrungen benutzten wir zur Darstellung des Gases in der Folge vorzugsweise ein an Silicium reiches Aluminium, wozu das aus Paris im Handel vorkommende schon hinreichend geeignet ist, da es stets eine bedeutende Menge Silicium enthält; zugleich vermieden wir während der Dauer des electrolytischen Vorgangs möglichst

eine starke Erhitzung der Flüssigkeit. Wenn wir dadurch sicher waren, das selbstentzündliche Gas immer wieder erhalten zu können, so blieb gleichwohl das quantitative Verhältniß desselben immer nur gering. Da wir überdies kein Mittel fanden, dasselbe, ohne es zu zerstören, von dem in großem Uebermaße beigemengten Wasserstoff zu trennen, so mußten wir uns vorläufig auf die qualitative Untersuchung beschränken, aus der indessen unzweifelhaft hervorgegangen ist, daß dieses selbstentzündliche Gas eine Verbindung von Silicium mit Wasserstoff ist.

Wir verschafften uns zu diesem Zweck größere Quantitäten, bis zu 300 CC. des Gasgemenges. Sie wurden in einer am oberen Ende durch einen Hahn verschließbaren Glasglocke gesammelt. Liefs man dieses Gas durch die Oeffnung des Hahns unmittelbar in die Luft austreten, so entzündete es sich gewöhnlich von selbst und verbrannte mit weißer leuchtender Flamme, indem sich an dem Rande der Ausmündung ein weißer Anflug absetzte, der sich wie Kieselerde verhielt.

Wenn eine Scheibe von weißem Porcellan gegen die Flamme gehalten wurde, so bildeten sich daran Flecken, je nach ihrer Dicke von bräunlichgelber bis chocoladebrauner Farbe. Dieselben veränderten sich nicht in der Löthrohrflamme, waren in Wasser und Säuren unlöslich, lösten sich aber in Aetzkali unter Gasentwicklung. Diese Substanz konnte also nur aus Silicium bestehen.

Eine andere Menge des Gases wurde durch ein $1\frac{1}{4}$ Millimeter weites Rohr von schwer schmelzbarem Glase geleitet, in welches man zuvor mehrere schmale Streifen Platin gebracht, dann bis zum Erweichen des Glases erhitzt hatte. Die Platinfläche so wie die Glaswände bedeckten sich mit dem vorerwähnten braunen Anfluge, der auf dem Glase spiegelnd erschien und gleich dem aus der Flamme abgeschie-

denen die charakteristischen Eigenschaften des amorphen Siliciums zeigte. Das der äußeren Mündung des Glasrohrs entströmende Gas entzündete sich jetzt nicht mehr von selbst. Angezündet war seine Flamme gleichwohl heller als die des reinen Wasserstoffs; auch bildete sie noch immer einen weissen Nebel. Ein Theil des leicht entzündlichen Gases schien hiernach zurückgeblieben zu sein, obschon die gröfsere Menge augenscheinlich unter Abscheidung von Silicium zersetzt worden war. Die Gewichtszunahme des Glasrohrs betrug dessenungeachtet nur 4,5 Milligrm. auf 250 CC. des ursprünglichen Gasmengens.

Bei einer Wiederholung dieses Versuchs wurde das aus dem erhitzten Glasrohr strömende Gas über Salzwasser in einer graduirten Glocke aufgefangen. Es schien sein anfängliches Volum nicht geändert zu haben. Sicher liefs sich darüber nicht entscheiden, weil in der Röhrenverbindung beider Glocken etwas Luft zurückgeblieben war, und weil als Verbindungsstücke Gummischläuche angewendet werden mußten. Kleine Volumänderungen konnten daher der Wahrnehmung entgangen sein. Mit Hülfe des folgenden genaueren Verfahrens zeigte sich, dafs in der That eine geringe Volumvermehrung stattgefunden hatte.

Es wurden 183 CC. des Gases bei 23°, 2 C. und unter 331^{mm}, 1 Druck in einer 33^{mm} weiten, graduirten Glasglocke gesammelt. Letztere stand in einem hohen, mit Salzwasser gefüllten Cylinderglase. In diese Glocke wurde von unten ein dünner Platindraht eingeschoben, dessen beide Enden um dickere, in gebogene Glasröhren geschmolzene Platinstücke gewickelt waren. Die doppelschenkelig gebogenen Röhren enthielten Quecksilber und gestatteten dadurch eine leitende Verbindung des Drahts nach Aussen. Diese Anordnung war getroffen worden, um den dünnen, sich fast durch die ganze Länge der Glocke in doppelter Linie erstreckenden Draht mittelst

des electrischen Stroms zum Glühen bringen zu können. Die Erreichung dieses Zwecks wurde indessen durch den bekannten abkühlenden Einfluss des Wasserstoffs über alle Erwartung erschwert, und erforderte einen Strom, dessen Stärke diejenige, wobei derselbe Draht in der Luft zum Glühen kam, um mehr als das Dreifache übertraf. Während des Glühens bedeckte sich der Draht seiner ganzen Länge nach mit Silicium. Leider wurde aber auch die Innenwand der Glasglocke theilweise mit einem dünnen Anfluge davon bedeckt, wodurch die Hoffnung, auf diesem Wege zugleich eine genauere Gewichtsbestimmung des Siliciumgehaltes zu gewinnen, getäuscht wurde. Nach dem vollständigen Erkalten des Glases ergab sich bei 21° Lufttemperatur und unter $331''',54$ Druck ein Gasvolum von 190 CC., welches sich nach mehrmals wiederholtem Erglühen des Platindrahts und Abkühlung nicht weiter änderte. Der Zutritt von Sauerstoff zu demselben bewirkte unmittelbar keine Entzündung mehr, und als dieselbe durch erneuertes Glühen des Platindrahts herbeigeführt wurde, bildeten sich keine weissen Nebel. Das selbstentzündliche Gas war also unter Abscheidung von Silicium vollständig zerstört worden. Die beiden gemessenen Gasvolumen auf 0° und $336''',9$ Druck reducirt, gaben 165,76 und 173,61 CC. Das anfängliche Volum hatte also durch Entfernung seines Siliciumgehaltes um 7,85 CC. zugenommen. In einem andern Falle waren 70,66 CC. des Gasgemenges in 74,79 reinen Wasserstoff verwandelt worden.

Diese Erfahrungen sind leider unzureichend, um über die quantitative Zusammensetzung des selbstentzündlichen Gases Aufschluss zu geben; doch dürfen wir als ausgemacht betrachten, dass dieses Gas eine Verbindung ist von Silicium mit Wasserstoffgas, dessen Volum dabei eine Verdichtung erfahren hat.

Das Silicium-Wasserstoffgas ist in reinem, luftfreiem Wasser, gleich wie im Salzwasser unlöslich. Verdünnte Schwefelsäure und Salzsäure lassen dasselbe unverändert. Mit Aetzkalilösung geschüttelt wird es schon bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt, und zwar unter Vermehrung des Gasvolums. Mit Chlor entzündet es sich ähnlich und selbst noch leichter als mit Sauerstoff.

Aus den Lösungen des Chlorkaliums, Chlorammoniums, des Eisen- und Manganchlorürs und selbst des Chloraluminiums entwickelt das Aluminium als positiver Pol, ähnlich wie aus Salzwasser, ein Gemenge von Wasserstoffgas mit wenig Silicium-Wasserstoffgas. Auch in Salzsäure, so weit verdünnt, daß sie das Aluminium für sich nur wenig angreift, entstand unter Mitwirkung des Stroms sogleich eine starke Entwicklung von Wasserstoffgas mit einzelnen Blasen von Siliciumwasserstoffgas das sich an der Luft entzündete.

Wir haben eine große Zahl von Versuchen gemacht, die Bildung des Siliciumwasserstoffs auf rein chemischem Wege in die Gewalt zu bekommen, ohne aber bis jetzt den Zweck zu erreichen. Nur noch auf eine Art haben wir seine Bildung, wiewohl nur in kleiner Menge, beobachtet, nämlich bei der Auflösung von siliciumhaltigem Aluminium in verdünnter Chlorwasserstoffsäure. Wird das sich entwickelnde und durch Chlorcalcium getrocknete Wasserstoffgas angezündet, so brennt es mit leuchtenderer Flamme als reines Wasserstoffgas, und hält man gegen dieselbe eine kalte Glasfläche, so bildet sich darauf ein weißer Hauch von Kiesel-erde und selbst zuweilen ein bräunlicher Hauch von Silicium. Treibt man das getrocknete Gas durch ein an einer Stelle glühendes enges Glasrohr, so bildet sich hier ein sehr deutlicher brauner Spiegel von Silicium. Nie aber erhielten wir auf diese Weise ein an Siliciumwasserstoff so reiches Gas,

dafs es sich von selbst entzündete, selbst wenn wir ein Aluminium anwandten, das durch Schmelzen mit Wasserglas und Kryolith*) mit Silicium übersättigt war. Wir vermuthen, dafs das den electrolytischen Vorgang begleitende Siliciumwasserstoffgas einen gleichen Ursprung hat, dafs nämlich in beiden Fällen Wasserstoff im Entstehungszustande mit dem im Aluminium enthaltenen Silicium in Berührung kommt. Jedoch scheint nur die mit dem Aluminium chemisch verbundene kleine Menge Silicium, und nicht das blofs Eingemengte die Verbindung mit dem Wasserstoff eingehen zu können, denn die bei weitem gröfsere Menge des Siliciums fällt während der Auflösung des Aluminiums davon ab, theils in Gestalt krystallinischer Blättchen, theils als feines schwarzes Pulver.

Wenn das Aluminium, sei es mit rein metallischer Oberfläche oder bereits schon mit Silicium überdeckt, als *negativer* Pol einer galvanischen Kette in eine Salzlösung getaucht wird, so bildet sich keine Spur von selbstentzündlichem Gase, das Aluminium wird nicht angegriffen und verliert nichts von seinem Gewichte.

Die sonderbare Eigenschaft des Aluminiums, in den Lösungen vieler Chlorsalze, in welchen es für sich unauflöslich ist, sowohl als negativer wie als positiver Pol einer galvanischen Kette Wasserstoffgas auszuschleiden, eine Eigenschaft, die, soweit uns bekannt, ohne Analogie ist, kann nur die Folge sein eines vom rein electrolytischen Vorgange in secundärer Abhängigkeit stehenden chemischen Processes. Darauf deutet zunächst der Umstand hin, dafs die Gasmengen an beiden Polen in keinem einfachen und ganz unveränderlichen Verhältnisse zu stehen scheinen. In der folgenden Tafel sind einige der von uns ausgeführten Messungen zusammengestellt. Die bezeichneten Ablenkungen beziehen

*) Vergl. diese Annalen CII, 382.

sich auf die Nadel einer Tangentenbussole, haben jedoch nur eine approximative Geltung, da man kein Gewicht darauf legte, die Stromstärke im Laufe eines Versuchs absolut unveränderlich zu erhalten.

Ablenkung der Nadel in Graden	Wasserstoffgas in CC. am		Verhältniß beider Gasmengen wie 100 zu
	— Pole	+ Pole	
10°,9	23,4	5,5	23,50
20°,7	27,1	6,0	22,14
29°,0	39,5	8,25	20,88
34°,0	31,5	9,75	30,95 (*)
35°,0	695,6	165,8	23,83
46°,0	52,5	11,5	21,90
48°,0	52,0	12,0	23,08.

Mit einziger Ausnahme des vierten mit (*) bezeichneten Versuchs enthielt das Gas des positiven Pols stets Silicium-Wasserstoff. Bei diesem Versuche war nur eine kleine Aluminiumfläche dem Strom ausgesetzt worden, die Zersetzung ging unter starker Erwärmung vor sich, und in Folge der Erhitzung der Flüssigkeit dauerte die Gasentwicklung auch nach Unterbrechung des Stroms mit abnehmender Stärke noch einige Zeit fort. In allen übrigen Fällen hätten durch Ausscheidung des Siliciums die in der vierten Spalte enthaltenen Zahlen noch etwas zunehmen müssen. So erhielt man im fünften Versuche aus 165,8 CC. Gas durch Abscheidung des Siliciums 173,6 CC., was fast genau $\frac{1}{4}$ von dem am negativen Pole gesammelten Gase ausmacht. Die Messungen waren mit großer Sorgfalt ausgeführt und auf 0° und 336''',9 reducirt. Doch mag das Verhältniß 4 : 1 nur ein zufälliges sein. Jedenfalls sehen wir bis jetzt keinen nothwendigen Grund dafür ein.

Die Gewichtsmenge des aufgelösten Aluminiums ist mehrmals mit der Wirksamkeit des electrolytischen Vorgangs, als deren Maß das Volum des am negativen Pole entwickelten

Wasserstoffs dienen konnte, verglichen worden. So wurde erhalten :

Wasserstoffgas bei 0° und unter 336 ^{mm} ,9 Druck		Gewichtsverlust des Aluminiumdrahts in Milligramm.	
CC.	Milligramm.	gefunden	berechnet
51,9	4,65	53,5	42,5
222,2	19,90	247,8	181,8
240,3	21,50	257,6	196,6.

Der berechnete Gewichtsverlust entspricht der Annahme, daß 3 Aequivalente des am Aluminium sich abscheidenden Chlors sich mit 2 Aeq. Aluminium zu Aluminiumchlorid verbunden. Die wirkliche Gewichtsabnahme betrug aber reichlich um $\frac{1}{4}$ mehr. Nur ein kleiner Theil dieses Unterschiedes kann auf Rechnung des während der Auflösung des Aluminiums sich gleichzeitig losreisenden Siliciums gebracht werden. Die beiden ersten Versuche waren mit einem Drahte ausgeführt worden, der nur Spuren von Silicium enthielt. Der bei dem dritten Versuche benutzte Draht enthielt 6,25 pC. Silicium. Im Gewichtsverluste konnten hiernach ungefähr 16 Milligramm Silicium eingeschlossen sein. Damit stimmte die directe Bestimmung gut überein. Man hatte nämlich die electrolytische Auflösung des Drahts in einer besonderen porösen Zelle (gebildet aus einem weiten Glasrohr, dessen untere Oeffnung mit Blase umbunden war) vor sich gehen lassen, wodurch es leicht wurde, die Abfälle zu sammeln, nach sorgfältigem Auswaschen unter der Luftpumpe zu trocknen und zu wägen. Man fand 13 Milligramm. Diese Masse enthielt kein Aluminium mehr, denn Salzsäure löste nichts davon auf. Ausglühen bewirkte keine Aenderung des Gewichtes. Da höchstens einige Milligramme Silicium in Verbindung mit Wasserstoff fortgegangen sein konnten, so nahmen wir 16 Milligramm. als den Siliciumgehalt des Gewichtsverlustes der Aluminiummasse. Das wirklich aufgelöste Aluminium betrug demnach $257,6 - 16 = 241,6$, während als

Aluminiumchlorid nur 196,6 hatte aufgenommen werden können. Der Unterschied von 45 Gewichtstheilen, d. h. nahe $\frac{1}{4}$ der berechneten Menge konnte sich nicht mit Chlor verbunden haben, und mußte folglich in Form von Thonerde in die Flüssigkeit übergegangen sein.

Hierdurch nun erklärt sich die Bildung von Wasserstoffgas am positiven Pole, deren Menge ebenfalls beiläufig $\frac{1}{4}$ von dem electrolytisch abgesetzten Wasserstoff ausmachte.

In den unlöslichen Abfällen des positiven Pols fand sich keine Thonerde; dieselbe mußte sich folglich mit dem gleichzeitig entstandenen Chloraluminium zu einem im Wasser löslichen basischen Aluminiumchlorid vereinigt haben. In der That läßt sich die Existenz einer solchen Verbindung leicht darthun.

Das Aluminium wird, wie bereits bemerkt wurde, in reiner Salzlösung äußerst wenig, jedoch unter Abscheidung von Thonerdehydrat angegriffen. Nimmt man anstatt der reinen Salzlösung eine solche, in welcher durch den elektrischen Strom in einer besonderen, den positiven Pol umschließenden porösen Zelle sich Chloraluminium gebildet hatte, worin also in keinem Falle freie Säure, aber auch kein freies Alkali enthalten sein konnte, so wird ein Aluminiumdraht, zumal in der Hitze, merklich mehr als in reiner Salzlösung angegriffen. Gleichwohl entsteht kein Niederschlag von Hydrat. Dagegen verschwindet das in reiner Salzlösung erzeugte Hydrat, wenn chloraluminiumhaltige Salzlösung zugesetzt und damit geschüttelt, oder wenn das Gemische erwärmt wird.

Ebenso wird der in einer Lösung von sublimirtem Chloraluminium durch Zusatz einiger Tropfen Ammoniak gebildete Niederschlag durch Schütteln, oder rascher durch Erwärmen in Menge wieder aufgenommen und Aluminium wird in einer

Lösung dieses Salzes unter Wasserstoffgas-Entwicklung in Menge aufgelöst.

Wenn man die Electrolyse des Salzwassers in zweien durch eine poröse Wand getrennten Zellen vor sich gehen läßt, dann die Flüssigkeiten beider Zellen vermischt, so wird das am positiven Pole dargestellte basische Chloraluminium durch das am negativen Pole entstandene Aetznatron vollständig ausgefällt.

Das Auftreten von Wasserstoffgas am electropositiven Aluminiumdraht in Kochsalzlösungen, liefs uns anfänglich vermuthen, dafs unter Vermittelung des electricen Stroms ein Aluminium-Chlorür gebildet werde, das dann durch die Berührung mit Wasser unter Wasserstoffentwicklung sich theilweise in Thonerde umwandle. Wir muften jedoch diese Annahme wieder fallen lassen, indem es uns auf keinem anderen Wege gelungen ist, dieses hypothetische Chlorür, sei es für sich oder in Verbindung mit anderen Körpern, darzustellen. Wir erhielten es z. B. nicht, als wir durch ein mit Aluminiumstücken gefülltes, bis kaum zum Glühen erhitztes Glasrohr Chlorwasserstoffgas leiteten, welches dabei sehr leicht und vollständig zersetzt wurde, aber unter Bildung des gewöhnlichen Chloraluminiums, Al^2Cl^3 .

Es scheint somit, dafs die leichte Auflöslichkeit des basischen Chloraluminiums die einzige Ursache ist, warum unter dem Einflusse des Stroms das Aluminium als positiver Pol einer Kette in gröfserer Menge aufgelöst wird, als sich mit dem an seiner Oberfläche electricch abgesetzten Chlor direct verbinden kann.

**Ueber die Affinität zwischen Stickstoff und Titan ;
von H. Sainte-Claire Deville und F. Wöhler.**

Durch die folgenden Beobachtungen glauben wir beweisen zu können, daß zwischen Stickstoff und Titan eine unerwartet große Affinität besteht, daß sich dieses Metall, wenigstens im Trennungszustande, unmittelbar mit dem Stickgas der atmosphärischen Luft zu verbinden vermag, daß nichts schwieriger ist als die Darstellung eines ganz stickstofffreien Titans, und daß alle die Körper mit kupferrother oder messinggelber Farbe, die bei den früheren Reductionsversuchen von Berthier und andern erhalten und als metallisches Titan bezeichnet wurden, in der That aus Stickstofftitan bestehen. Wie von den beiden Elementen der Luft der Sauerstoff dasjenige ist, welches sich am kräftigsten der Erhaltung vieler Grundstoffe in ihrem Elementarzustande widersetzt, so ist es für das Titan bei hoher Temperatur der Stickstoff. Während die mit Kohle ausgekleideten gewöhnlichen Schmelzgefäße bei hoher Temperatur für den Sauerstoff der Ofenluft als solchen undurchdringlich sind, werden sie mit Leichtigkeit von dem Stickgas durchdrungen, das von dem Titan aufgenommen wird, wenn es im Tiegel mit einem glühenden Gemenge von Titansäure und Kohle in Berührung kommt. Die Affinität zwischen beiden Körpern ist so groß, daß, wenn man nach dem Verfahren von Berzelius in einem nur lose bedeckten Porcellantiegel Titan durch Erhitzen von Fluortitankalium mit Natrium reducirt, man in dem so erhaltenen wirklich metallischen Titan fast stets kupferfarbene Blättchen bemerkt, die, wie man sich leicht überzeugen kann, Stickstofftitan sind. Diese Beobachtung, die wir bei Versuchen, die Eigenschaften des Titans im compacten Zustande kennen zu lernen, zufällig machten, war es, welche die fol-

genden Versuche veranlafste. Zuvor wollen wir daran erinnern, dafs das reine Titan, wie es zuerst von Berzelius erhalten und später von dem einen von uns näher beschrieben wurde *), ein dunkelgraues Pulver ist, ähnlich dem durch Wasserstoffgas reducirten Eisen, dafs es beim Erhitzen an der Luft mit der glänzendsten Feuererscheinung verbrennt, und dafs es von Chlorwasserstoffsäure unter lebhafter Wasserstoffgasentwicklung leicht zu Chlorür aufgelöst wird, aus welcher farblosen Lösung Ammoniak schwarzes Oxydulhydrat fällt. In diesem reinen Zustande kann man das Titan mit Sicherheit nur erhalten, wenn man in ein zuvor mit Wasserstoffgas gefülltes Rohr von Porcellan oder böhmischem Glas zwei Schiffchen einbringt, das eine gefüllt mit Fluortitankalium, das vordere mit Natrium, und dieses allmählig zum Glühen erhitzt, während man einen Strom von getrocknetem und völlig luftfreiem Wasserstoffgas durch das Rohr gehen läfst, so dafs das Natrium dampfförmig zu dem Titansalz geführt wird. Nach dem Erkalten wird die Masse mit vielem warmem Wasser behandelt.

Der erste Versuch, den wir vornahmen, war folgender : Wir machten ein inniges Gemenge von 51 Grm. Titansäure und 9 Grm. Kohle, nämlich in dem Verhältnifs, worin sie unter Bindung von Stickstoff die Substanz der Hochofenwürfel, $Ti_2C_2N + 3 Ti_2N$ bilden konnten. Mit diesem Gemenge wurde ein Kohlenschiffchen gefüllt und dieses in ein auswendig vor dem Verbrennen geschütztes Rohr von dichter Kohle gestellt, welches vermittelst des Gebläses bis zu der Temperatur, bei der Platin flüssig wird, erhitzt wurde, während man einen Strom von Stickgas, entwickelt aus salpetrigsaurem Ammoniak und wohl gewaschen und getrocknet, hindurchgehen liefs. So wie jene Temperatur erreicht war

*) Diese Annalen LXXIII, 48.

und das Gas im raschen Strom hindurchging, war deutlich zu bemerken, daß das Schiffchen weißglühender, leuchtender wurde, als das umgebende Rohr. Zugleich wurde das Stickgas, so rasch sein Strom in dieser Periode sein mochte, so vollständig absorbiert, daß an dem anderen Ende nur Kohlenoxydgas aus dem Rohr trat, leicht entzündbar und von selbst fortbrennend, zum Beweise, daß es kein anderes Gas beigemischt enthielt. Als seine Bildung aufhörte, wurde der Apparat unter fortwährendem Hindurchströmen von Stickgas erkaltet gelassen.

Der Inhalt des Schiffchens war in eine krystallinische, metallglänzende, theils kupferfarbene, theils lebhaft messinggelbe Substanz verwandelt. In Salzsäure war sie unlöslich. Mit Kalihydrat in einem mit einer Gasröhre versehenen Rohr geschmolzen, entwickelte sie so viel Ammoniak, daß das Wasser, in welches das Gasrohr mündete, alkalisch und stark riechend wurde. In Chlorgas erhitzt verbrannte sie zu liquidem Titanchlorid, unter gleichzeitiger Bildung der gelben flüchtigen Krystalle von Cyantitanchlorid*), erkennbar an dem heftigen Geruch des Cyanchlorids, den sie in Berührung mit Wasser entwickelten.

Hieraus geht unzweifelhaft hervor, daß in diesem Falle die Substanz der Hochfenwürfel gebildet worden ist, daß diese in den Hochöfen auf gleiche Weise aus dem Stickgas der Gebläseluft entstehen können**), daß also der Stickstoff, selbst als freies Gas, zu dem Titan eine so große Affinität hat, daß er sich mit ihm, wenigstens wenn er es bei sehr

*) A. a. O. S. 35 u. 219.

**) Der eine von uns hat indessen bewiesen, daß hier ihrer Entstehung auch die Bildung von Cyankalium vorausgehe, daß man sie jedenfalls durch heftiges Glühen von Titansäure mit Cyankalium hervorbringen kann. A. a. O. S. 41.

hoher Temperatur im Entstehungszustande trifft, unter Feuererscheinung vereinigt.

Als wir das so erhaltene metallglänzende Product in einem Kohlentiegel, der in einem Kalktiegel stand, eine Viertelstunde lang einer Temperatur ausgesetzt hatten, die noch über dem Schmelzpunkt des Platins liegt, nämlich einer Temperatur, bei der Rhodium flüssig wird, fanden wir das Volumen der Masse, die nicht geschmolzen war, bedeutend vermindert, diese aber mit treppenförmig über einander gehäuften kleinen octaëdrischen Krystallen bedeckt; — eine Bestätigung der zuerst von Zinken und später auch von dem einen von uns gemachten Beobachtung*), das die Hochofenwürfel in sehr hoher Temperatur flüchtig sind und das sie sich wahrscheinlich durch Sublimation gebildet haben. Auch ist zu erwähnen, das bei dem obigen Versuch die Flamme im Innern des Ofens leuchtend war, ohne Zweifel von dem verflüchtigten Titan.

Um die vermuthete Durchdringlichkeit der Kohlentiegel für das Stickgas der Ofenluft zu bestätigen, setzten wir ein Gemenge von 25,5 Grm. Titansäure und 4,5 Grm. Kohle, also im Verhältnifs zur Bildung der Titanwürfel, in einem verschlossenen Kohlentiegel 3 Stunden lang in einem Windofen einer Temperatur aus, bei der Nickel vollkommen flüssig wird. Das Product war eine ungeschmolzene, schwach zusammengesinterte, bräunlichgelbe Masse, die schon unter der Lupe im Sonnenschein und noch deutlicher unter dem Mikroskop vollkommen metallisch broncefarben erschien. Ungefähr 1 Grm. davon mit Kalihydrat geschmolzen bildete so viel Ammoniak, das damit eine Menge sublimirter Salmiak

*) A. a. O. S. 42.

und aus diesem Platindoppelsalz dargestellt werden konnte, — gewiss ein merkwürdiger Weg der Verwandelbarkeit des Stickgases der Luft in Ammoniak.

In trockenem Chlorgas erhitzt entzündete sich diese Substanz und verglimmte unter Bildung von liquidem Titanchlorid und deutlichen Spuren der Krystalle von Cyanitanchlorid. Indessen blieb noch etwas unveränderte Titansäure zurück.

Der dritte Versuch, den wir vornahmen, war folgender. In ein vorher mit Stickgas gefülltes böhmisches Glasrohr wurden zwei Porcellanschiffchen gestellt, das vordere mit Natrium, das andere mit Fluortitankalium gefüllt und das Rohr bis zum vollen Glühen erhitzt, während ein Strom von getrocknetem Stickgas hindurchgeleitet wurde, bereitet vermittelt Phosphor aus atmosphärischer Luft. Nachdem alles Natrium aus dem Schiffchen verflüchtigt war, wurde das Rohr erkalten gelassen, während noch ein schwacher Strom von Stickgas hindurchging. Das Salz war in eine dunkelbroncefarbene Masse verwandelt, die mit Salzsäure, womit sie anfangs schwach Wasserstoffgas entwickelte, ausgekocht wurde. Das Product war ein dunkelbraunes, in der Sonne metallisch schimmerndes Pulver, das unter dem Mikroskop aus lebhaft metallglänzenden, messinggelben Blättchen und Prismen bestehend erschien. Mit Kalihydrat geschmolzen bildete es eine Menge Ammoniak.

Als wir in einem Porcellanrohre auf einem Schiffchen Aluminium bis zum Schmelzen erhitzten, und einen Strom von Wasserstoffgas, der durch erwärmtes Titanchlorid gegangen war, also ein Gemenge von Wasserstoffgas und Titanchloridgas darüber leiteten, bildete sich viel violettes Titanchlorür und Aluminiumchlorid, und das Aluminium verwandelte sich in eine dunkle aufgequollene Masse, die von Salzsäure unter starker Wasserstoffgasentwicklung und mit purpur-

rother Farbe aufgelöst wurde, unter Abscheidung eines metallischen, broncefarbenen Pulvers, das von der Säure nicht weiter angegriffen wurde und das mit Kalihydrat geschmolzen eine Menge Ammoniak entwickelte. Wir haben diese Beobachtung zweimal zufällig gemacht, bei Versuchen, die wir in anderer Absicht anstellten. Sie giebt einen weiteren Beweis von der grossen Affinität zwischen Stickstoff und Titan, denn wir können in diesem Falle die Bildung des Stickstofftitans nur aus der zufälligen Gegenwart von Stickgas in dem Apparat erklären, herrührend zum Theil wenigstens von Luft, die bei der Wasserstoffentwicklung mit eingegossen wurde.

Gleichwie bei der Reduction mit Natrium sich Stickstofftitan bildet, wenn die Luft Zutritt hat, so ist dieses auch bei Anwendung von Aluminium der Fall. Als wir Aluminium mit Fluortitankalium und einem Gemenge von Chlorkalium und Chlornatrium zusammenschmolzen, bekamen wir einzelne, nicht vereinigte graue Metallmassen, in denen schon mit bloßen Augen kupferrothe, sehr krystallisirte Partikel von Stickstofftitan zu bemerken waren. Sie blieben bei der Auflösung des Aluminiums in Salzsäure zurück und entwickelten, mit Kalihydrat geschmolzen, Ammoniak.

Titansäure, auf einem Porcellanschiffchen in einem Flintenrohr bis zum starken Glühen in einem Gemenge von Wasserstoffgas und Stickgas erhitzt, wurde grauschwarz, enthielt aber dann keinen Stickstoff.

Ueber den Fichtelit;
von T. Edwards Clark aus Cambridge in Massachusetts.

In dem Jahre 1841 beschrieb Bromeis*) unter dem Namen *Fichtelit* ein fossiles Harz, das ihm von Hrn. Fikentscher mitgetheilt worden war, welcher es in den Torflagern bei Redwitz in Bayern entdeckt hatte. Die Freundlichkeit Prof. v. Liebig's machte es mir möglich, diese interessante Substanz nochmals zu untersuchen, welche für diesen Zweck von Hrn. Apotheker Schmidt in Wunsiedel gesammelt und Hrn. Prof. v. Liebig zugesendet worden war.

Die Torflager, in welchen das Harz sich findet, sind mehrere Fufs dick und enthalten beträchtliche Mengen von Holz, Stämmen und Zweigen, welches sich in verschiedenem Grade erhalten hat. Der grössere Theil dieses Holzes ist Fichtenholz, welches trotz des vielhundertjährigen Verweilens in diesen Torflagern so wenig verändert ist, dafs es im ganzen äufseren Aussehen — abgesehen von seiner dunkelen Farbe — nicht von wohl getrocknetem Holz derselben Art verschieden ist, wie es jetzt noch in der Nähe wächst. Es läfst sich ebenso schneiden und spalten und zeigt nur um wenig geringere Zähigkeit. Unger**), welcher dieses Holz mikroskopisch untersucht hat, sagt, dafs es unzweifelhaft der jetzt noch lebenden Art *Pinus sylvestris* angehört; dafs es sehr gut erhalten ist, dafs aber in einzelnen Theilen der weiteren Gefäße eine eigenthümliche Veränderung stattgefunden hat, durch welche die Wandungen dieser Gefäße

*) Diese Annalen XXXVII, 304.

**) Annalen der Physik und Chemie LIX, 55.

ihren Zusammenhang und ihre Textur verloren. Die anderen in diesen Torflagern gefundenen Holzarten sind bei weitem weniger gut erhalten. Zahlreich finden sich Ueberbleibsel von Birken (*Betula alba*), Erlen (*Alnus glutinosa*) und Hasel (*Corylus avellana*); dieselben Holzarten finden sich auch jetzt noch in der Nähe.

In dem Fichtenholz, das die Torflager einschloßen, kommt das fossile Harz vor, welches der Gegenstand der vorliegenden Untersuchung ist. Es findet sich hauptsächlich zwischen den Jahresringen des Holzes, die sich von einander getrennt haben oder nur noch locker unter einander zusammenhängen. Hier bildet es Schichten, oft $\frac{1}{8}$ Zoll dick, von glänzenden durchsichtigen Blättchen, welche mehr oder weniger gelbliche Färbung zeigen und über einander gelagert sind. An einzelnen Stellen des Holzes zeigen sich anscheinend kleine Körnchen des Harzes mit holziger Substanz gemischt, aber bei der Betrachtung unter dem Mikroskop erscheinen dieselben als kleine Krystalle, deren Flächen schief zu einander geneigt sind. Ich fand keinen Krystall, der groß und regelmäßig genug ausgebildet gewesen wäre, um seine Form bestimmen zu lassen.

Das Vorkommen des Harzes ist indessen nicht auf die Jahresringe beschränkt; wird das Holz in irgend einer Richtung gespalten, so kommen zahlreiche glänzende Punkte zum Vorschein, welche zeigen, daß das Holz mit dem Harz ganz gesättigt ist.

Um das Harz aus dem Holz zu gewinnen, wird das letztere auf der Drehbank oder in anderer Art zu feinen Spähnen zerkleinert und diese werden mit Aether während mehrerer Stunden ausgekocht. Die Flüssigkeit wird dann abgeseigt, frischer Aether dem Holz zugesetzt und abermals 2 bis 3 Stunden lang gekocht. Diese zwei ätherischen

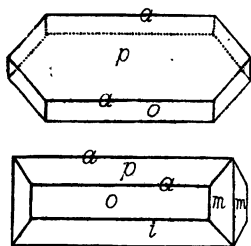
Auszüge werden nun zusammengewaschen und durch Abdestilliren von Aether beträchtlich concentrirt; dem Rückstand wird starker Alkohol zugesetzt; bis Alles gelöst bleibt. Aus dieser Lösung ließen sich keine Krystalle erhalten, auch nicht bei dem Abkühlen auf 0° ; bei letzterer Temperatur schied sich nur unten in der Flüssigkeit ein röthliches Oel aus.

Um das Harz von anderen organischen Substanzen zu befreien, deren Anwesenheit vermuthet wurde, setzte ich essigsames Bleioxyd zu. Der sich ausscheidende reichliche und schwere Niederschlag wurde auf ein Filter gebracht und das Filtrat nach Abscheidung des überschüssig zugesetzten Blei's mittelst Schwefelwasserstoff, und Kochen der Flüssigkeit mit dem Schwefelblei um erstere zu entfärben, bis zu einigen Graden unter 0° erkaltet, wo sich lange prismatische Krystalle ausschieden. Die Anwesenheit fremder Körper oder das Hineinbringen eines Krystalls des Harzes in die alkoholische Lösung befördert wesentlich die erste Krystallbildung.

Ehe man das Holz zerkleinert, isolirt man zweckmäßig möglichst viel von dem Harz durch Abschaben, denn die Lösung dieser Portion in Alkohol und Aether giebt sehr leicht Krystalle.

Der durch essigsames Bleioxyd hervorgebrachte, in Aether unlösliche Niederschlag wurde in Alkohol zertheilt und mittelst Schwefelwasserstoff zersetzt; die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit gab unter 0° erkaltet Krystalle, welche ich noch nicht untersucht habe.

Die auf die angegebene Art künstlich dargestellten Krystalle des Fichtelits sind monoklinometrische Prismen mit orthodiagonalen Endflächen; manchmal zeigen sich auch die \perp Flächen eines orthodiagonalen Doma's. An dem Prisma sind die Winkel 97° und 83° ; die orthodiagonalen Endflächen stumpfen die schärferen Prismenkanten ab; die basische



Endfläche p ist zu der orthodiagonalen Endfläche o unter 127° , die \perp Fläche des orthodiagonalen Doma's i zu der orthodiagonalen Endfläche o unter 128° , zu der basischen Endfläche p unter 105° geneigt. Die Krystalle sind in der Richtung der Orthodiagonale verlängert ausgebildet; die

Flächen des Prisma's m sind meist nur sehr niedrig. Wird die Fläche p in dem Stauroscop mit den Seiten $\alpha\alpha$ eingestellt, so zeigt sich das Kreuz normal stehend, zum Beweis, dass die Krystalle nicht dem triklinometrischen Systeme angehören. Die Winkelmessungen konnten übrigens nur mittelst reflectirten Kerzenlichtes und unter Zuhülfenahme einer Loupe angestellt werden.

Der Fichtelit schmilzt bei 46° C., aber die geschmolzene Masse erstarrt erst bei 36° ; verschiedene Portionen des Harzes ergaben den Schmelz- und den Erstarrungspunkt, die um 10° von einander liegen, übereinstimmend. Eine so große Differenz zwischen dem Schmelz- und dem Erstarrungspunkt ist indessen auch an anderen Körpern wahrgenommen worden. So z. B. erstarrt die Oelsäure erst bei dem Abkühlen auf 4° , während ihr Schmelzpunkt 14° ist; Doeglingsäure, welche bei 16° schmilzt, erstarrt erst bei einigen Graden unter 0° .

Zur Bestimmung des Siedepunkts des Fichtelits wurden etwa 5 Grm. desselben in eine kleine Retorte gebracht, in welche ein bis zu 320° gehendes Thermometer eingesetzt war. Letzteres wurde fast mit der Oberfläche des geschmolzenen Harzes in Berührung gebracht und die Hitze dann verstärkt bis das Thermometer 310° zeigte. Das Thermometer wurde jetzt herausgenommen und die Retorte noch stärker erhitzt; bald begannen nun Oeltropfen überzugehen und sich

in dem Hals der Retorte anzusammeln, welche bei dem Abkühlen mehr oder weniger deutlich krystallinisch erstarrten. Das Uebergegangene krystallisirte aus der Lösung in Alkohol und Aether wie der ursprüngliche Fichtelit und besaß denselben Schmelz- und Erstarrungspunkt. Der Fichtelit kann somit ohne Zersetzung überdestillirt werden; doch liegt sein Siedepunkt gewiß über 320° , denn das Thermometer war in raschem Steigen begriffen gewesen, als es aus der Retorte genommen wurde. Bei der Destillation machte sich ein eigenthümlicher aber angenehmer Geruch bemerkbar, und ein kleiner Theil des Harzes zersetzte sich unter Ausscheidung von Kohle.

Wasserfreie Schwefelsäure zersetzt den Fichtelit vollständig. Eine kleine Menge des letzteren wurde in ein Reagenströhrchen gebracht und die Schwefelsäure zugefügt, worauf, schon in der Kälte, heftige Einwirkung erfolgte, schweflige Säure entwickelt wurde und das Innere des Röhrchens sich durch ausgeschiedene Kohle schwärzte.

Einer andern Portion Fichtelit wurde Nordhäuser Schwefelsäure zugesetzt und die Masse im Wasserbad erwärmt; es entwickelte sich langsam schweflige Säure und die Lösung färbte sich tiefroth. Um zu sehen, ob eine Verbindung mit Schwefelsäure hier stattgefunden habe, wurde Wasser zugesetzt und das Ganze mit kohlensaurem Baryt erhitzt; die von dem Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit gab indessen auch nach starker Concentration keine Krystalle eines löslichen Barytsalzes. Bei mehrfach abgeänderten Versuchen wurde ebensowenig eine organische Schwefelsäureverbindung erhalten.

Als Fichtelit mit rauchender Salpetersäure behutsam im Wasserbad erhitzt wurde, trat bald eine heftige Einwirkung unter reichlicher Entwicklung rother salpetriger Dämpfe ein. Nach beendigter Einwirkung wurde die Flüssigkeit auf $\frac{1}{2}$ ihres

ursprünglichen Volums eingedampft und Wasser zugesetzt, welches einen weißen Niederschlag fällte. Dieser wurde abfiltrirt, ausgewaschen und in Alkohol und Aether gelöst; die rüthliche Lösung wurde zur Entfärbung mit Thierkohle gekocht, und dann bis auf mehrere Grade unter 0° erkaltet, wo sich indessen keine Krystalle bildeten; bei dem Verdunsten des Aethers schied sich eine ölige, wohl Untersalpetersäure enthaltende Flüssigkeit aus. Die von dem weißen Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit wurde auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft; der Rückstand enthielt Oxalsäure.

Wird der Fichtelit mit kalter rauchender Salpetersäure stehen gelassen, so löst er sich im Verlauf einiger Tage vollständig; wird diese Lösung mit Wasser versetzt und das Gefällte in Alkohol und Aether gelöst, so scheidet sich aus dieser Lösung wieder ein rüthliches Oel aus.

Eine Mischung von rauchender Salpetersäure und Schwefelsäure scheint auf den Fichtelit wie Salpetersäure allein einzuwirken.

Obgleich es nicht gelang, Nitrosstitutionsproducte des Fichtelits mit Sicherheit zu erhalten, läßt sich doch die Existenz derselben nicht bezweifeln, da solche Producte sich aus anderen ganz ähnlichen Substanzen erhalten ließen.

Chlorgas wirkt auf geschmolzenen Fichtelit ein. Man bringt am besten einige Gramm des Harzes in eine kleine Liebig'sche Trockenröhre, deren unterer Theil horizontal ist, und läßt diesen in ein über 46° erwärmtes Wasserbad tauchen; mit der Trockenröhre bringt man einen Chlorentwicklungsapparat in Verbindung. Je nach der Dauer der Einwirkung des Chlors auf das geschmolzene Harz entsteht ein an Chlor reicheres oder ärmeres Substitutionsproduct oder auch mehrere solche Producte, Dämpfe von Chlorwasserstoff zeigen sich an dem offenen Ende der Röhre.

Die Einwirkung des Broms auf den Fichtelit ist der des Chlors ganz ähnlich. Bromwasserstoff entwickelt sich und an Brom reichere oder ärmere Substitutionsproducte entstehen, je nach der Menge des einwirkenden Broms. Für die Darstellung dieser Producte schmilzt man den Fichtelit in einem Glaskolben und setzt ihm von Zeit zu Zeit etwas Brom zu.

Zur Bestimmung der Zusammensetzung des Fichtelits wurde die wiederholt aus der Lösung in Alkohol und Aether umkrystallisirte Substanz mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt; in den vorderen Theil der Verbrennungsröhre wurden Rollen von oxydirtem Kupferdraht gebracht. Von den so ausgeführten Analysen theile ich hier drei mit :

I.	0,3324 Grm. Substanz gaben	1,0591	CO ₂	und	0,3819	HO
II.	0,4314	"	"	"	1,3761	" " 0,4980 "
III.	0,4008	"	"	"	1,2859	" " 0,4689 "

Die entsprechenden Procentgehalte sind :

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	86,89	87,00	87,50
Wasserstoff	12,76	12,83	12,99.

Dieser Zusammensetzung entspricht das Atomverhältniss C₈H₇ :

	Gefunden im Mittel	berechnet
Kohlenstoff	87,13	C ₈ 87,27
Wasserstoff	12,86	H ₇ 12,73.

Auch die anderen Analysen, welche ich ausführte, bestätigen diese Zusammensetzung.

Ehe ich diese Resultate mit den von Bromeis erhaltenen vergleiche, muß ich bemerken, daß bei der früheren Untersuchung des Fichtelits wie von der mehrerer ähnlichen Fossilien, das Atomgewicht des Kohlenstoffs noch = 6,125 gesetzt und deshalb bei der Berechnung der Analysen der Kohlenstoffgehalt stets zu groß gefunden wurde. Gerhardt, Löwig, Schrötter u. a. scheinen diesen Umstand übersehen zu haben, denn bei der Vergleichung neuerer Unter-

süchungen fossiler Kohlenwasserstoffe mit früher ausgeführten vernachlässigen sie, wie sich durch zahlreiche Beispiele erhärten ließe, die älteren Resultate nach der neueren Bestimmung des Atomgewichts des Kohlenstoffs zu reduciren.

Bromeis fand für 100 Theile Fichtelit

Kohlenstoff 87,95

Wasserstoff 10,70,

also bedeutend mehr Kohlenstoff und weniger Wasserstoff, als ich erhielt. Es muß indessen daran erinnert werden, daß die von Bromeis analysirte Substanz nothwendig unrein war, denn er unterwarf den Fichtelit, wie er ihn aus dem Holz erhielt und ohne ihn umzukrystallisiren, der Analyse. Die übrigen von Bromeis für den Fichtelit angegebenen Eigenschaften stimmen aber mit den von mir beobachteten überein, und um nicht die in der Nomenclatur der fossilen Kohlenwasserstoffe herrschende Verwirrung noch mehr zu vergrößern, behalte ich den von Bromeis gegebenen Namen Fichtelit bei.

Es ist indessen nicht zu vergessen, daß auch Trommsdorff*) ein bei Redwitz, und unter gleichen Umständen wie der Fichtelit, in Stämmen von *Pinus sylvestris* vorkommendes Harz untersuchte, welches dem letzteren auch äußerlich ähnlich sieht, aber in dem Schmelzpunkt (197°) und der Zusammensetzung große Verschiedenheit zeigt; die Zusammensetzung wurde nämlich gefunden :

Kohlenstoff ^{Könlit?} 91,05

Wasserstoff 7,57.

Das bei Holtegard in Dänemark gefundene, als Tekoretin bezeichnete fossile Harz gleicht dem Fichtelit in allen seinen Eigenschaften, hat aber eine andere Zusammensetzung. Es schmilzt bei 45° C. und destillirt bei ungefähr 336°; es

*) Diese Annalen XXI, 126.

hat dieselbe Löslichkeit in Alkohol und Aether; es zeigt dasselbe Verhalten gegen Salpetersäure und gegen Chlor, und bildet bei Einwirkung des letzteren zwei Verbindungen, deren Trennung Forchhammer'n nicht gelang; es findet sich gleichfalls in vergrabenen Stämmen von *Pinus sylvestris*, aber nach der für es gefundenen Zusammensetzung müssen wir es jetzt noch als ein vom Fichtelit verschiedenes Erdharz betrachten. — Das gleichfalls in Fichtenstämmen bei Holtegard vorkommende Phylloretin, welches auch bei hoher Temperatur überdestillirt und chlorhaltige Verbindungen bildet, ist sowohl nach Zusammensetzung als Schmelzpunkt (87°) von dem Fichtelit verschieden.

Scheererit, welcher ebenfalls in Stämmen von *Pinus sylvestris* sich in der Braunkohle von Uznach findet, war das zuerst beschriebene unter den dem Fichtelit ähnlichen Erdharzen. Unter der Bezeichnung Scheererit wurden indeß mindestens zwei verschiedene Substanzen begriffen, eine durch Macaire-Prinsep analysirte und eine später von Kraus analysirte. Der Schmelzpunkt der ersteren ist 44° , der der letzteren 107° ; die erstere siedet bei 90° , die letztere bei 200° , und sie unterscheiden sich somit wesentlich vom Fichtelit. Haidinger*) giebt, da wo er die Krystallform einer von Uznach erhaltenen und als Scheererit betrachteten Substanz bespricht, den Schmelzpunkt zu 46° an. Diese Substanz kann Fichtelit gewesen sein; jedenfalls wissen wir, daß sowohl bei Redwitz als bei Uznach als bei Holtegard ein fester Kohlenwasserstoff, welcher bei 45 bis 46° schmilzt, in dem fossilen Holz von *Pinus sylvestris* vorkommt, und die Vermuthung liegt nahe, es möge an diesen drei Localitäten eine und dieselbe Substanz auftreten.

*) Ann. d. Phys. u. Chem. LIV, 261.

Für keins unter den hier in Betracht kommenden Erdharzen ist bis jetzt die rationelle Formel festgestellt worden; die Zusammensetzung derselben wurde nur durch empirische Formeln ausgedrückt. Von den Verbindungen, welche diese Erdharze bei Einwirkung von Chlor, Brom, Schwefelsäure oder Salpetersäure bilden, ist noch keine analysirt worden.

Ich habe einige von dem Fichtelit sich ableitende Chlor- und Bromverbindungen untersucht.

Chlorgas wurde in der oben angegebenen Weise während einer halben Stunde über einige Gramme Fichtelit geleitet. Die Masse wurde dann in Alkohol und Aether gelöst und die Lösung zum Krystallisiren in die Kälte gestellt. Nach mehrtägigem Stehen war alles unverändert geblieben; Harz auskrystallisirt. Die davon getrennte Flüssigkeit enthielt zwei Chlorverbindungen, deren keine krystallisirt erhalten werden konnte, obgleich ihre Lösung bis auf mehrere Grade unter 0° abgekühlt wurde. Die eine Chlorverbindung ist ein farbloses durchsichtiges Oel; die andere, gelblich gefärbte, wurde nicht in einer für die Analyse hinreichenden Menge erhalten.

Ueber eine andere Portion von Fichtelit wurde ein Strom von Chlorgas während zwei Stunden geleitet. Die Masse wurde dann wiederum in Alkohol und Aether gelöst. Auch jetzt erhielt ich zwei Oele, deren keines zum Krystallisiren gebracht werden konnte. Das eine, sich zuerst ausscheidende, war tief gelb gefärbt und ganz klar; das andere war dunkelroth gefärbt. Von dem letzteren erhielt ich zu wenig, als das seine Zusammensetzung sich hätte ermitteln lassen.

Zur Bestimmung der Zusammensetzung der in diesen zwei Operationen erhaltenen Chlorverbindungen, und ebenso der in entsprechender Weise bereiteten Bromverbindungen, zersetzte ich dieselben durch Erhitzen mit Aetzkalk und bestimmte so den Chlor- und Bromgehalt. Zur Ermittlung des Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalts wurden die Substanzen

einfach mit chromsaurem Bleioxyd verbraunt und nur die Verbrennungsröhre länger, als gewöhnlich, genommen.

Bevor ich die bei diesen Analysen erhaltenen Resultate anführe, muß ich bedauernd erinnern, daß keine dieser Verbindungen sich krystallinisch erhalten liefs und die Garantie für die Reinheit der analysirten Substanzen, welche dann gegeben wäre, nun fehlt. Es kann sein, daß eine kleine Menge unzersetzten Fichtelits noch in den ölartigen Substitutionsproducten aufgelöst war, was die aus den Analysen abzuleitenden Resultate allerdings afficiren würde. Ich theile diese somit nur in der Hoffnung mit, daß ein anderer später glücklicher sein werde in der Darstellung dieser Substitutionsverbindungen im krystallinischen Zustande.

Von der ersten Chlorverbindung gaben

0,4192 Grm. Substanz 1,1868 CO_2 und 0,4216 HO;
0,6903 „ „ 0,3156 AgCl.

Hiernach ergibt sich :

	berechnet	gefunden
C_{80}	77,555	77,213
H_{68}	10,987	11,173
Cl_2	11,458	11,304.

Von der zweiten Chlorverbindung gaben

0,3933 Grm. Substanz 1,0013 CO_2 und 0,3443 HO
0,5411 „ „ 0,4432 AgCl.

Hieraus ergibt sich :

	berechnet	gefunden
C_{80}	69,783	69,433
H_{68}	9,595	9,726
Cl_4	20,621	20,250.

Bei der Darstellung der Bromverbindungen wurde der Fichtelit in der oben angegebenen Weise mit Brom behandelt, und die Masse in Alkohol und Aether gelöst. Nach mehrtägigem Stehen der Lösung, meistens unter 0° , war das unverändert gebliebene Harz auskrystallisirt. Die davon ab-

gegossene Flüssigkeit gab — wie bei der Darstellung der Chlorverbindungen — zwei öartige Substanzen, eine hellrothe und vollkommen klare, und eine dunkelrothe, viel zähflüssigere.

Von der ersten Bromverbindung gaben

I. 0,4169 Grm. Substanz 1,1646 CO_2 und 0,4151 HO

II. 0,3909 „ „ 1,0886 „ „ 0,3867 „ „

Hiernach ergibt sich :

	berechnet	gefunden	
		I.	II.
C_{80}	76,315	76,186	75,95
H_{69}	10,970	11,063	10,99
Br	12,715	—	—

Von der zweiten Bromverbindung gaben

0,4823 Grm. Substanz 0,257 AgBr .

Hieraus ergibt sich

	berechnet	gefunden
C_{80}	67,801	—
H_{68}	9,605	—
Br_2	22,592	22,673.

Für die Brom- und Chlorverbindungen ergeben sich somit die Formeln

$\text{C}_{80}\text{H}_{69}\text{Br}$; $\text{C}_{80}\text{H}_{68}\text{Br}_2$; $\text{C}_{80}\text{H}_{68}\text{Cl}_2$; $\text{C}_{80}\text{H}_{66}\text{Cl}_4$,

und für den Fichtelit hätte man anzunehmen die Formel

	berechnet	gefunden
C_{80}	87,273	87,13
H_{70}	12,727	12,86.

Dieses Resultat hat etwas Ueberraschendes, obgleich noch für keins unter diesen Erdharzen die rationelle Formel bestimmt worden war. Doch kennt man Kohlenwasserstoffe mit nahezu eben so hohen Formeln, z. B. Melen und Ceren; ersteres hat die Formel $\text{C}_{60}\text{H}_{60}$, letzteres $\text{C}_{54}\text{H}_{54}$. Auch haben diese Substanzen, ebenso wie der Fichtelit, manche Eigenschaften mit dem Paraffin gemein, und bilden auch chlorhaltige Verbindungen.

Dem Versuch, die Formel des Fichtblits auf $C_{10}H_{11}$ zu reduciren, stehen zwei Umstände im Wege; einmal, daß letztere Formel eine ungerade Anzahl von Wasserstoffatomen einschließt, und sodann, daß dann in der einen Bromverbindung $\frac{1}{2}$ Atom Wasserstoff durch $\frac{1}{2}$ Atom Brom vertreten wäre. Laurent und andere haben indessen mehrfach Formeln aufgestellt, in welchen Vertretungen nach halben Atomen angenommen sind.

Notiz über das weinsaure Nickeloxydul-Kali;

von C. Fabian.

In einer Abhandlung „Ueber den Uebergang einiger organischen Säuren in den Harn“*) giebt Hr. Prof. Buchheim an, daß es ihm und Hrn. Dr. Piotrowsky nicht gelungen sei, das von Wöhler beschriebene weinsaure Nickeloxydul-Kali darzustellen mit dem Bemerkn: „Bis jetzt scheint Wöhler der Einzige gewesen zu sein, welcher diese Verbindung erhalten hat“. Nach einigen Versuchen, die ich hierüber anstellte, kann man sagen: Bis jetzt scheinen die Hrn. B. und P. die Einzigen gewesen zu sein, welche diese Verbindung nicht erhalten haben. — Erwärmt man kohlen-saures Nickeloxydul mit fein geriebenem Weinstein und Wasser, so wird es unter Entwicklung von Kohlensäuregas zu einer schön grünen Flüssigkeit aufgelöst. Erhitzt man diese zum Sieden, so wird sie allerdings unter Abscheidung einer grünen gallertförmigen Masse zersetzt; aber bei einer 50° nicht übersteigenden Temperatur läßt sie sich ohne Zersetzung zur Trockne verdunsten und man erhält eine grüne, durchsichtige, zuckersüß schmeckende amorphe Masse. Läßt man sie bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure verdunsten, so setzt sich ein apfelgrünes Krystallpulver ab, welches an der Luft verwittert und in Wasser wieder vollständig löslich ist.

1 Grm. des bei 110° getrockneten Salzes gab bei der Analyse 0,168 Nickeloxydul und 0,209 Kali.

	Gefunden.	Nach $KNiC^2H^2O^{10}$
Nickeloxydul	16,8	17,3
Kali	20,9	21,7.

*) Wunderlich's Archiv für physiolog. Heilkunde, 1857, Bd. I, S. 134.

ANNALEN
DER
CHEMIE UND PHARMACIE.

CIII. Bandes drittes Heft.

Ueber das physiologische Verhalten des Guanins;
von Dr. G. Kerner.

Chevallier und Lassaigne haben in den Lebergeweben, auf der Oberfläche der Leber und des Pericardiums, wie auf der Schleimhaut des Magens und Dünndarms einer bereits zwei Monate begraben gewesenen jungen Frau einen eigenthümlichen Körper gefunden, den sie Xantho-Cystin nannten, weil er seinen Eigenschaften gemäß zwischen Xanthin und Cystin zu stehen schien. Heintz weist aber in seinem Lehrbuch der Zoochemie*) darauf hin, daß diese Substanz möglichenfalls auch Guanin sein konnte, und dies meines Erachtens nicht mit Unrecht, da das Guanin, über dessen Bildung physiologische Beweise allerdings noch mangeln, seinen Eigenschaften und der Art seines Vorkommens nach doch als ein Product der regressiven Stoffmetamorphose, auf deren Leiter es jedenfalls höher gestellt werden muß, als der Harnstoff, anzusehen ist. — Die Verwesung, wie die künstliche Oxydation der stickstoffhaltigen thierischen Gewebe, geht bekanntlich nicht mit der Energie vor sich, wie dies der thierische Organismus, dem immer die nöthige Menge Sauerstoff zur Disposition steht, zu vollbringen vermag. Es wäre deshalb gar nicht als unwahrscheinlich zu erachten, daß die Bildung von Guanin überhaupt in vielen Fällen mög-

*) S. 203.

lich sein könnte, wo die regressive Stoffmetamorphose eine Retardirung erleidet. Die Thatsache, das Chevallier und Lassaigne den dem Guanin jedenfalls sehr nahe stehenden Körper, das Xantho-Cystin, namentlich in den Lebergeweben eines der langsamen Oxydation (Verwesung) ausgesetzten menschlichen Leichnams gefunden haben, erlaubt uns jedenfalls, diese Ansicht aufzustellen, und vielleicht werden uns spätere Forschungen der Physiologen hierüber ins Klare bringen.

Im menschlichen Harn, wie in dem der Mammalia überhaupt, ist das Guanin bis jetzt noch nicht mit Sicherheit nachgewiesen worden, und für den Fall, das das Guanin wirklich bei retardirter Stoffmetamorphose als ein höheres Glied derselben aufträte, so scheint doch, das es nie als Endglied durch die Harnwege unzersetzt abgeschieden wird.

Um dies übrigens thatsächlich zu beweisen, ist es nothwendig, Versuche anzustellen, dem Thierkörper selbst Guanin zuzuführen und zu beobachten, ob dasselbe durch den thierischen Organismus vollkommen oxydirt wird, in welcher Weise dies vor sich geht, welche Producte bei der Zersetzung auftreten und ob bei gröfseren Gaben von Guanin dasselbe wenigstens nicht theilweise wieder unzersetzt mit dem Harn ausgeschieden wird.

Die Wichtigkeit dieser Fragen bestimmte mich, zunächst die Einwirkung von übermangansaurem Kali, diesem der oxydirenden Wirkung des thierischen Organismus so analogen künstlichen Oxydationsmittel, auf Guanin näher zu studiren und sodann Versuche anzustellen über das Verhalten des Guanins im Thierkörper selbst.

1) Künstliche Oxydation des Guanins durch übermangansaures Kali.

Wird eine Lösung von frisch gefälltem Guanin in Kali- oder Natronlauge mit einer Lösung von krystallisirtem über-

mangansaurem Kali behandelt, so wird letzteres sehr energisch reducirt, und es sind verhältnißmäßig beträchtliche Mengen desselben nöthig, um eine vollständige Zersetzung des Guanins herbeizuführen. Die sich zunächst bemerkbar machenden Zersetzungsproducte sind Kohlensäure und Ammon, letzteres an seinem bezeichnenden Geruch, erstere an dem Aufbrausen beim Sättigen einer Probe der alkalischen Flüssigkeit mit einer beliebigen Säure kenntlich. — Nach Zusatz einer gewissen Menge übermangansauren Kali's wird letzteres nicht mehr vollständig entfärbt, es tritt ein Punkt ein, wo die Flüssigkeit schön dunkelgrün gefärbt erscheint, bei weiterem Zusatz des Oxydationsmittels bleibt aber dann die von demselben herrührende Purpurfarbe in der Kälte constant. Erwärmt man jetzt die Flüssigkeit auf 70 bis 80°, so wird auch der Ueberschuß von übermangansaurem Kali noch reducirt, und nach Absitzenlassen der Manganoxyde erscheint die überstehende Flüssigkeit vollkommen klar. Die Reaction (d. h. die vollkommene Zersetzung des Guanins) ist als beendet zu betrachten, wenn jetzt nach vorsichtigem Zusatz von übermangansaurem Kali, jedesmaligem Erhitzen und Absitzenlassen, die Flüssigkeit constant röthlich gefärbt bleibt. Ehe zur weiteren Untersuchung der Zersetzungsproducte geschritten werden kann, muß das Gemenge noch 2 bis 3 Stunden digeriren, alsdann filtrirt man von den ausgeschiedenen Manganoxyden ab und wäscht letztere noch mehrmals mit heißem Wasser nach.

In dem mit den Waschwassern vereinigten Filtrate fand ich bei genauer Untersuchung nur die drei folgenden Körper: Oxalsäure, Harnstoff und eine neue, dem Guanin zwar sehr ähnliche, aber der Zusammensetzung und den Eigenschaften nach doch davon verschiedene organische Verbindung.

Zur Untersuchung der Flüssigkeit wurde folgender Weg eingeschlagen: Um zu erfahren, ob in der stark alkalischen

Flüssigkeit noch unzersetztes Guanin gelöst sei, würde dieselbe mit Chlorwasserstoffsäure bis zur schwach sauren Reaction versetzt, wodurch, im Falle Guanin anwesend, dasselbe niederfallen mußte. Beim Zusatz der Säure fand starkes Aufbrausen durch die entweichende Kohlensäure statt und es entstand allerdings ein reichlicher gelatinöser Niederschlag, der dem Aussehen nach leicht hätte für Guanin gehalten werden können; allein es zeigte derselbe ein von dem gewöhnlichen Guanin so differentes Verhalten, daß ich in ihm sogleich einen eigenthümlichen neuen Körper, oder doch wenigstens eine andere Modification von Guanin erkennen mußte. Der etwas gelblich gefärbte Niederschlag löste sich nicht, oder jedenfalls nur unbedeutend in weiter zugesetzter Chlorwasserstoffsäure, er wurde deshalb von der nun ziemlich sauren Flüssigkeit abfiltrirt und weiteren Untersuchungen unterworfen, die unten näher beschrieben werden sollen. Das Filtrat wurde im Wasserbad vorsichtig so weit eingengt, bis der größte Theil der Chloralkalimetalle herauskrystallisirte, die Mutterlauge sodann zur Trockene verdampft und die erhaltene Salzmasse mit absolutem Alkohol zu wiederholten Malen ausgezogen. Der im Weingeist unlösliche Theil enthielt eine ziemliche Menge oxalsaures Kali, denn schon eine geringe Quantität desselben in Wasser gelöst gab auf Zusatz von Chlorcalciumlösung den charakteristischen, in Essigsäure unlöslichen Niederschlag von oxalsaurem Kalk. Kalisalze von Säuren aus der Reihe der Fettsäuren, welche sich bei der Zersetzung des Guanins hätten möglichenfalls bilden können, konnte ich darin nicht auffinden. Die weingeistige Lösung hinterließ beim Verdampfen einen zum größten Theil aus Harnstoff, im Uebrigen aus Chloralkalimetallen bestehenden Rückstand, aus dem ersterer durch wiederholtes Ausziehen mit absolutem Alkohol rein gewonnen werden konnte. Die Zersetzungsproducte des Guanins mit

übermangansaurem Kali sind demnach : Kohlensäure, Ammon, Oxalsäure, Harnstoff und eine eigenthümliche, durch Chlorwasserstoffsäure aus alkalischer Lösung fällbare organische Verbindung, für welche ich aus unten anzuführenden Gründen die Bezeichnung „Oxyguanin“ am geeignetsten halte.

Oxyguanin $C_{10}H_7N_4O_9$. — Das Oxyguanin, durch Zersetzen einer alkalischen Guaninlösung mit übermangansaurem Kali und Fällen mit Salzsäure erhalten, hat folgende Eigenschaften, die es als eine von Guanin verschiedene organische Verbindung characterisiren. Frisch gefällt und abfiltrirt ist es röthlich-weißgelb gefärbt, gelatinös-durchsichtig und löst sich deshalb mit frisch gefällter, etwas Eisenoxyd haltender Thonerde dem Aussehen nach vergleichen; unter dem Mikroskop erscheint es als eine vollkommen durchsichtige amorphe Masse, ist geruch- und geschmacklos, unlöslich in Wasser, Weingeist und Aether. Von Chlorwasserstoffsäure, Essigsäure, Phosphorsäure, verdünnter Schwefelsäure und Oxalsäure wird es in der Kälte nicht, oder nur sehr wenig angegriffen, in der Wärme theilweise durch dieselben gelöst, aber beim Erkalten dieser Lösungen fast vollständig wieder abgeschieden. Mit Salpetersäure im Ueberschuss behandelt löst es sich zum größten Theil, aber unverändert auf; werden solche Lösungen im Wasserbad verdampft, so scheidet sich das Oxyguanin ebenso unverändert wieder ab, ohne irgend ein Anzeichen von Erhöhung der gelben Farbe, eine Eigenschaft, durch welche es sich ganz besonders vom gewöhnlichen Guanin unterscheidet. Die Alkalien Kali, Natron und auch Ammon (Unterschied von Guanin), sowie Kalk und Barytwasser lösen es mit Leichtigkeit, und wird es aus den alkalischen Lösungen durch Kohlensäure unverändert und vollständig gefällt. Durch überschüssig eingeleitete Kohlensäure erfolgt aber Wiederauflösung nicht unbedeutender Mengen, was beweist, dass der Körper von doppelkohlen-

sauren Alkalien theilweise aufgenommen wird. Gegenwart von Salzen, wie Chlorammonium, Chlorkalium, Chlornatrium und kohlen-saures Ammon, verhindert in keiner Weise die Fällbarkeit des Oxyguanins durch Säuren. Seine leichte Löslichkeit in Ammon characterisirt es ganz besonders dem Guanin gegenüber. Von der Neigung des Guanins, leicht krystallisirbare Verbindungen einzugehen, ist an seinem Oxydationsproduct, dem Oxyguanin, nicht mehr das geringste Anzeichen vorhanden; denn jede Bemühung, irgend eine Auflösung desselben zur Krystallisation zu bringen, bleibt vergebens. Werden alkalische Lösungen des Oxyguanins zur Trockene verdampft, so erhält man zuletzt allerdings homogene Massen, die Verbindungen des Körpers mit Alkalien darstellen; allein es läßt sich an ihnen nicht einmal unter dem Mikroskop irgend eine Spur von Krystallisation erkennen. — Die ammoniakalische Lösung des Oxyguanins wird durch salpetersaures Silberoxyd und essigsäures Bleioxyd gefällt. In der Hitze verhält sich das Oxyguanin ähnlich dem Guanin.

Fassen wir die angeführten Eigenschaften dieses Körpers zusammen und berücksichtigen wir namentlich seine Löslichkeit in Alkalien und die Eigenschaft, aus derartigen Lösungen durch jede Säure gefällt zu werden, wie sein Verhalten, sich mit Silberoxyd und Bleioxyd zu verbinden, so liegt die Vermuthung nahe, in ihm eine organische Säure zu erkennen, und möchte eine solche Annahme bei strenger Anerkennung der dualistischen Theorie vielleicht gerechtfertigt erscheinen; — allein da es mir nicht gelang, an dem Körper irgend wie einen sauren Character nachzuweisen, und die Eigenschaft desselben, mit Silberoxyd eine Verbindung einzugehen, nicht vollkommen ausreicht, ihn als Säure zu erkennen (Harnstoff, Nitrotyrosin, Nitroguanin u. s. w. bilden ja auch mit Silberoxyd Verbindungen, ohne deshalb Säuren zu sein), — so glaube ich, es werde wohl die Bezeichnung „Oxyguanin“ (durch

Oxydation des Guanins entstanden) richtiger sein, als wenn ich den Namen „Oxyguaninsäure“ wählte, welche Benennung sobald eingeführt werden kann, als weitere Versuche den Körper als eine Säure characterisiren würden.

Das anfänglich durch directes Füllen der zersetzten alkalischen Guaninlösung erhaltene Oxyguanin war, wie bereits bemerkt, ziemlich gelb gefärbt, indem der dem rohen Guanin von der Bereitung aus Guano noch anhängende gelbe Farbstoff durch übermangansaures Kali nicht zerlegt zu werden scheint. Ich versuchte nun, den Körper für die Elementaranalyse in der Art zu reinigen, daß ich durch seine alkalische Lösung (Lösung in Kalilauge) Kohlensäure im Ueberschuß leitete und den durch das doppelt-kohlensaure Alkali gelösten Theil des Oxyguanins von dem übrigen, durch Kohlensäure sammt dem Farbstoff gefällten, durch Filtration trennte und aus dem Filtrate das Oxyguanin wieder durch Chlorwasserstoffsäure abschied. — Die auf diese Weise gereinigte Substanz war übrigens nach dem Trocknen bei 100° nicht vollkommen weiß, sondern immer noch etwas gelb, woher auch die unbefriedigenden Resultate der Elementaranalyse desselben.

0,2400 Grm. Substanz gaben 0,2674 Kohlensäure und 0,0839 Wasser.

0,2511 Grm. Substanz gaben nach Wils's Methode 0,075908 Stickstoff.

Daraus berechnet sich die Formel : $C_{10}H_7N_4O_6$.

		berechnet :	gefunden :
C_{10}	60	30,8	30,33.
H_7	7	3,6	3,90.
N_4	56	28,7	30,24.
O_6	72	36,9	35,54.
	195	100,0	100,00.

Oxyguanin-Silberoxyd = $C_{10}H_7N_4O_5$, AgO. — Da die Berechnung der Formel einer fraglichen Substanz aus einer so ungenügende Resultate gebenden Elementaranalyse nicht als richtig erkannt werden kann, so mußte ich andere Mittel versuchen, die Substanz oder eine Verbindung derselben noch reiner darzustellen. — Von den beiden Metallen Blei und Silber, welche mit Oxyguanin Verbindungen eingehen, eignet sich hierzu am besten das Letztere, indem, wie bekannt, die Verbindungen des Blei's mit organischen Säuren und Basen selten eine constante Zusammensetzung haben.

Um die Silberverbindung des Oxyguanins rein und vollkommen frei von Guanofarbstoff zu erhalten, wurde die ganze Menge des bei der Oxydation des Guanins durch übermangansaures Kali gewonnenen Oxyguanins in Ammon gelöst und diese Lösung so lange mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt, bis durch das sich bildende flockige Oxyguanin-Silberoxyd sämtlicher Farbstoff mit niedergerissen war und die überstehende Flüssigkeit vollkommen farblos und klar erschien. — Aus dem vom erst entstandenen gefärbten Niederschlag abfiltrirten Liquidum wurde sodann durch weiteren Zusatz von Silberlösung vollkommen reines Oxyguanin-Silberoxyd gefällt. Es wurde der Flüssigkeit nicht bis zur vollständigen Abscheidung des Oxyguanins Silbersolution zugesetzt, um in dieser zweiten partiellen Fällung ein constant zusammengesetztes Product zu erhalten.

Das auf diese Art gereinigte Oxyguanin-Silberoxyd ist vollkommen weifs, gallertartig amorph, wird durch den Einfluß des Lichts leicht verändert und dann bläulich-weifs. Die Substanz, welche ich zur Elementaranalyse verwandte, wurde bei 100° und vollkommenem Abschlufs des Lichts getrocknet.

1) 0,0594 Grm. Subst. gab 0,0206 Ag = 37,27% AgO.

2) 0,0700 „ „ „ 0,0243 „ = 37,28% „

0,401 Grm. Substanz gab :

Kohlensäure 0,2834 = 19,29% C.

Wasser 0,0812 = 2,25% H.

0,1905 Grm. Substanz gab mit Natronkalk verbrannt :

0,034348 N = 18,03% N.

0,401 Grm. der Substanz enthalten laut der Analyse :

0,2520 organische Substanz

und 0,1490 Silberoxyd.

= 0,4010.

Daraus berechnet sich die Zusammensetzung des Oxyguanins :

	berechnet :		gefunden :
C ₁₀	60	30,8	30,67.
H ₇	7	3,6	3,58.
N ₄	56	28,7	28,70.
O ₉	72	36,9	37,05.
	195	100,0	100,00.

Für das Oxyguanin-Silberoxyd ergibt sich :

	berechnet :		gefunden :
C ₁₀	60	19,29	19,27.
H ₇	7	2,25	2,25.
N ₄	56	18,01	18,03.
O ₉	72	23,15	23,17.
1 AgO	116	37,30	37,28.
	311	100,00	100,00.

Zur Controle der angeführten Analysen und zu genauerer Verfolgung der Bildungsweisen des Oxyguanins wiederholte ich die gleichen Versuche mit gewogenen Mengen Guanin und übermangansaurem Kali. — 10,0 Grm. bei 100° getrockneten Guanins wurden mit etwas Wasser aufgeschlämmt und durch Zusatz der nöthigen Menge Natronlauge in Lösung gebracht, die Flüssigkeit auf 750 CC. verdünnt und in ganz gleicher Weise, wie oben bemerkt, mit

übermangansaurem Kali behandelt. Die 10,0 Grm. Guanin verlangten, um vollständig zersetzt zu werden, genau 24,0 Grm. krystallisirtes übermangansaures Kali. Auch diesmal trat bei der Zersetzung des Guanins viel Kohlensäure auf und wurde ebenfalls ein sehr deutlicher Ammongeruch bemerkbar. In der von den ausgeschiedenen Manganoxyden getrennten Flüssigkeit konnte wiederum nur Oxyguanin, Oxalsture und Harnstoff nachgewiesen werden. — Die Menge des bei dieser Operation erhaltenen Oxyguanins belief sich etwa auf 2,8 bis 3,5 Grm.

Die Beobachtung, das durch partielle Fällung des Oxyguanins mit Silberlösung zuerst aller Farbstoff mit der anfangs sich niederschlagenden Silberverbindung gefällt wird und so eine farblose Oxyguaninlösung erzielt werden kann, lehrte mich den Weg kennen, das Oxyguanin rein darzustellen.

Sämmtliche Ausbeute an Oxyguanin wurde zu dem Behufe in Ammon gelöst, die Lösung mit so viel Silberlösung versetzt, als zur Fällung des Farbstoffs nöthig war, filtrirt und aus dem Filtrat das Oxyguanin durch verdünnte Schwefelsäure abgeschieden. — Die Schwefelsäure eignet sich für diesen Zweck besser, als die Chlorwasserstoffsäure, indem das Oxyguanin-Silberoxyd in Ammon nicht vollkommen unlöslich und man so bei Fällung mit Chlorwasserstoffsäure Gefahr läuft, mit dem reinen Oxyguanin sowohl Oxyguanin-Silberoxyd, als unter Umständen auch Chlorsilber mit in den Niederschlag zu bekommen.

Das nach dieser Methode gereinigte Oxyguanin war in frischem Zustande vollkommen weiß, nach dem Trocknen bei 100° nur sehr schwach gelblich gefärbt, es zeigte im Uebrigen sämmtliche früher beschriebenen chemischen und physikalischen Eigenschaften.

Die Elementaranalyse des Oxyguanins der zweiten Darstellung gab folgende Resultate :

0,5110 Grm. gaben : 0,5733 Kohlensäure und 0,1666 Wasser.

Aus 0,3100-Substanz würden erhalten : 0,069416 Stickstoff.

Daraus berechnet sich die Formel : $C_{10}H_7N_4O_6$.

		berechnet :		gefunden :	
C_{10}	60	30,8	30,6		
H_7	7	3,6	3,7		
N_4	56	28,7	28,8		
O_6	72	36,9	36,9		
		195	100,0	100,0	

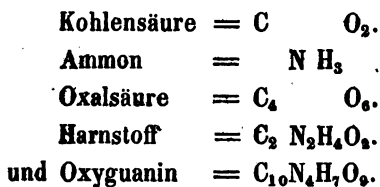
Aus der ammoniakalischen Lösung des nach der letztangeführten Methode gereinigten Oxyguanins wurde durch Silbersolution noch etwas Oxyguanin-Silberoxyd abgeschieden, in welchem ich noch die Silbermenge bestimmte :

0,3500 Grm. Substanz hinterließen nach dem Glühen mit etwas salpetersaurem Ammon 0,1224 Ag = 0,1314 AgO
= 37,4% AgO.

Der berechnete AgO Gehalt der Verbindung = 37,3% AgO.

Die Darstellung eines vollkommen reinen und weissen Oxyguanins wird wohl am vortheilhaftesten gelingen, wenn man das zu verwendende Guanin zuvor nach der von Neubauer und mir angegebenen Methode reinigt. Man operirt so mit vollkommen reinen Ingredienzen und das erzielte Product braucht keiner weiteren Reinigung unterworfen zu werden. — Ich würde auch diesen Weg der Darstellung noch eingeschlagen haben, um noch weitere elementaranalytische Belege für die Richtigkeit der Formel des Oxyguanins beifügen zu können; allein da mein Vorrath an Guanin sich bedeutend vermindert hatte, so unterließ dies. Die genügend übereinstimmenden Resultate der angeführten Analysen gestatten übrigens vollkommen, das Oxyguanin als

aus $C_{10}H_7N_4O_6$ zusammengesetzt zu betrachten; ebenso haben sich als constant auftretende Oxydationsproducte des Guanins durch übermangansaures Kali erwiesen :



2) Oxydation des Guanins durch den thierischen Organismus.

Da uns bis jetzt über die physiologische Wirkung des Guanins noch nichts Näheres bekannt, so wagte ich es nicht, die Versuche, welche zur Aufklärung über diesen Gegenstand nöthig sind, am menschlichen Körper vorzunehmen, besonders weil es hierbei unerlässlich, mit größeren Dosen Guanin zu operiren, um einigermassen befriedigende Resultate zu erzielen. Ich wählte hierzu zwei kräftige Kaninchen, welche Thiere sich für physiologische Untersuchungen überhaupt außerordentlich gut eignen, und hielt dieselben während der Zeit meiner Versuche in einem Holzkasten, dessen Boden in der Art mit Zinklech belegt war, dafs von allen Seiten des Kastens gegen die in der Mitte des Bodens befindliche Abflufsrohre Gefäll stattfand, und so der von den Thieren entleerte Harn sorgfältig gesammelt werden konnte. — Als Nahrung erhielten dieselben jeden Tag etwa 10—15 Möhren, im Gewicht von etwa $\frac{5}{4}$ — $1\frac{1}{2}$ Pfund, welche Quantität von ihnen vollständig aufgezehrt wurde.

Da es sich zunächst darum handelte, zu erforschen, ob der Genufs von Guanin eine Vermehrung des Harnstoffgehalts im Harn hervorbringe, so wurde während 5 Tagen die Menge des täglich im normalen Zustand von den Thieren mit dem Harn ausgeschiedenen Harnstoffes bestimmt.

Es betrug die von den Thieren gelassene Harnmenge	am	1. Tage	460 CC. darin	2,76	Harnstoff.
		" 2. "	675 " "	3,03	"
		" 3. "	600 " "	2,40	"
		" 4. "	515 " "	2,83	"
		" 5. "	760 " "	3,04	"

In 5 Tagen ausgeschieden 14,06 Harnstoff.

Daraus berechnet sich als Mittel der normalen 24 stündigen Harnstoffabscheidung für die zwei Thiere = 2,8 Grm.

Die Reaction des normalen Harns der Kaninchen ist, wie bei dem aller Pflanzenfresser, eine alkalische, er zeigt einen ziemlich charakteristischen Geruch nach Möhren (wenn die Thiere Möhren als Futter erhalten), stets eine starke Trübung und einen schleimigen weißen Absatz, der sich unter dem Mikroskop als vorherrschend aus kohlen-saurem Kalk (an der Dumbellform kenntlich*), sowie aus phosphor-saurer Ammonmagnesia und geringen Spuren von oxalsurem Kalk (briefcouvertförmige Quadratoc-taëder**) bestehend zu erkennen gibt. — Chlor- und Schwefelsäure sind darin in zurück-tretend kleiner Menge vorhanden, ebenso im filtrirten Harn auch die Phosphorsäure. Von Harnsäure ließen sich in den ersten Tagen nur Spuren nachweisen, ja nach einigen Tagen, als die Thiere begannen sich in ihrem Verschluss heimischer zu fühlen und freier zu bewegen, verschwanden selbst diese. Hippursäure konnte ich im Kaninchenharn nicht auffinden.

Um den Thieren Guanin ohne Zwang beizubringen, wurde die ihnen anfänglich zugemessene Menge Möhren am ersten Tage etwas geschmälert, dieselben fein zerrieben und der dabei leicht mit den Händen auspresbare Saft zum Aufschlän-men von frischgefälltem Guanin benutzt. Das auf diese Art

*) Funke's physiologisch-chemischer Atlas. Tafel XIV. Fig. 5.

**) Funke's physiologisch-chemischer Atlas. Tafel I, Fig. 1 und Neu-bauer und Vogel's Analyse des Harns. Tafel I, Fig. 3.

unter die zerriebenen Möhren gemischte Guanin wurde von den Kaninchen ohne Widerwillen mit dem übrigen Futter verzehrt, so daß es nicht nöthig wurde, die Thiere durch Hungern zur Einnahme desselben zu zwingen, weshalb ihnen auch alsobald wieder die gewohnte Portion Möhren vorgesetzt wurde. Schon am ersten Tage der Fütterung mit Guanin wurde eine Vermehrung des mit dem Harn ausgeschiedenen Harnstoffes bemerkbar, noch mehr aber an den darauf folgenden Tagen, an denen auch die Dosis Guanin erhöht wurde.

Am 1. Versuchstage mit Guanin wurden den 2 Thieren zusammen 3,0 Grm. Guanin vorgesetzt. Die von ihnen während dieser 24 Stunden gelassene Menge Harn betrug : 280 CC. mit 3,16 Harnstoff.

Am 2. Tage erhielten sie 4,0 Grm.

Am 3. " " " 8,0 "

und am 4. " " " 10,0 "

Dabei stellte sich folgende progressive Vermehrung des durch den Harn ausgeschiedenen Harnstoffes heraus :

	Guaningabe :	Harnmenge : in CC.	Harnstoffmenge :
1. Tag mit	3,0 Grm.	280	3,16.
2. Tag "	4,0 "	450	5,78.
3. Tag "	8,0 "	480	6,88.
4. Tag "	10,0 "	600	7,81.
5. Tag ohne	Guanin	660	5,21.
6. Tag "	"	600	3,78.
7. Tag "	"	620	3,15.
8. Tag "	"	530	2,36.

Wie aus den angeführten Zahlen ersichtlich, stieg die Vermehrung der Harnstoffabscheidung mit der Menge des dem Thierkörper zugeführten Guanins und blieb dieser Einfluß noch zwei Tage lang in regressivem Grade bemerkbar,

nachdem bereits aufgehört wurde, den Thieren Guanin im Futter zu reichen; denn nach obiger Zusammenstellung überschreitet noch am 5. und 6. Tage die Quantität des durch den Einfluss des Guanins bedingten vermehrten Harnstoffs die normale Harnstoffmenge für 24 Stunden.

Die Analyse des Harns dieser zweiten Versuchsreihe ergab außer der bedeutenden Vermehrung des Harnstoffs keine wesentliche, als von dem Genuss des Guanins herrührend anzusehende Veränderung. Es liefs sich weder unzersetztes Guanin, noch Harnsäure oder Hippursäure darin nachweisen. — Sämmtlicher Harn der 6 Versuchstage mit Guanin wurde mit Chlorwasserstoffsäure neutralisirt und zur Syrupdicke verdampft, die rückständige Flüssigkeit mit Weingeist ausgezogen, wodurch der Harnstoff in Lösung gebracht und von den durch den Weingeistzusatz ausgeschiedenen Salzen getrennt wurde. Der in Weingeist unlösliche Rückstand wurde hierauf mit Wasser gekocht und das dadurch Gelöste abfiltrirt; im Filtrat liefsen sich harnsaure und oxalsaure Salze nicht nachweisen. Die durch Wasser ungelöst gebliebene Masse mit Essigsäure behandelt liefs noch einen unlöslichen Rückstand, der sich zum gröfsten Theil als Kieselsäure erwies, aber immer noch organische Substanzen enthielt. Harnsäure und Benzoësäure, welche von den hier am ersten zu vermuthenden organischen Verbindungen vielleicht hätten gegenwärtig sein können, waren darin nicht nachzuweisen. Es bleibt daher nichts übrig, als diesen kleinen Rückstand, dessen geringe Quantität keine weitere Untersuchung zuliefs, entweder als Schleimgerinsel, oder eine noch unbekannt organische Verbindung anzusehen, und es läfst sich vermuthen, dafs das durch künstliche Oxydation des Guanins von mir erhaltene Oxyguanin sich in diesem letzten Rückstand vorfand. Auch die mikroskopische Analyse des Harnsediments stimmte vollkommen mit den am Sediment des

normalen Harns gemachten Beobachtungen, — Es läßt sich nun annehmen, daß die Zersetzung, welche das Guanin durch den Thierkörper erleidet, obigen Versuchen zufolge in einem einfachen Zerfallen desselben in Kohlensäure und Harnstoff besteht. — Bei der künstlichen Oxydation des Guanins mit übermangansaurem Kali tritt außer Harnstoff und Kohlensäure noch Ammon, Oxalsäure und Oxyguanin auf, allein da der Thierkörper noch weit energischer oxydirt, als jenes künstliche Oxydationsmittel, so läßt sich hieraus folgern, daß die doch wahrscheinlich bei der Zersetzung ebenfalls auftretende Oxalsäure noch vor ihrem Austritt aus dem Körper durch weiteres Hinzutreten von Sauerstoff zu Kohlensäure oxydirt wird. Es ist dies eine Thatsache, die auch Neubauer in seiner Arbeit „über die Zersetzung der Harnsäure im Thierkörper *)“ bestätigt. Die Menge der von den Kaninchen im normalen Zustand durch den Harn abgeschiedenen Oxalate fand er auch nicht vermehrt nach Fütterung mit Harnsäure. — Was das Auftreten von Ammon als Zersetzungsproduct des Guanins durch Oxydation mit übermangansaurem Kali betrifft, so ist dadurch nicht erwiesen, daß dies auch bei der Oxydation des Guanins im Thierkörper als ein Endglied der regressiven Stoffmetamorphose erscheinen müsse. Daß der Harnstoff in verdünnten Lösungen schon beim Stehen an freier Luft, noch schneller aber beim Kochen in Kohlensäure und Ammon zerfällt, ist bekannt; es kann daher fast mit Gewisheit angenommen werden, daß der bei der künstlichen Oxydation des Guanins mit übermangansaurem Kali sich bildende Harnstoff durch das im Ueberschufs angewandte Oxydationsmittel sogleich weiter zerlegt wird, was schon daraus zu ersehen ist, daß bei der künstlichen Zerlegung des

*) Diese Annalen XCIX, 206.

Guanins, im Verhältniß zu der durch den Thierkörper bewirkten Oxydation desselben, eigentlich nur geringe Mengen von Harnstoff erhalten wurden.

Ob endlich das Oxyguanin, dessen Auftreten als Excretionsproduct nach Guaningenufs mit Bestimmtheit nicht erwiesen, von mir aber als sehr wahrscheinlich erkannt wird, unter gewissen Umständen in gröfserer oder kleinerer Menge durch den Thierkörper abgeschieden, oder bei geringeren Gaben von Guanin gar nicht gebildet wird, müssen weitere Untersuchungen lehren, die ich dieser Arbeit nicht mehr beifügen kann, da mein Vorrath von Guanin durch die obigen Versuche erschöpft ist.

Die Resultate der Analyse des Harns von den beiden mit Guanin gefütterten Kaninchen beweisen im Allgemeinen hinlänglich, dafs das Guanin durch den Thierkörper der Hauptsache nach in Harnstoff und Kohlensäure zerlegt wird, was sich leicht aus folgenden Zahlen ersehen läfst :

In den sechs Tagen, während welcher das den Thieren gereichte Guanin eine Vermehrung des Harnstoffs hervorbrachte, wurden im Ganzen ausgeschieden :

32,2 Grm. Harnstoff.

Die durchschnittliche Harnstoffabscheidung von 24 Stunden für die zwei Thiere ist, wie die ersten Versuche gezeigt haben = 2,8 Grm. — Der in 6 Tagen im normalen Zustand von ihnen abgeschiedene Harnstoff betrüge also ($6 \times 2,8$) 16,8 Grm. und daher die Menge des durch Oxydation von 25,0 Grm. Guanin erzeugten Harnstoffes $32,2 - 16,8 = 15,4$ Grm.

In 15,4 Harnstoff sind 7,1856 N und
7,1856 N entsprechen 16,9 Guanin.

Von den 25,0 Guanin wären demnach $25,0 - 16,9 = 8,10$ der Oxydation in Harnstoff entgangen.

Wie schon bei der künstlichen Oxydation des Guanins durch übermangansaures Kali beobachtet, bedarf es einer kräftigen Einwirkung und eines Ueberschusses am Oxydationsmittel, um dasselbe vollständig zu zersetzen; es liegt daher nahe, daß die fehlenden 8,1 Grm. auf irgend eine Weise wieder unzersetzt von den Thieren abgeschieden wurden, und da diefs, wie ich oben nachgewiesen habe, nicht durch den Harn der Fall war, so konnte es auf keinem andern Wege als durch die Kloake geschehen.

Die während der Zeit der letzten Versuchsreihe gesammelten Excremente der Kaninchen wurden daher auf Guanin verarbeitet. Zuvor gelinde getrocknet wurden sie mit frisch bereiteter Kalkmilch zerrieben, und während zwei Stunden damit gekocht, filtrirt, der Rückstand wiederholt mit heifsem Wasser gründlich ausgewaschen und zuletzt die mit dem Filtrate vereinigten Waschwasser mit Chlorwasserstoffsäure bis zur Neutralisation versetzt, worauf auch wirklich ein reichlicher Niederschlag von Guanin entstand. Der abfiltrirte und gut ausgewaschene Niederschlag in Chlorwasserstoffsäure gelöst (wobei etwas Kieselsäure, nicht aber Harnsäure ungelöst zurückblieb), lieferte beim Verdampfen eine reichliche Menge der charakteristischen Krystalle von chlorwasserstoffsaurem Guanin.

Zur Bestätigung dafür, daß die Kaninchen, wenn sie in normalem Zustande sind, mit den Fäces kein Guanin entleeren, führte ich zwei gleiche Versuche zu verschiedenen Zeiten aus.

Um die Quantität des mit den Excrementen unzersetzt abgegangenen Guanins zu bestimmen, wurden die erhaltenen Krystalle wieder in etwas chlorwasserstoffsäurehaltigem Wasser gelöst und daraus durch Ammon das Guanin gefällt. Auf diese Art erhalten :

5,01 Grm.

Addiren wir diese Zahlen zu der Guaninmenge, welche aus dem Stickstoffgehalt des vermehrten Harnstoffes berechnet wurde, so ergibt es sich, das von den 25,0 Grm. den Thieren gefütterten Guanins

$$16,9 + 5,01 = 21,91$$

theils als Harnstoff, theils unzersetzt wiedergefunden wurde, und die Quantität des entweder verloren gegangenen, oder anderweitig zersetzten Guanins betrüge demnach nur

$$25,00 - 21,9 = 3,09 \text{ Grm.}$$

Durch obige Versuche über die Zersetzung des Guanins durch den Thierkörper, glaube ich, wird jedenfalls die Thatsache constatirt sein, das ein gewöhnliches Vorkommen des Guanins im normalen Harn der Mammalia nicht anzunehmen ist, obgleich Strahl und Lieberkühn das constante Vorkommen einer Substanz im Harn angeben, die sie für Xanthin halten, welche aber der von ihnen angeführten Eigenschaften, namentlich ihrer Löslichkeit in Chlorwasserstoffsäure wegen, für Guanin gehalten werden müßte.

Es bleibt allerdings noch unerörtert, ob bei normaler oder gestörter regressiver Stoffmetamorphose überhaupt Guanin als ein Glied derselben auftreten kann, allein meinen Beobachtungen zu Folge, glaube ich, wird wohl anzunehmen sein, das es als Endglied bei normalem Verhalten des Körpers im Harn nie erscheinen wird, sonst müßten jedenfalls bei Eingabe von so großen Dosen auch wenigstens wieder Spuren von unzersetztem Guanin mit dem Harn abgehen, und dieß durch den Harn von Herbivoren, wegen seines Gehalts an freiem oder kohlenurem Ammon, weit leichter, als durch den der Omnivoren und Carnivoren.

Ueber die Verbindungen des Guanins mit Brom-
und Jodwasserstoffsäure;
von *Demselben*.

(Nachtrag zu der Abhandlung, diese Annalen CI, 318.)

Frisch bereitete und erhitzte Brom- und Jodwasserstoffsäure lösen frisch gefälltes Guanin mit Leichtigkeit auf und scheiden beim Erkalten brom- und jodwasserstoffsäures Guanin aus, welche Verbindungen ihrer Zusammensetzung und ihren Eigenschaften nach dem neutralen krystallisirten chlorwasserstoffsäuren Guanin vollkommen analog sind.

Bromwasserstoffsäures Guanin, $3(C_{10}H_8N_5O_2, BrH) + 7HO$.
Krystallisirt aus einer heißen Lösung von Guanin in Bromwasserstoffsäure beim Erkalten in gelblich-weißen prismatischen Nadeln, die schon unter 100° verwittern. Ueber 100° , bei etwa 180° , schmilzt das Salz und bläht sich auf, scheidet aber erst bei weiterem Erhitzen die Bromwasserstoffsäure ab.

Zur Analyse der Verbindung wurden die beim Erkalten der heißen Lösung des Salzes sich zuerst ausscheidenden Krystalle von der Mutterlauge getrennt, dieselben zwischen Fliesspapier geprefst, zerrieben und wiederholt so lange geprefst, bis sie vollkommen lufttrocken geworden.

0,2920 Grm. Substanz gaben mit Natronkalk nach Will verbrannt 0,080679 = 27,63 pC. N, entsprechend 59,6 pC. Guanin.

0,1800 Grm. Substanz gaben ebenso : 0,049896 = 27,72 pC. N, entsprechend 59,8 pC. Guanin.

0,2531 Grm. Substanz gaben 0,1877 AgBr, entsprechend 31,95 pC. BrH.

0,3210 Grm. Substanz gaben 0,2378 AgBr, entsprechend 31,90 pC. BrH.

Daraus berechnet sich die Formel : $3(C_{10}H_5N_5O_2, BrH) + 7HO$.

	berechnet		gefunden im Mittel
3 Aeq. Guanin	453	59,68	59,7
3 „ BrH	243	32,02	31,9
7 „ HO	68	8,30	8,4
	759	100,00	100,0

Jodwasserstoffsäures Guanin, $3(C_{10}H_5N_5O_2, JH) + 7HO$.

— Die Darstellung des jodwasserstoffsäuren Guanins aus Guanin und Jodwasserstoffsäure bietet weit mehr Schwierigkeiten, als die des bromwasserstoffsäuren Guanins. Verföhrt man nämlich zu diesem Zweck in gleicher Art, wie bei der vorhergehenden Verbindung, mit der Vorsicht, daß man das Guanin erst in die überschüssige Jodwasserstoffsäure einträgt, wenn letztere siedend geworden, durch schnelles Umröhren rasche Lösung und dann durch Abkühlung die Ausscheidung des Salzes bewirkt, so erhält man das jodwasserstoffsäure Guanin in Form von gelblich-weißen prismatischen Nadeln, die etwas schwer löslich in reinem Wasser, leicht löslich in jodwasserstoffsäurehaltigem Wasser sind. Es zeigen dieselben die Eigenschaft, sich durch den Einfluß der Luft und des Lichts gelb zu färben; concentrirt man die von den ausgeschiedenen Krystallnadeln getrennte Mutterlauge, so färbt sich diese ebenfalls gelb-orangeroth und die beim Erkalten daraus krystallisirende Verbindung zeigt in Bezug auf die Anordnung der Krystalle ein ganz anderes Verhalten. Die so erhaltenen Krystalle sind citrongelbe, concentrisch gruppirte Blättchen, welche saures jodwasserstoffsäures Guanin darzustellen scheinen, jedenfalls aber mehr Jod enthalten, als die ungefärbte Verbindung, wie ich mich durch Versuche überzeugete. Letztere sowohl, als auch die gelben Krystalle, zersetzen sich nach dem Trocknen zwischen Fließpapier oder auf Gypsplatten sehr schnell an der Luft und werden nach

längerer Zeit durch abgeschiedenes Jod dunkelbraunroth. Die Zersetzung scheint in einer vollkommenen Ausscheidung des Jods zu bestehen; denn zieht man eine derartige Substanz wiederholt mit Aether aus, so wird alles Jod in Lösung erhalten, während fast weißes Guaninhydrat zurückbleibt.

Das zur Analyse verwendete reine jodwasserstoffsäure Guanin verschaffte ich mir in der Art, daß ich sämmtliche durch Lösen von frischgefälltem Guanin in heißer Jodwasserstoffsäure und langsames Concentriren der Flüssigkeit erhaltenen rothgelben Krystalle zwischen Fliesspapier preßte, nach dem Trocknen in kochendem Wasser suspendirte und durch die Flüssigkeit so lange vorsichtig Schwefelwasserstoffgas streichen ließ, bis dieselbe vollkommen farblos erschien. Die noch heiß von dem ausgeschiedenen Schwefel abfiltrirte jodwasserstoffsäure Guaninlösung lieferte beim Erkalten eine schöne Krystallisation von reinem jodwasserstoffsäurem Guanin, das sich zwischen Fliesspapier pressen ließ, ohne sich höher gelb zu färben; wenigstens blieb die Substanz während der Zeit der Analysen vollkommen constant.

0,1760 Substanz gaben mit Natronkalk verbrannt 0,040832

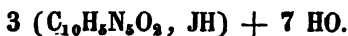
N = 23,2 pC. N = 50,09 pC. Guanin.

0,210 Substanz gaben 0,04914 N = 23,4 pC. N = 50,52 pC. Guanin.

0,215 Substanz gaben 0,1703 AgJ, entsprechend 43,1 pC. JH.

0,301 „ lieferten 0,2360 AgJ, „ 42,7 pC. JH.

Daraus berechnet sich die Formel :



	berechnet		gefunden im Mittel
3 Aeq. Guanin	453	50,4	50,3
3 „ JH	384	42,6	42,9
7 „ HO	63	7,0	6,8
	<hr/>	<hr/>	<hr/>
	900	100,0	100,0.

Ueber einige Reactionen des Morphiums; von Apotheker *Ludwig Kieffer* in Gottmadingen.

Mit dem Studium der Reactionerscheinungen des Morphiums beschäftigt, um etwa ein auffallendes Moment aufzufinden, auf das sich ein Titrirverfahren zur Bestimmung des Morphiums im Opium gründen liefse, das in Kürze den Gehalt an Morphium und somit die Ausmittelung eines derjenigen Bestandtheile gestattete, die den merkantilischen Werth und die medicinische Wirksamkeit des Opiums bedingen, sind mir einige Thatsachen bekannt geworden, die einestheils das Morphium von einer neuen Seite kennen lehren, anderntheils *möglicher Weise* wirklich ein Mittel zur volumetrischen Analyse desselben an die Hand zu geben scheinen.

Zunächst studirte ich das Verhalten des Morphiums gegenüber dem Kupferoxyd-Ammoniak. Mir war die Beziehung des Morphiums zu den Aetzalkalien aufgefallen und erschien sie mir ähnlich wie diejenige verschiedener Oxyde, insbesondere aus der Zinkreihe, die den Säuren gegenüber ganz ausgesprochen basischer Natur, zu starken Basen nichtsdestoweniger wie eine Säure sich verhalten. Der Umstand, dafs doppelkohlensaure Alkalien das Morphium aus seiner alkalischen Lösung fällen, stellte für letzteres die Vermuthung sehr nahe, dafs es ebenfalls die Rolle einer Säure übernehmen könne, wenn auch einer so schwachen, dafs es sogar durch Kohlensäure wieder ausgeschieden wird.

Die Vermuthung mußte zu der Folgerung führen, dafs, wenn Morphium Alkalien gegenüber sich wirklich wie eine Säure verhält, die Verwandtschaft zu denselben wenigstens in Bezug auf den höheren oder niedrigeren Grad müsse bestimmt werden können. Nämlich entweder müsse das Morphium

andere basische Körper, die zu noch stärkeren Basen wie Säuren stehen, verdrängen können, oder selbst verdrängt werden, und in beiden Fällen mußte, wenn bei nicht allzu-großser Verdünnung gearbeitet wurde (da 1 Theil Mor-phium sich in 1000 Theilen Wasser löst), ein Niederschlag entstehen, bestehend entweder aus der durch Morphium aus-gefällten Base, oder aus Morphium, wenn man letzteres auf diese Art auszufällen im Stande war.

Als ich, von diesen Voraussetzungen geleitet, einen Mor-phiumkrystall in Kupferoxyd-Ammoniak legte und die Körper ihrer gegenseitigen Einwirkung überliefs, bemerkte ich schon nach kurzer Zeit Wolken um den Krystall. Am folgenden Tage war der Krystall verschwunden und befand sich an seiner Stelle eine entsprechende Menge eines voluminösen Niederschlags, der nach seiner Abscheidung durch Abgießen und Auswaschen mit Wasser und Filtriren als aus Kupfer-oxhydroxyd bestehend sich erwies. Demnach war die Affinität des Morphioms zum Ammoniak größer, als diejenige des Kupferoxydhydrats. Nach Kenntnifs dieser Thatsache zerlegte ich essigsäures Morphium mit Kupferoxyd-Ammoniak und mußte wiederum Kupferoxydhydrat erhalten. Als die An-wendung des Kupferoxyd-Ammoniaks auf einen wässerigen Opiumauszug ausgedehnt wurde, erhielt ich gleichfalls einen reichlichen Niederschlag von Kupferoxydhydrat, dem aber, wenn Narcotin im Opium enthalten war, auch dieses beige-mengt sein mußte, und zwar aus dem Grunde, weil Narcotin das Kupferoxyd-Ammoniak nicht zerlegt, wohl aber Narcotin-salze durch Kupferoxyd-Ammoniak gefällt werden, und zwar scheiden sich Narcotin und Kupferoxydhydrat zugleich aus. Filtrirt man diesen Niederschlag ab, wäscht aus und behandelt nachher mit Aetzammoniak, so geht wieder alles Kupferoxyd-hydrat in Lösung und reines Narcotin bleibt auf dem Filter.

Mit dieser Thatsache wäre, wenn man es blofs mit einem reinen und neutralen Morphiumsalz zu thun hätte, schon die Möglichkeit zur volumetrischen Bestimmung des Morphiums auf acidimetrischem Wege gegeben. Denn betrachtet man den Vorgang näher, so mufs er folgendermassen verlaufen. Kupferoxyd-Ammoniak ist vollständig mit Kupferoxydhydrat gesättigtes Ammoniak :

1 Aequivalent Ammoniak + 1 Aeq. Kupferoxydhydrat.

Kommt nun diese Flüssigkeit mit einem neutralen Morphiumsalze — die Neutralität ist hier *conditio sine qua non* — zusammen, so tritt das Ammoniak an die Säure des Salzes und ausfällt 1 Aequivalent Kupferoxydhydrat. Gleichzeitig aber scheidet auch 1 Aequivalent Morphium aus seiner Salzverbindung, und wie es früher mit der Säure vereinigt war, so tritt jetzt seine acide Natur auf, in Folge deren seine Affinität zum Ammoniak und in weiterer Folge die Verdrängung von noch einem Aequivalent Kupferoxydhydrat. Im Ganzen also sind 2 Aequivalente Kupferoxyd-Ammoniak = 1 Aequivalent Morphium, wenn letzteres aus einem Salze ausgeschieden wird. Diese 2 Aequivalente Kupferoxydhydrat wären nun allerdings sehr leicht acidimetrisch mittelst der Restmethode und Kupferoxyd-Ammoniak zu bestimmen. Allein für die Praxis stellt sich zuvörderst ein grosses Hindernifs entgegen, und dieses liegt in der Unmöglichkeit, nur diese 2 Aequivalente Kupferoxydhydrat durch das Filter abzuschneiden u. s. w. Denn auffallenderweise ist das Ammoniak des entstandenen Morphium-Ammoniaks flüchtiger, als dasjenige des Kupferoxyd-Ammoniaks, oder letztere Verbindung ist viel beständiger als erstere. Diefs verursacht, dafs, da das Morphium-Ammoniak beständig Ammoniak verliert, beständig Morphium ausscheidet und weiteres Kupferoxydhydrat verdrängt, welches natürlich die Menge des Niederschlags vermehrt, also auch bei der raschesten Arbeit höhere Gewichte liefert,

als in der That vorhanden sind. Und mit einem Ueberschufs von Kupferoxyd-Ammoniak mußte unter allen Umständen bei dieser Art der Analyse gearbeitet werden.

Einen vielleicht glücklichen Griff habe ich später durch die Wahl des neutralen Silberoxyd-Ammoniaks für das Kupferoxyd-Ammoniak gethan. Denn Silberoxyd-Ammoniak wird gerade so zerlegt durch Morphiumpsalze, wie Kupferoxyd-Ammoniak, nur tritt das ungleich günstigere Verhältniß ein, daß das ausgeschiedene Silberoxyd selbst im zerstreuten Lichte reducirt wird. Man kann demnach die Zersetzung in einem mit Glasstöpsel versehenen Glase vornehmen, den Glasstöpsel aufsetzen und nach erfolgter Reduction des Silbers die ammoniakalische Flüssigkeit vom reducirten Silber scheiden, letzteres mit Ammoniak aus- und nachwaschen und das Waschwasser zur ammoniakalischen Flüssigkeit fügen, und sodann nach erfolgter Neutralisation mit Salpetersäure die Silberbestimmung durch Kochsalzlösung ausführen. Sollte diese Methode Practicabilität besitzen — und in diesem Falle möchte sie auf noch manche andere organische Basen übertragen werden können — so dürfte sie in naher Zeit, da ich den leitenden Gedanken derselben dem so bewährten Mafsanalytiker, Herrn Dr. Mohr in Coblenz, zur Prüfung und zur Ausbildung mitzutheilen nicht umhin konnte, zur genaueren Kenntniß des chemischen Publikums gelangen, und hätte dann das so scharfe Silbertitirungsverfahren wieder eine Erweiterung seiner Anwendung zugelassen.

Im Verlaufe der oben geschilderten Versuche kam ich durch Zufall auf eine Reaction des Morphiums, die ebensowohl die leichtere Erkenntniß desselben gestattet, wie sie die Möglichkeit eines anderen volumetrischen Bestimmungsverfahrens in Aussicht stellt. Ich fand nämlich erst, daß Morphiumpium in *alkalischer Lösung Kaliumeisencyanid zu Cyanür*

reducirt, sowie in der Folge, dafs diese Reduction auch durch *Morphiumsalse* statt hat. Was jedoch hierbei vorgeht, ob ein einfacher Oxydationsprocefs des Morphiums, oder ein solcher und ein gleichzeitiges Zerfallen desselben in verschiedene Körper, oder ob ein Zerfallen unter Aufnahme eines Aequivalentes Cyan, oder ob durch Wasserstoffentziehung Blausäure gebildet wird u. s. w., — denn nach vielen Versuchen, die ich hierwegen angestellt habe, fand ich, dafs 1 Aequivalent Morphium 1 Aequivalent Kaliumeisencyanid zerlegt —, mufs ich so lange dahin gestellt sein lassen, bis mit den nöthigen gröfseren Mengen angestellte Zersetzungsversuche die Producte deutlich und sicher erkennen lassen und letztere überdies durch die Controle der Elementaranalyse constatirt sind, Bestimmungen, die zum Theil über den Kreis meiner Hilfsmittel hinausreichen und die ich um deswillen mit der Bitte um deren Ausführung auch denjenigen Chemikern überantwortete, welchen mit der Lust zu einer derartigen Arbeit auch das vollständige Laboratorium zu Gebot steht. Vor der Hand reiht sich die neue Reaction des Morphiums leicht und bequem ein in das allgemeine Verfahren der Ausmittelung der giftigen organischen Basen nach Stas und Otto (Handwörterbuch der reinen und angewandten Chemie, zweite Auflage, S. 460 u. s. f. in dem Artikel Alkalöide, Auffindung der giftigen bei gerichtlich chemischen Untersuchungen von Gorup-Besanez). Versetzt man nämlich 1 Tropfen der alkalischen Flüssigkeit, welche man durch Uebersättigung der sauren Auflösung der Base mit Alkali erhalten hat, mit etwas Kaliumeisencyanid auf einem Uhrgläschen, neutralisirt sofort, denn die Zersetzung erfolgt augenblicklich, mit Salzsäure und setzt einen Tropfen Eisenchloridlösung zu, so ist, soferne Morphium zugegen war, die schärfste Berlinerblaureaction wahrzunehmen, und fichtet sich diese

selbstverständlicher Weise rein nach der Menge des vorhandenen Morphioms.

Wie schon oben erwähnt, zerlegt nach meinen Versuchen 1 Aequivalent Morphiom 1 Aequivalent Kaliumeisencyanid, und habe ich in mehrfacher Wiederholung mein essigsäures Morphiom als mit einem Procentgehalt von 79,8 der wasserfreien organischen Basis gefunden, was mit der Voraussetzung stimmt, daß das essigsäure Morphiom noch 2 Aequivalente Wasser hat. Die Bestimmung geschah nach der von Mohr vorgeschlagenen Methode der Zersetzung des noch übrigen Kaliumeisencyanids durch Jodkalium und starke Salzsäure und Bestimmung des ausgeschiedenen Jods durch unterschwefligsaures Natron, von welchem letzterem nach seiner Zersetzungsformel 2 Aequivalente = 1 Jod sind.

Als ich dieses Verfahren übertragen wollte auf die Bestimmung von Morphiom im Opium, fand ich, daß man immer zu viel Morphiom erhielt, wenn man nicht zuvor die Mekonsäure abschied, ehe man das rückständige Kaliumeisencyanid mit Jodkalium und Salzsäure zersetzte. Eigens dieserhalb mit reiner Mekonsäure angestellte Versuche lehrten mich, daß die Mekonsäure namentlich in alkalischer Lösung durch Jod vollständig oxydirt wird und daß schon ein geringer Gehalt von Mekonsäure im Opium einen erklecklichen Jodverbrauch zuwege bringt, der dann natürlich auf Kosten des Morphioms geschrieben wird, als hätte dieses eine größere Menge Ferridcyanid zerlegt.

Bevor ich zur Beschreibung des speciellen Verfahrens schreite, dessen ich mich gegenwärtig bediene, um das Opium auf seinen Gehalt an Morphiom zu prüfen, muß ich vorausschicken, daß mir bis jetzt noch kein Körper bekannt geworden ist, der in gleicher Weise und unter den gleichen Umständen wie das Morphiom Kaliumeisencyanid zu Cyanür

reducirt. Versuche, die ich dieserhalb anstellte, lehrten es mich zur Genüge. Wenn auch Fälle vorkamen, die auf Aehnliches schliessen ließen, sind doch die Bedingungen verschieden. Wenn ich z. B. unterschwefligsaures Natron, Ferridcyankalium und Kupferoxyd-Ammoniak zusammenbrachte, so erzeugte sich sehr gern ein Niederschlag, der die Farbe des Kupfercyanürs und Ferrocyanürs trug. Ob aber der erhaltene Niederschlag aus diesen Cyanüren bestehe, habe ich nicht untersucht, und wenn er daraus zusammengesetzt ist, so ist seine Erzeugung bestimmt bedingt durch Prädisposition, und wäre somit eine Fälschung des Opiums oder Morphiums durch irgend einen anderen Körper von ähnlicher Reaction durchaus nicht zu befürchten. Von den sonst noch im Opium auftretenden Basen und Säuren und indifferenten Stoffen ist aber weder das Narcotin, noch die Mekonsäure, noch das Mekonin von irgend welcher Einwirkung auf das Kaliumeisencyanid, und sind die übrigen Opiumbasen, wenn auch eine oder die andere ähnlich reagiren sollte, was ich bis jetzt noch nicht erprobte, in der Regel in so geringen Mengen vorhanden, daß ihre Anwesenheit zu höchstens nur kleinen Irrthümern Anlaß geben könnte, es müßte denn sein, daß größere und bedeutendere Kaliumeisencyanidmengen davon zersetzt würden, was ich jedoch bezweifeln zu dürfen glaube.

Bei der Prüfung des Opiums kann man und muß man von zweierlei Gesichtspunkten ausgehen. Erstlich faßt man dasselbe als Handelsartikel auf nach seinem Gehalte an Wasser. Dieser wechselt bei den verschiedenen, trockenen und halbtrockenen Sorten von 10 bis 15 pC. Die Wasserbestimmung muß vorausgehen, wenn es sich um den mercantilischen Werth handelt. Wie sie ausgeführt wird, ist Jedem bekannt. Der andere Gesichtspunkt ist der unter der Form, welche

bei der Anwendung des Opiums in Substanz und seiner Verwendung zu den pharmaceutischen Präparaten zu Grunde liegt, und diese ist die Pulverform. Der Apothekervisitor, welcher sich von der Güte und dem Gehalt an Morphinum überzeugen will, und der Apotheker, welcher seinem Präparate die möglichste Gleichmäßigkeit geben *sollte*, müssen zu ihrer Untersuchung das in der Officin vorliegende Pulver, ganz wie es vorhanden ist, benutzen, und sollte für den mittleren Gehalt an Morphinum sogar eine gesetzliche Norm vorgezeichnet sein. Als ein Opium von mittlerer Güte dürfte ein solches zu betrachten sein, dessen Pulver noch 6,5 bis 7 pC. krystallisirtes Morphinum enthielte, und sollten alle Apotheker gehalten sein, kein Opiumpulver unter 6 pC. Morphinumgehalt zu dispensiren, aufer es wäre denn die Gabe nach Proportion vergrößert, oder dem Arzt wäre der Morphinumgehalt mitgetheilt. Denn wenn auch im Allgemeinen die Gesamtwirksamkeit des Opiums nicht vollständig bedingt ist durch den größeren oder geringeren Morphinumgehalt, so hat letzterer doch einen bedeutenden Antheil daran und kann wohl als Mafsstab dienen für die größere oder geringere Güte.

Wie schon oben gesagt, bestimmte ich den Zersetzungscoefficienten des Kaliumeisencyanids durch das Morphinum dadurch, dafs ich das überschüssige Kaliumeisencyanid durch Jodkalium und starke Salzsäure zersetzte und das freigewordene Jod durch unterschwefligsaures Natron direct in der sauren Flüssigkeit ausmafs. Als Mittel vieler Versuche fand ich, dafs 1 Aeq. Morphinum 1 Aeq. Ferridcyanid zerlegt.

Das Ferridcyanid wandte ich immer in Substanz und abgewogen an, zerrieb es erst mit dem Morphinum und setzte sodann so wenig als möglich Wasser zu, unter beständigem Reiben und Umrühren mit einem Pistill. Hierauf schwemmte

ich die Flüssigkeit unter Nachfließenlassen so vielen Wassers, als nöthig war, den Mörser rein zu spülen, in eine kleine Kochflasche und fügte Jodkalium nebst Salzsäure zu, gab Stärkekleister bei und titirte mit unterschwefligsaurem Natron aus.

Das unterschwefligsaure Natron hatte ich nach Mohr auf den Zehntel-Normaliter gestellt, nämlich $\frac{2}{10}$ Atom unterschwefligsaures Natron auf 1 Liter Flüssigkeit, weil 2 Atome unterschwefligsaures Natron durch den wasserzerlegenden Effect von 1 Atom Jod auf die Oxydationsstufe der Tiefschwefelsäure Gmelin's gehoben werden.

Dafs man für pharmaceutische Zwecke die Sache auch empirisch anfassen könne, dadurch, dafs man durch den Versuch feststellt, wie viel Ferridcyankalium durch eine gegebene Menge Morphium zerlegt wird, nachdem man zuvor durch den Versuch erfahren hat, wie viel Jod durch eine bestimmte Menge Ferridcyankalium frei geworden ist, welches man mit unterschwefligsaurem Natron gemessen hat, und die Lösung des unterschwefligsauren Natrons danach einrichtet, dafs 1 CC. derselben gleich 10 Milligrammen Morphium ist, und dafs man dies, wenn man den Zersetzungscoefficienten schon vorher kennt, durch Rechnung bewerkstelligen könne, versteht sich von selbst. In diesem Falle darf man die verbrauchten Cubikcentimeter unterschwefligsaures Natron nur von 10 abziehen und den Rest mit 10 multipliciren, um sogleich die Anzahl Milligramme Morphium zu erhalten, die in der gegebenen Menge des auf Morphium zu prüfenden Körpers enthalten ist, wenn man z. B. 0,1 Grm. Opium abgewogen hatte, oder von 100, wenn man mit 1 Grm. Opium prüfend vorgegangen war. Im letzteren Falle giebt das Product sogleich die Procente an, wenn man mit dem Komma um 2 Stellen rechts rückt.

Oben habe ich schon angeführt, daß ich bei der Analyse meines essigsäuren Morphiums 79,8 pC. wasserfreies Morphinium gefunden habe, und daß dies unter der Voraussetzung stimmt, daß 2 Wasseräquivalente darin enthalten sind. Die Analysen des essigsäuren Morphiums waren für mich der Probirstein für die Anwendbarkeit und Richtigkeit der Methode. Nachdem ich mit minutiösen, stets verschiedenen Mengen übereinstimmende Resultate erhalten hatte, schritt ich zur Morphiniumbestimmung im Opium selber.

Ohne zu erwähnen, welche Wege ich einzuschlagen versucht hatte, um die für die Richtigkeit der Morphiniumbestimmung nachtheilige Mekonsäure zu beseitigen, will ich einfach das Verfahren beschreiben, welches ich jetzt einhalte und mit welchem ich bei gleichen Opiumsorten bei verschiedenen Analysen in der Regel übereinstimmende Resultate erhalten habe.

1 Grm. Opiumpulver wird mit einem Grm. trockenem reinem Kaliumeisencyanid in einem Porcellanmörser auf's Feinste zerrieben und gemischt, sodann ganz wenig Wasser zugesetzt und nochmals unter gehörigem Drucke mit dem Pistille ernstlich agitirt. Ueberhaupt wird sehr geachtet, daß die ganze Masse nacheinander den Quetschproceß erleidet, damit kein Partikelchen derselben der gegenseitigen Berührung entgeht. Nach einigen Minuten Arbeit ist der ganze Morphiniumgehalt aufgeschlossen, oder vielmehr ist der Reductionsact des Kaliumeisencyanids, soweit es berührt wird, vollendet. Es wird noch etwas mehr Wasser und zugleich 1 Grm. oder etwas mehr trockenes Chlorcalcium zugesetzt und Alles eifrig zusammengemischt und die Flüssigkeit sammt fester in derselben schwimmender Substanz in einen Kolben geschwemmt, welcher 150 CC. bis zur Marke faßt und bis zu der Marke mit dem Nachspülwasser des Mörsers aufgefällt. Der Kolben wird aufgeschüttelt und einige Zeit stehen gelassen. Nach

dieser Zeit wird in einen anderen Kolben abfiltrirt. Es hat sich mittlerweile nämlich ein ziemlich reichlicher Niederschlag gebildet, in welchem unter anderem auch die Mekonsäure an Kalk gebunden enthalten ist. Denn setzt man jetzt zu einer Portion des Filtrats von Neuem Chlorcalcium, so entsteht kein Niederschlag mehr. Von diesem Filtrat messe ich zum Versuch 15 CC. ab, als den zehnten Theil von 150 CC. Flüssigkeit und somit auch als den zehnten Theil von 1 Grm. Opium. Hierin muß gerade so viel noch unzersetztes Ferridcyankalium enthalten sein, als überhaupt über den Zersetzungscoëfficienten hinaus mehr von diesem Salze vorhanden ist. Es wird genugsam, und 0,1 Grm. ist dieß immerhin, Jodkalium zugesetzt, Stärkekleister und Salzsäure im Ueberschufs beigegeben und mit unterschwefligsaurem Natron $\frac{1}{3}$ Normalflüssigkeit aus einer sehr fein getheilten Bürette zugelassen, bis die Stärkereaction nur noch leise ist, sodann wird abgelesen. Jedoch muß die ganze Operation wo möglich in einem Zuge vor sich gehen, weil in der stark sauren Flüssigkeit nach kurzer Zeit von Neuem die Jodreaction auftritt, diesmal aber von anderer Ausscheidung des Jods herrührend, als das erstemal.

Jeder Cubikcentimeter des unterschwefligsauren Natrons ist = $\frac{1}{100000}$ Atom Ferridcyankalium oder 0,032933 Grm. Die Anzahl CC. unterschwefligsaures Natron, welche nöthig war, um die Jodreaction aufzuheben, multiplicirt mit diesem Gewicht, giebt die Anzahl Milligramme des unzersetzt gebliebenen Kaliumeisencyanids, und letztere abgezogen von 100 Milligrm., als dem zehnten Theil der Gesamtmenge des Salzes, zeigt an, wie viel Ferridcyankalium durch das vorhandene Morphium zerlegt worden ist, und da 1 Aeq. Morphium 1 Aeq. Ferridcyankalium reducirt, so ist 0,032933 Grm. Ferridcyankalium = 0,0310 krystallisirten Morphiums ($C_{22}H_{20}NO_6 + 2 \text{ aq.}$) oder 0,0292 Grm. wasserfreien Mor-

phiums. Man multiplicirt demnach das Atomgewicht des wasserfreien oder wasserhaltigen Morphiums mit der Anzahl Milligramme des zersetzten Kaliumeisencyanids, dividirt in das Product mit dem Atomgewicht des Kaliumeisencyanids und erhält im Quotienten in Milligrammen, demnach auch im Procentausdruck, den Gehalt an Morphinum.

Da man Flüssigkeit genug hat, so kann man die Analyse 8- bis 9mal wiederholen.

Bei einer letztlich vorgenommenen Analyse erhielt ich folgende Zahlen, deren Differenzen sich hauptsächlich daraus herleiten, daß ich die Abmessung der 15 CC. mit einer 5 CC. Pipette vornahm und hierbei niemals ganz absolut gleiche Mengen abgestochen werden können :

- | | |
|---|-----------------------|
| 1) 9,3 pC. auf krystallisirtes Morphinum berechnet. | } Mittel = 9,1234 pC. |
| 2) 9,4224 pC. | |
| 3) 8,99 pC. | |
| 4) 8,835 pC. | |
| 5) 9,07 pC. | |

Mit dem Mittel einer früheren Analyse zu 9,2706 aus vier Versuchen stimmt dies so genau überein, als es mit so pygmäenhaften Gewichtsgrößen nur der Fall sein kann.

Nur muß ich einbekehnen, daß ich keine vergleichende Gewichtsanalyse vorzunehmen im Stande war, also auch nicht angeben kann, ob Morphinum der Zersetzung entgangen oder nicht entgangen ist.

Ferner muß ich anführen, daß, wenn ich mit so kleinen Gewichtsmengen operirte, dies seinen Grund darin hat, weil ich glaube, daß kleinere Mengen Opium, auf die beschriebene Art behandelt, eher vollständig aufgeschlossen werden können, als größere, und weil die beschriebene Methode für mich selber nur zur technischen Prüfung dient und in Zeit von einer Stunde mit der größten Leichtigkeit mehrfach ausgeführt werden kann.

Wenn das geschilderte Verfahren auch nur die Bedingung einer technischen Prüfung erfüllt, so ist schon mein Wunsch erreicht, ist doch alsdann für die richtigere Beurtheilung eines der wichtigsten Arzneimittel eine festere Handhabe gewonnen, und wird die Untersuchung desselben auch Solchen möglich, die bisher aus verschiedenen Gründen hierauf verzichten mußten.

Ueber die Producte der trockenen Destillation des rheinischen Blätherschiefers (*Schiste bituminea*), der sächsischen so wie der thüringischen Braunkohle, und die Anwendung derselben als Beleuchtungsmaterialien ;

von Dr. *Hermann Vohl* in Bonn.

(Zweite Fortsetzung zu Bd. XCVII, S. 9 und Bd. XCVIII, S. 181 dieser Annalen.)

In jüngster Zeit habe ich noch eine Anzahl bituminöser Fossilien auf ihren Bitumengehalt untersucht und gebe die Resultate dieser Analysen in nachfolgender Tabelle an.

Es geben 100 Gewichtstheile von :

Rohmaterial und dessen Fundort	Theer	Ammoniakwasser	Kohlenrückstand	Gas und Verlust
Blätherschiefer aus Westphalen	5,0000	13,7500	72,5000	8,7500
„ „ Oedingen am Rhein	5,0000	44,0000	48,0000	3,0000
Braunkohle von Harbke bei Helmstedt				
Nr. I.	3,4896	50,0000	26,9990	19,5104
Nr. II.	4,2190	50,0000	30,1042	15,6768
Braunkohle von Tilleda	2,4000	70,0000	20,0000	7,6000
Torf aus dem Kanton Zürich	5,3750	52,0000	25,0000	17,0000
„ von Neuwedel (Preussen)	3,4375	46,8000	39,0000	10,7625
„ „ Bottrop in Westphalen	3,8125	53,0000	28,5000	14,6875
„ aus Rufaland (v. Rostokina b. Pusjkina)	11,3440	32,2400	35,8125	20,6035
Braunkohle von Bensberg bei Köln	3,4400	51,2500	34,5312	12,7788

Aschengehalt des Rohmaterials sowie des Destillationsrückstandes.

Rohmaterial und dessen Fundort.	Aschengehalt d. Rohmaterials	Aschengehalt des Destillationsrückstandes	Kohlenstoffgehalt des Destillationsrückstandes
Bläterschiefer aus Westphalen . .	63,9537	88,2120	11,7880
" von Oedingen a. Rhein	44,0112	91,6900	8,3100
Braunkohle von Harbke Nr. I. . .	8,9224	19,7130	80,2870
" " " Nr. II. . .	9,8440	32,7000	67,3000
" " Tilleda	1,5207	76,0350	23,9650
Torf aus dem Kanton Zürich . . .	0,9235	3,6940	96,3060
" von Neuwedel (Preußen) . .	8,5345	21,8635	78,1165
" " Bottrop in Westphalen . .	10,4281	36,5900	63,4100
" aus Rußland (von Rostokina bei Pusjkina)	2,8650	8,0000	92,0000
Braunkohle von Bensberg bei Köln	9,6342	27,9000	72,1000

Die trockene Destillation im Großen wird stets in gußeisernen Retorten vorgenommen, die aber ein bedeutendes Anlagecapital erheischen (zu einem Minimumbetrieb von täglich 30,000 Pfund Rohmaterialverwendung sind circa 30 bis 35 Retorten erforderlich, deren jede annähernd 100 Thlr. zu stehen kommt).

Da man in neuerer Zeit mit Vortheil die Thonretorten zur Gasbereitung angewandt hatte, so wurden dieselben auch zur Destillation von bituminösen Fossilien Behufs Theererzeugung in Vorschlag gebracht, und die Herren A. Wiesman & Comp. säumten nicht, zwei Oefen mit Thonretorten versuchsweise anzulegen.

Der Erfolg lehrte, daß zur Erzielung eines guten, leichten, zur Photogenfabrikation mit Vortheil zu verwendenden Theers die Thonretorten nicht anzuwenden sind. Wird in einer Thonretorte eine Theererzeugung vorgenommen, so saugen die porösen Wandungen derselben das gebildete Theer rasch ein und zersetzen die öligen Bestandtheile in der Art, daß eine enorme Menge Gase, worunter Leuchtgas vorherrschend ist, erzeugt wird.

Ein Pfund Blätterschiefer gab, in der Thonretorte behandelt, 14 bis 16 Cubikfuss Gas von einer schönen Leuchtkraft. Die Hoffnung, dass durch den ausgeschiedenen Kohlenstoff in der Thonmasse sich die Poren schliessen würden, ging nicht in Erfüllung, denn nachdem durch eine jede 20,000 bis 25,000 Pfund durchdestillirt waren, fand keine Verminderung der Gaserzeugung statt, — die Theerausbeute betrug von einem Blätterschiefer, der in der gusseisernen Retorte 17 pC. ergab, nur 1,3060 pC.

Auch sind die Thonretorten während des Ladens durch die große Menge des sich entwickelnden Wasserdampfes dem Springen unterworfen.

Die Thonretorten, welche zu diesen Versuchen gedient hatten, waren von vorzüglicher Qualität, sie waren von Andenne bezogen.

Es wurden nun, um das Anlagecapital zu vermindern, Brennmaterial zu ersparen und den Betrieb zu vereinfachen, eine Art von Theerschwellöfen in Vorschlag gebracht, die aber leider ebenfalls damals ungünstige Resultate lieferten.

Im Jahre 1850 wurde auf den Vorschlag des Ingenieur Delbrouck auf der Augustenhütte bei Beuel von den Herren A. Wiesman & Comp. ein derartiger Ofen gebaut, der folgendermassen construirt war.

Der Ofen war cylinderförmig und endete unten in einen Trichter, durch welchen die abdestillirten Schiefer ausgezogen werden konnten. Oben war der Schacht desselben mit einem Kuppelgewölbe gedeckt, welches in der Mitte einen 18 Zoll weiten schmiedeeisernen Trichter aufnahm, der zum Ein- und Nachfüllen der frischen Schiefer diente. Dieser Trichter konnte durch einen Deckel, der in einer Falze mit Sand verdichtet wurde, sehr dicht verschlossen werden. An der

Seite des Ofens, da wo das Kuppelgewölbe den Schacht deckte, befand sich ein 2½ Fufs weites, gußeisernes Rohr, wodurch die Destillationsproducte nach den Condensatoren abgeführt werden sollten. Ein Ventilator führte einen starken Luftstrom durch eine Düse in das untere Ende des Trichterraums, bei welchem die Schiefer ausgezogen werden sollten, um hier die Verbrennung des Kohlenstoffs der abdestillirten Schiefer zu bewerkstelligen.

Man glaubte, daß aller Sauerstoff, welcher das Gebläse zuführte, durch die Verbrennung des Kohlenstoffs in der unteren Ofenzone gebunden würde, daß alsdann die heißen, gasförmigen Producte der Verbrennung den zunächst liegenden Schiefer in Destillation versetzen und die gebildeten Producte, d. h. die Theer- resp. Oeldämpfe, nach den Condensationsvorrichtungen hinführen würde. Es stellte sich jedoch bald heraus, daß bei einer vorsichtigen Zuführung der Gebläseluft, so daß ein Minimum unverbrauchten Sauerstoffs zu dem destillirenden Schiefer trat, die Kraft der Gasströmung nicht stark genug war, die schweren Oeldämpfe nach dem Mündungsrohre hinzuführen, daß sich der Theer in dem der Destillationsschicht zunächst liegenden Schiefer condensirte und so durch Nachsinken hernach in die Verbrennungszone kam.

Gab man der Gebläseluft eine stärkere Pressung, so gelangte zu viel unverbrauchter Sauerstoff zu dem destillirenden Schiefer und verbrannte resp. oxydirte die Oelproducte. Die sehr geringe Menge Theer, welche erzeugt wurde, war zähe, schwarz und schlechterdings nicht zu gebrauchen. — Nach diesen mißglückten Versuchen baute ich einen kleinen Schachtoven, der die auf Tafel I dargestellte Form hatte (siehe Figur I.).

E. Der Rost.

XX. Die Zone des Feuers oder die brennende Schichte des abdestillirten Schiefers.

A. Die Zone der Destillation.

B. Kalte Schieferzone.

C. Oeffnung zum Nachfüllen, welche hermetisch verschlossen werden kann.

D. Abzugsrohr, welches mit den Condensatoren und diese mit einem 100 Fufs hohen Schornstein in Verbindung steht, um einen kräftigen Luftstrom zu etabliren.

F. Eine eiserne Thüre zum Ausziehen der Schieferasche und zum Reguliren des zuströmenden Sauerstoffs.

Der Vorgang in diesem Ofen war einfach folgendermaßen. Nachdem der Ofen mit Schiefern gefüllt war, wurde er bei *F* in Brand gesetzt. Die heißen Gase setzten die darüber liegende Schicht in Destillation und durch den etablirten Luftstrom wurden die Producte nach dem in der halben Höhe des Ofens befindlichen Abzugsrohr und somit nach den Condensationsvorrichtungen geführt und entwichen zuletzt aus dem Schornstein.

Man erfuhr sehr bald bei diesem Ofen, daß die meisten Destillationsproducte sich in den kalten Schieferschichten condensirten und nun beim Nachsinken der Schiefer abermals in die Destillationszone kamen, bevor sie die in ihnen verdichteten Oeldämpfe hatten abgeben können, wodurch die leichten Oele, einer abermaligen Einwirkung der heißen Gase ausgesetzt, fast alle in Leuchtgas verwandelt wurden und nur ein sehr schwerer Theer von dunkelbrauner Farbe erhalten wurde.

Offenbar mußte bei diesem Ofen der Abzug der Destillationsproducte beschleunigt werden, zu welchem Zwecke ich einen Ventilator der Art an *D* anbrachte, daß er die gebildeten Producte absaugen und nach den Condensatoren hinblasen mußte.

Auch dadurch erhielt ich weder eine bessere Qualität, noch wurde die Ausbeute vermehrt. Im Allgemeinen betrug die Ausbeute des Ofens im günstigsten Falle $\frac{1}{3}$ der Retortenausbeute und war außerdem der erhaltene Theer sehr mit Asche verunreinigt.

Um das Verbrennen der gebildeten Oeldämpfe zu verhüten und den Producten einen bequemen Abzug zu gewähren, construirte ich einen, der Form nach gleichen Ofen von Eisenblech, der nach Art einer Tabakspfeife oben angezündet und unten abgesaugt wurde. Den Abzug der gebildeten Gase und Destillationsproducte bewerkstelligte ich durch ein am Fusse des Ofens befindliches Rohr, welches mit einem Ventilator in Verbindung stand, der die Gase und Dämpfe aus dem Ofen saugte und sie zu den Condensatoren hinführte.

Auch bei dieser Einrichtung machte ich die Erfahrung, daß die Dämpfe der leichten Oele fortwährend mit der Verbrennungsschicht in Berührung kamen und zerstört wurden. Die Theerausbeute war gering und von sehr schlechter Qualität. Diese Versuche sind auf der Beueler Augustenhütte bis zum Herbst 1855 fortgesetzt worden, ohne jedoch günstige Resultate erhalten zu haben.

Auch die Erfahrungen, welche man in Irland, Holland, Hannover und Oldenburg gemacht hat, rechtfertigen die Ansicht, daß das Theerschwelen dieser bituminösen Fossilien mit großen Schwierigkeiten verbunden und zum Behuf eines Theers zur Photogenbereitung unpractisch und deshalb unstatthaft ist.

Der von Wagenmann in Dingler's polytechn. Journal angegebene Ofen schließt alle diese Mängel nicht aus, weshalb er unmöglich guten Theer erzeugen wird. In neuester Zeit habe ich einen horizontalen Ofen construiert, welcher eben im Bau begriffen ist und dessen Resultate ich späterhin

mittheilen werde. So viel steht fest, dafs die Verkohlung von Torf, holziger Braunkohle u. s. w. in Oefen zur Gewinnung von Coaks vortheilhaft ist, dafs man dann aber auf den gröfsten Theil des Bitumens Versicht leisten mufs. In jüngster Zeit hat man in Sommersdorf und Schöningen, ebenfalls zu Wittenberg Photogenfabriken angelegt, wo man die erdige Braunkohle in viereckigen, sehr niedrigen gufseisernen Retorten, welche in zwei Etagen über einander gelegt sind, destillirt. Die Einrichtung ist die der Knochenbrennereien. Die Temperatur in den Oefen ist so hoch, um die zweite Etage abzudestilliren, dafs alles leichte Oel zerstört wird; und wird z. B. in Wittenberg das leichteste Oel von 840 spec. Gewicht erhalten, wo hingegen dasselbe als Speisungsmaterial für die gewöhnlichen Photogenlampen 820 nicht überschreiten darf. Auch sind in diesen Fabriken die Condensationsvorrichtungen in der Art eingerichtet, dafs sie einen bedeutenden Druck auf die Retorten ausüben und auch dadurch einen schlechten Theer liefern müssen.

Die flüssigen Destillationsproducte.

1. *Der Theer, seine Verwendung und Behandlung.*

Im Vorhergehenden haben wir gesehen, dafs alle bituminösen Fossilien, der trockenen Destillation unterworfen, eine ölige Substanz ergeben, die man schlechtweg mit dem Namen Theer belegt. Im Allgemeinen haben die verschiedenen Theersorten ein gleiches Aeufserer und unterscheiden sich wenig von einander. Der Theer ist bei einer gut geleiteten Operation von heller, kaffeebrauner Farbe, erstarrt durch seinen Paraffingehalt beim Erkalten, reagirt fast immer alkalisch, selten neutral oder sauer, und besitzt einen höchst penetranten, kreosotähnlichen Geruch.

Aus der Luft nimmt er Sauerstoff auf und erhält dadurch eine dunkelbraune Farbe, die bei einigen Theersorten in Schwarz übergeht.

Das spec. Gew. der verschiedenen Theersorten schwankt zwischen 880 und 975 (Wasser = 1000). Der Blätterschiefer liefert den specifisch leichtesten und die erdige Braunkohle den specifisch schwersten Theer.

Die verschiedenen Theersorten, welche ich einer genauen Untersuchung unterwarf, bestanden aus folgenden Körpern :

1) Neutralen Kohlenwasserstoffen, nämlich eupion- und benzinähnlichen Körpern (insgesammt mit dem Namen Photogen belegt) und Paraffin.

2) Säuren*), als : Carbolsäure, Buttersäure, Essigsäure, Metacetonsäure u. s. w. u. s. w.

3) Basen, als : Ammoniak, Leucol, Anilin, Picolin, Lutidin, Pyridin, Pyrrhol u. s. w. u. s. w.

4) Kreosot neben harzähnlichen Körpern, Wasser und Verunreinigungen durch Asche und Kohlenstaub.

Die Trennung dieser verschiedenen im Theer enthaltenen Substanzen richtet sich selbstredend nur nach dem Verhalten derselben zu Säuren und Alkalien. Die Säuren werden die Basen, die Alkalien die Säuren, harzähnlichen Körper und das Kreosot wegnehmen, demnach bleiben die neutralen Kohlenwasserstoffe unverändert zurück, die nun durch eine einfache Detillation in der Reinheit dargestellt werden können, wie dieselbe zur Verwendung als Beleuchtungsmaterialien erheischt wird.

Bevor ich jedoch zur Verarbeitung des Theers im Grofsen übergehe, wich ich die Resultate meiner Theeruntersuchungen in technischer Beziehung mittheilen.

*) Die Untersuchung der Säuren und Basen, welche im Theer vorkommen, werde ich in einem späteren Hefte dieser Annalen mittheilen.

Die Analysen der Theersorten wurden in der Art ausgeführt, daß ich den rohen Theer, nachdem derselbe entwässert worden war, einer fractionirten Destillation unterwarf, die Destillationsproducte mit Säuren und Alkalien behandelte und sie dann rectificirte. Das Paraffin wurde durch Ausscheiden aus dem paraffinhaltigen Oel mittelst Lutschens durch luftleere Räume geschieden und dann durch Schwefelsäure und Alkalien gereinigt. Das Kreosot wurde aus den zur Reinigung angewandten Alkalien mittelst Säuren ausgeschieden und durch Destillation von den fremden Bestandtheilen getrennt. Der Asphalt blieb bei der Destillation des Theers zurück.

100 Pfund Theer ergaben :

Rohmaterial und dessen Fundort	Leichtes Öl, Photogen, sp. G. 820	Schweres Öl, Gas-o. Schmieröl sp. G. 860	Paraffin	Asphalt	Kreosot u. Verlust durch die Reinigung
Englischer Blätterschiefer	24,285	40,000	0,120	10,000	25,595
Blätterschiefer von der Grube Romerickeberge	25,688	43,000	0,116	12,030	19,166
Blätterschiefer a. Westphal.	27,500	13,670	1,113	12,500	45,300
„ von Oedingen a. R.	18,333	38,333	5,000	13,333	25,001
Braunkohle v. Aschersl. Nr. I	33,500	40,000	3,330	18,100	5,070
„ „ „ Nr. II	20,500	43,600	6,510	19,567	9,823
„ v. Frankenhäusen	33,410	40,063	6,730	17,321	2,476
„ „ Münden	17,500	26,213	5,063	18,679	32,545
„ „ Oldisleben	17,721	26,600	4,4304	17,526	33,7226
„ „ Cassel Nr. I	16,428	27,142	4,2867	14,290	37,8533
„ „ „ Nr. II	16,666	21,052	5,2631	13,1631	43,8558
„ v. Bayern v. d. Rhön	10,625	19,375	1,250	16,9000	51,850
„ „ Tilleda . . .	16,666	18,0555	4,4444	11,1111	49,7224
„ „ Harbke Nr. I	15,5555	11,1111	3,5555	22,2222	47,5557
„ „ „ Nr. II	16,6666	11,7649	2,9412	20,0000	48,6273
„ „ Stockh. bei Düren	17,500	26,630	3,260	16,900	36,710
„ „ Bensberg bei Köln	16,368	19,535	3,463	13,173	47,461
Torf v. Celle	34,600	36,000	8,010	11,540	9,850
„ „ Coburg	20,625	26,578	3,125	17,190	32,482
„ „ Damme	19,457	19,547	3,316	17,194	40,486
„ „ Neuenhaus (schw.)	17,983	19,640	5,360	16,0714	40,9456
„ „ „ (leichter)	14,063	18,230	5,209	18,750	43,748
„ „ Zürich	14,400	8,666	0,424	42,424	35,086
„ aus Rufsland (Rostokina bei Pusjkina)	20,390	20,390	3,367	25,658	30,195
Torf aus Botrofs in Westph.	11,000	19,489	2,256	26,000	41,255
„ v. Neuwedel (Preussen)	14,1304	18,266	3,102	28,260	36,2416

Die Destillation des Theers zur Trennung des Asphalts und der einzelnen Oele von einander.

Der vermittelst der Retortenbatterie erzeugte Theer gelangt aus dem gemeinschaftlichen Sammelrohr noch warm in einen Schwarzblechständer, der mit einem doppelten Boden versehen ist. Der Theer wird in diesem Ständer, welchen ich mit dem Namen Decantirständer belege, durch Einströmen von Wasserdämpfen in den Zwischenraum der beiden Böden bis auf 100° C. erwärmt. Nach dem Erwärmen überläßt man den Theer 6 bis 8 Stunden der Ruhe. Es trennt sich nun das Ammoniakwasser und ein großer Theil Unreinigkeiten, die aus Kohlenstaub bestehen, von dem Theer. Der Decantirständer ist mit zwei Hähnen versehen, von welchen einer dicht am oberen Boden, der andere einen Fuß höher angebracht ist. Man läßt das Wasser durch den unteren Hahn ablaufen und erhält nun am zweiten Hahn reinen Theer.

Leichte Theere von geringem spec. Gew. lassen sich schnell und gut entwässern, dahingegen steigt mit dem spec. Gew. die Schwierigkeit der Trennung. Es ist ja klar, daß je näher die spec. Gewichte dieser beiden Flüssigkeiten zusammenliegen, sie sich um so schwieriger von einander trennen. Habe ich es mit sehr schweren Theersorten zu thun, so muß ich vor allen Dingen den Unterschied der spec. Gewichte zu vergrößern und dadurch die Abscheidung des Wassers zu beschleunigen suchen. Ich erreiche diesen Zweck durch einen Zusatz von Kochsalz oder Glaubersalz.

Auf die Entwässerung des Theers ist die größte Sorgfalt zu verwenden, indem sonst die Destillation sehr bald durch ein Uebersteigen des Theers unterbrochen wird; auch ist dieses Uebersteigen die gewöhnliche Veranlassung von Brandunglücken in den Photogenfabriken. Nach der Methode von Delahaye wird der Theer, nachdem er vom Wasser befreit ist, in einen Bleiständer (Mischungsständer) gegeben, der

durch ein am Boden befindliches Schlangenrohr, durch welches heisse Wasserdämpfe strömen, bis auf 60° C. erwärmt werden kann, und in demselben mit 5 bis 6 Gewichtsprocenten 60grädiger Salpetersäure unter beständigem Umrühren gemischt. Nachdem dieß geschehen, setzt man unter fortgesetztem Umrühren 10 bis 15 pC. 66grädige Schwefelsäure zu.

Durch den Zusatz dieser beiden Säuren, besonders der letzteren, erwärmt sich die Masse bedeutend, gleichzeitig wird die Einwirkung der Säuren auf den Theer durch Wärme unterstützt und so lange Wasserdampf durch das Schlangenrohr strömen lassen, bis das Gemenge 60° C. erlangt hat.

Ist der Theer gut entwässert, so ist die Einwirkung dieses Säuregemisches eine heftige, der Art, daß bei Unterstützung mit Wärme Entzündungen stattgefunden haben.

Der gemischte Theer, der Ruhe überlassen, läßt die Säuren zu Boden fallen und setzt große Mengen einer harten Harzmasse ab.

Nach Entfernung der Säuren und der Harzmasse vom Theer wird derselbe zweimal mit warmem Wasser gewaschen, dann mit Kalkmilch bis zur stark alkalischen Reaction gemischt. Nach Entfernung der Kalkmilch und einem nochmaligen Waschen mit Wasser wird der Theer mit caustischer Kali- oder Natronlauge behandelt und nun der Destillation übergeben.

Delahaye sucht den Zusatz von Salpetersäure damit zu rechtfertigen, indem er angiebt, daß dadurch der Schwefelkohlenstoff (*sulphure de carbon*) zerstört und das Kreosot in ein Harz verwandelt und niedergeschlagen werde.

Was die Gegenwart von Schwefelkohlenstoff in dem Theer anbetrifft, so habe ich während der neun Jahre, in welcher ich mich mit der Darstellung ätherischer Beleuchtungsmaterialien beschäftigte, nie einen Gehalt an Schwefelkohlenstoff in dem Theer nachweisen können (ausgenommen im Steinkohlentheer), und wurde selbst, bei den an Schwefelkies

so reichen Schiefen von Romerickeberge und Krautgarten nie ein Theer erhalten, welcher auch nur eine Spur dieser Verbindung enthielt.

Es ist auch leicht erklärlich, daß bei dieser verhältnißmäßig niedrigen Temperatur kein Schwefel aus dem Schwefelkies ausgetrieben und somit unmöglich eine Verbindung desselben mit dem Kohlenstoff hervorgerufen werden kann. Auch ist es nicht wahrscheinlich, daß bei Gegenwart so wasserstoffreicher Substanzen und alkalischer Erden (Kalk) sich Schwefelkohlenstoff bildet. Es wird sich vielmehr, im Falle daß Schwefel ausgetrieben wird, Schwefelwasserstoff und Schwefelcalcium bilden, und in der That treten auch große Mengen Schwefelwasserstoffgas bei der trockenen Destillation auf, während der Rückstand in der Retorte Schwefelcalcium enthält. Ferner giebt Delahaye an, daß das Säuregemisch von Schwefel- und Salpetersäure oxydirend auf das Kreosot und die harzähnlichen Körper wirke. Bekanntlich ist jedoch die Einwirkung dieses Säuregemisches keine oxydirende, sondern es bilden sich bei der Einwirkung Nitroverbindungen in der Art, daß sich Wasserstoff ausscheidet, an dessen Stelle NO_2 tritt; dadurch werden aber die wasserstoffreichen Verbindungen, die leichten Oele also, schwerer und der Siedepunkt derselben wird bedeutend erhöht. Auch findet während der Destillation des nach der Delahaye'schen Methode behandelten Theers ein beständiges Zersetzen dieser Nitroverbindungen statt, wodurch eine erhebliche Menge Oel zerstört wird. Abgesehen von der nutzlosen, sogar schädlichen Einwirkung der Salpetersäure, ist die Anwendung der Säure direct auf den Theer zu verwerfen, da dadurch ein bedeutender Ueberschuß von Säure erheischt wird, indem die Verunreinigungen und der Asphalt des Theers große Mengen Säuren in Anspruch nehmen; überdem setzt sich das gebildete Harz so fest an die Wandungen der Gefäße, daß man es

fast nicht mehr entfernen kann und verstopft gänzlich die Abzugshähne. Das Neutralisiren des mit Schwefel- und Salpetersäure behandelten Theers mittelst Kalkmilch ist deshalb nicht zulässig, weil sich bei dieser Operation Gyps bildet, der mit dem Theer eine Art Emulsion hervorruft, die nur schwierig den Theer wieder abgiebt, und dadurch bedeutende Verluste entstehen. Die gebrauchte Kalkmilch hat eine schöne, goldgelbe Farbe und enthält Pikrinsäure. Es ist selbstredend, daß alle diese Operationen in der Wärme vorgenommen werden müssen, da sonst ein Erstarren des Theers stattfinden würde. Die von diesem behandelten Theer abdestillirten Oele werden noch zweimal mit 10 procentiger concentrirter Schwefelsäure und alkalischer Lauge behandelt und rectificirt. Die Rectification findet über freiem Feuer statt. *) Die gewonnenen Oele haben eine weingelbe Farbe, dunkeln jedoch durch Sauerstoffaufnahme stark nach, so, daß nach einem Monat dieselben eine bierbraune Farbe angenommen haben.

Nach der von P. Wagenmann angegebenen Methode soll man den Theer mit schwefelsaurem Eisenoxydul zur Bindung des Schwefelammoniums mischen, und dann, nachdem die schwefelsaure Ammoniaklösung, welche Schwefel-eisen suspendirt enthält, abgelassen worden ist, mit überhitzten, eingeleiteten Wasserdämpfen destilliren.

Der Zusatz von Eisenvitriol zur Theermasse bewirkt allerdings ein Binden des Schwefelammoniums; doch ist dies eine sehr zeitraubende, lästige Operation, die auf die Güte des zu erzielenden Präparats von gar keinem Einfluss ist, weshalb dieser Zusatz füglich weggelassen werden kann. Auch hat sich herausgestellt, daß die Destillation mit über-

*) Delahaye schlägt das Oelbad vor, welches sich jedoch nicht bewährte, indem die Siedepunkte der ätherischen Oele von 830 spec. Gew. diejenigen der fetten Oele übersteigen.

hitzten Wasserdämpfen, die in einem dünnen Strahl eingeleitet werden, keinen Vortheil bietet, sogar im Gegentheile bei der Destillation des paraffinhaltigen Oels, welches bei 300° C. übergeht, eine theilweise Zersetzung hervorruft und demnach die Ausbeute vermindert.

Am besten destillirt man den vollständig entwässerten Theer ohne weiteren Zusatz in gußeisernen Kesseln, welche mit sehr flachen Hüten und weiten Ausmündungen versehen sind. Die Dämpfe der verschiedenen Oele haben ein sehr hohes spec. Gew. und können deshalb nur mit Mühe zu einer gewissen Höhe erhoben werden; auch ist die geringe Menge latenter Wärme, welche diese Dämpfe besitzen und weshalb sie sich so leicht condensiren und zurückfließen, eine störende Eigenschaft, weshalb man die Hüte der Destillationskessel mit einem schlechten Wärmeleiter, mit Sand oder Asche bedecken muß. Ist der Theer gut entwässert, so geht die Destillation ruhig, ohne irgend eine Störung ihren Gang; enthält derselbe jedoch mechanisch eingemengte Wasserpartikel, so findet ein starkes Aufschäumen und Uebersteigen der Theermasse statt. Der Theer beginnt scheinbar schon unter 100° C. zu sieden, doch ist dies nichts weiter, als ein Entweichen des sehr flüchtigen Schwefelammoniums und der Pyrrholbasen.

Die im Anfang entweichenden Gase müssen durch geeignete Vorrichtungen aus dem Destillirhause entfernt werden. Sie bestehen zum größten Theile aus Pyrrhol und Schwefelammonium. Von der Gegenwart des Pyrrhol kann man sich leicht durch einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspahn überzeugen, der, mit diesen entweichenden Gasen in Berührung gebracht, sich prächtig purpurroth färbt.

Bei 100° C. beginnt erst die eigentliche Destillation. Im Anfang erhält man noch eine geringe Menge sehr starken Ammoniakwassers nebst leichten Oelen von 700. Nach einer

kurzen Zeit liefert die Destillation kein Wasser mehr und das Oel läuft in einem continuirlichen, starken Strahl in die Vorlage.

Der Siedepunkt des Theers ist nicht constant und variirt alle 5 bis 10 Minuten; erst nachdem eine große Menge Oel abdestillirt und die Temperatur 200° C. überschritten hat stellt sich der Siedepunkt in etwas fest und man erhält nun eine neue Portion Wasser, gleichzeitig mit dem Oel. Dieses Auftreten von Wasser ist nicht das Ergebniss der Zersetzung von Oelen, sondern ist das chemisch-gebundene Wasser des Kroosots und der Carbonsäure, welches bei dieser Temperatur frei wird.

Wenn die Wasserentwicklung aufgehört hat, entsteht eine Pause in der Destillation und nur durch verstärktes Feuer kann man dieselbe wieder in Gang bringen. Die Oele, welche nun erhalten werden, erstarren beim Erkalten durch ihren Paraffingehalt und werden separat gehalten. Man kann nun die Destillation bis zur Trockne fortsetzen, wobei man auf den Asphalt Verzicht leisten und der Kessel nach der 4. bis 5. Operation von dem Rückstande gereinigt werden muß, oder aber man nimmt Proben mit einem kleinen, eisernen Löffel und überzeugt sich von der Härte des Asphalts. Hat er die geeignete Härte, so läßt man das Feuer ausziehen, den Kessel einige Stunden erkalten, und entleert denselben durch einen am Boden des Kessels befindlichen Krahn oder Stopfen.

Wird der Kessel bis zur Trockne getrieben, so erhält man zuletzt wieder Wasser, welches durch Zersetzung resp. Oxydation entstanden ist.

Ein Theerkessel von 500 Quart Inhalt gebraucht 12 bis 14 Stunden Destillationszeit bis zur Trockne, und 8 bis 10 Stunden, wenn man den Asphalt gewinnen will.

Fast in allen Fabriken werden die Kessel bis zur Trockne abgetrieben, da man nicht immer einen Markt hat für diese nicht unerheblichen Mengen von Asphalt, überdiess auch die

durch die Destillation des Asphalts erhaltenen Producte (das Kreosot) sich besser verwenden lassen und das Reinigen der Kessel bequem geschehen kann, da die kohlige, rückständige Masse sich leicht von dem Kessel ablösen läßt.

Die Kessel leiden nicht sehr durch das zur Trockne Abtreiben und ich habe meine meisten Kessel schon 4 bis 5 Jahre im Gebrauch, ohne auch nur einen durch Springen oder Durchbrennen verloren zu haben. Auch ist das Springen des Kessels meistentheils durch die unzuweckmäßige Feuerung hervorgerufen, und muß man vor allen Dingen darauf halten, das Feuer nicht direct unter dem Boden des Kessels anzubringen, sondern die Mitte des Kesselbodens durch ein Gewölbe vor der Einwirkung der Flamme zu schützen und die Zuglöcher an die Peripherie des Kessels in gleichen Abständen von einander zu legen.

Die Kühlvorrichtungen sind gewöhnliche Schlangenröhren von Schwarzblech, oder aber sie sind von gufseisernen Knie- röhren zusammengesetzt, jedoch so eingerichtet, daß sie bei der Destillation des paraffinhaltigen Oeles auf 30° C. erwärmt werden können. — Die bei der Theerdestillation erhaltenen Rohöle werden nach Wagenmann mit 4, 6 bis 8 pC. concentrirter Schwefelsäure unter Zusatz von 1 bis 2 pC. Salzsäure und $\frac{1}{2}$ bis 1 pC. saurem chromsaurem Kali bei 60° C. gemischt, von der Säure abgelassen, mit Kali- oder Natronlauge von 50° B. behandelt und nun einer Rectification vermittelst erhitzter Wasserdämpfe unterworfen.

In Dingl. polyt. Journal, Bd. CXXXIX, Heft 4, S. 317 wird sehr gegen das Behandeln des Oels oder des Theers mit Salpetersäure geeifert, weil sie dadurch die Eigenschaft erhalten sollen, schädliche, ja sogar ätzende (?) Gasarten bei dem Verbrennen zu entwickeln; erst nachdem Wagenmann seine neue, oben angegebene Methode eingeführt habe, sei die Möglichkeit, das Oel ohne schädlichen Einfluß in ge-

schlossenen Räumen zu verbrennen, gegeben worden. Was fürs Erste die Erfindung der Methode anbetrifft, so ist letztere nicht von G. Wagenmann, sondern wurde von Herrn Ingenieur Delbrouk entdeckt*), und fand Wagenmann diese Methode bei seinem Eintritte als Ingenieur und Maschinenbauer in die Fabrik von Wiesman und Comp. im Jahre 1852 schon längst eingeführt vor.

Was die Behandlung der Oele mit Salpetersäure anbelangt, so habe ich mich schon früher darüber ausgesprochen und werde ihr nie das Wort reden. Die Behauptung endlich in Betreff der Entwicklung von schädlichen, ja sogar *ätzenden* (??) Gasarten bei der Verbrennung entbehrt eines jeden wissenschaftlichen Haltpunktes, und gerade die Methode von Delbrouk, welche Wagenmann angiebt, liefert ein Oel, welches bei seiner Verbrennung schädliche, ätzend angreifende Gasarten aushaucht. Fassen wir das Delbrouk'sche Verfahren näher ins Auge, so wird leicht ersichtlich sein, daß man es hier mit einer mächtigen Chlorquelle zu thun hat, und Jeder, der auch nur die nothdürftigsten Kenntnisse in der organischen Chemie erlangt hat und nur in etwas die Einwirkung des Chlors auf organische Körper kennt, muß zugeben, daß beim Behandeln der Oele mit dieser Chlorquelle sich Chlorverbindungen erzeugen müssen, die bei der Verbrennung unter allen Umständen Salzsäure aushauchen.***) Diese Verbindung von Chlor mit den Kohlenwasserstoffen ist so fest, daß eine Behandlung mit ätzenden Alkalien sie nicht zersetzt, und sicher sind eher die mit Salpetersäure behandelten Oele zu verwenden, wie solche, welche mit Chlor behandelt wurden.

*) Delbrouk starb im Frühjahr 1852.

***) Durch genauere Untersuchungen habe ich den Chlorgehalt der nach dem Delbrouk'schen Verfahren behandelten Oele nachgewiesen und auch die Entwicklung von Salzsäure bei der Verbrennung derselben dargethan.

Die Rectification, welche bis jetzt über freiem Feuer oder nach Delahaye's Angabe im Oelbade vorgenommen worden war, wurde nun, um eine Zersetzung zu vermeiden, bei Abwesenheit atmosphärischer Luft versucht, und zwar zuerst durch Ueberleiten von Kohlensäure, zuletzt durch Beseitigung der Atmosphäre.

Die Herren A Wiesman u. Comp. ließen zu dem Ende mehrfache Versuche in dem Laboratorium des Herrn Prof. Bischof zu Bonn anstellen, und beauftragten nach dem Eintritte eines günstigen Erfolgs den Ingenieur Wagenmann mit dem Bau einer Maschine, welche nach Art der zum Zuckersieden angewandten Vacuumpfannen eingerichtet wurde. Leider machte man hier den Mißgriff, daß man sich zum Evacuiren der Luftpumpe bediente, die durch eine besondere Dampfmaschine in Bewegung gesetzt wurde. Die Kosten waren enorm hoch und wurden nicht durch eine bessere Qualität Oel aufgewogen. Die Pumpe konnte ferner nicht dicht gehalten werden, weil die Dämpfe der ätherischen Oele alle Verpackungen und Verdichtungen angriffen.

Die günstigen Erfolge, welche man sich von dem Vacuum versprochen, realisirten sich nicht und schritten die Herren A. Wiesman u. Comp. zu ihrer alten und sicheren Methode des Destillirens über freiem Feuer wieder zurück, die bis jetzt noch in Anwendung ist.

Einen Vacuumapparat, den ich mit Vortheil angewandt habe, zeigt Fig. II. Bei demselben wird die Luftleere durch Ausblasen mittelst Wasserdämpfe bewerkstelligt; eben denselben Apparat habe ich sehr vortheilhaft bei Extractbereitung angewandt.

- Nr. I. Die Seitenansicht;
- Nr. II. Der Durchschnitt nach der Linie *ab* von Nr. III.
- Nr. III. Ansicht von oben (Grundriß).
- Nr. IV. Der Durchschnitt nach der Linie *cd*.
- Nr. V. Grundriß des Durchschnitts Nr. IV nach der Linie *ef*.

Dieser Apparat bedarf einer kurzen Erklärung, um sich einestheils die Construction, andererseits die practische Anwendung desselben klar machen zu können.

Der ganze Apparat besteht aus drei Theilen, aus der Destillirblase *A*, dem Kühlfasse *C* und der Vorlage *B*.

Die Destillirblase *A* hat einen doppelten Boden (siehe Nr. II) und steht der Raum zwischen denselben, so wie auch das Innere der Blase vermittelt zweier Röhren, die als Zweigröhre von dem Rohr *M* ausgehen (Nr. V), mit einem Dampfkessel in Verbindung. Diese Röhren können durch die Hähne *L* und *K* verschlossen werden.

K stellt die Verbindung mit dem Innern der Blase, *L* mit dem Zwischenraume *X* her. Mit dem Bodenzwischenraume steht ein Ventil in Verbindung *N* (Nr. III, IV und V), welches bei zu starkem Dampfdruck sich öffnet. Der Hahn *T* (Nr. I) dient zum Ablassen des condensirten Wassers.

Der Hahn *E* steht mit dem Innern der Blase in Verbindung und dient zum Aufsaugen der zu destillirenden Flüssigkeit, sowie zum Ablassen des Destillationsrückstandes. Durch das weite Rohr (den Hals) *Y* treten die Dämpfe nach dem Kühlfasse *C*. *H* ist zur Aufnahme eines Manometers bestimmt. Das Kühlfass *C* enthält eine Kühlschlange und einen Hahn *U* zum Ablassen des Kühlwassers. Im Uebrigen ist das Zulassen des Wassers wie bekannt eingerichtet.

Die Vorlage *B* ist eine hohle Kugel, die bei *W* mit der Kühlschlange resp. dem Raume *A* in Verbindung steht. *D* dient zum Ausblasen der Luft, *F* zum Ablassen des Destillats und das Glasrohr *G* giebt die Menge des erhaltenen Products an.

Soll der Apparat in Thätigkeit gesetzt werden, so läßt man aus einem Dampfkessel von 2 bis 2½ Atmosphären Druck Dampf durch die Hähne *K* und *L* in den Apparat treten. *E* ist verschlossen. Durch *T*, nur sehr wenig geöffnet, fließt das condensirte Wasser ab. Nachdem *A* durch und durch

erwärmt ist, treten die Dämpfe durch *Y* in das Schlangengerühr, welches nicht mit Wasser umgeben ist, und aus diesem nach der Vorlage *B*. (Durch *F* kann man das condensirte Wasser entfernen.) *D* ist geöffnet.

Nach einer kurzen Zeit werden die Wasserdämpfe mit Gewalt bei *D* ausströmen und alle Luft aus dem Apparate deplacirt haben. Man schließt nun die Hähne *D*, *K* und *L*. Durch die Abkühlung werden die Wasserdämpfe verdichtet und es wird ein luftleerer resp. luftverdünnter Raum entstehen.

Nun wird der Hahn *E* geöffnet, welcher mittelst eines Rohrs in die zu destillirende Flüssigkeit taucht, und augenblicklich wird letztere in die Blase *A* aufgesaugt. Man kennt die Capacität der Blase, und das Gefäß, in welcher sich die zu destillirende Flüssigkeit befindet, ist graduirt. Hierdurch kann man genau das richtige Quantum in die Blase treten lassen (selbstredend muß das Rohr, welches mit *E* in Verbindung steht, stets unter das Niveau der Flüssigkeit tauchen und die Höhe von 28 Fufs nicht übersteigen).

Ist das Destillationsquantum in der Blase, so schließt man *E*, läßt den Wasserdampf durch den Hahn *L* zwischen die Blase und den Mantel treten und giebt in das Kühlfafs *C* kaltes Wasser. Nachdem die Flüssigkeit in *A* erwärmt ist, fängt sie alsbald zu sieden an und die gebildeten Oeldämpfe werden in *C* verdichtet, gelangen dann nach der Kugel *B*, die sich nur allmähig abkühlt, wodurch ein Saugen von *A* nach *B* stattfindet.

Dieser Apparat, den ich ursprünglich zu Oeldestillationen construirte, liefert schöne Producte; ich habe ihn jedoch später durch einen andern Apparat ersetzt, der das Vacuum unnöthig macht und auf den ich noch zurückkommen werde.

Bei Extractbereitungen, z. B. bei Eindampfen von Fruchtsäften (bei der Fabrikation des Birn- und Apfelkrautes), findet er eine ausgezeichnet günstige Anwendung. — Ist die De-

stillation beendigt, so entfernt man durch *E* den Rückstand und durch *F* das Destillat, und, nachdem man bei *U* aus *C* das Wasser entfernt hat, kann man zu einer neuen Operation schreiten.

Nachträglich muß ich noch bemerken, daß der Theer von der holzigen Braunkohle und dem Fasertorfe der jüngern und jüngsten Bildung stark sauer reagirt und beim Destilliren ein abweichendes eigenthümliches Verhalten zeigt.

Wird dieser Theer nach der Entwässerung der Destillation unterworfen, so erhält man zuerst ein Destillat, welches stark sauer ist und sich in drei Flüssigkeitsschichten trennt, wovon die oberste und geringste aus ätherischem leichtem Oel, die mittlere aus Kreosot und Carbolsäure, und die untere aus Essigsäure besteht. Nach und nach nimmt die Menge des Kreosots und der Carbolsäure ab. Das Destillat reagirt zuerst neutral, dann alkalisch, und man erhält nun die größte Menge des Photogens und zuletzt des Paraffinöls. Die erhaltenen Oele kann man zuerst mit kohlensaurem Natron neutralisiren, bevor man sie mit der alkalischen Lauge behandelt.

Die Methode, welche ich schon seit Jahren im Großen anwende und die vorzüglich reine Producte liefert, besteht in Folgendem :

Nachdem der entwässerte Theer ohne irgend einen Zusatz der Destillation über freiem Feuer in gußeisernen Kesseln unterworfen worden ist, wird die Portion der flüssig bleibenden Oele, nachdem dieselben vom Wasser getrennt worden sind (sehr starkes Ammoniakwasser), in einem Gefäße von Eisenblech mit 6 bis 8 und 10 procentiger Kali- oder Natronlauge innig gemischt und die alkalische Flüssigkeit, welche alle Säuren und das Kreosot aufgenommen hat, durch einen am Boden des Gefäßes befindlichen Hahn abgelassen.

Durch diese Behandlung bilden sich bei der richtigen Quantität und Concentration der Lauge drei Schichten, von

welchen die obere aus einem wenig gefärbten, dünnflüssigen, nicht-unangenehm riechenden und durch seinen Gehalt an Ammoniak alkalisch reagirenden Oele besteht; die mittlere Schichte, welche dunkelbraun ist und eine Syrup-Consistenz besitzt, enthält die Verbindungen der Säuren und des Kreosots mit dem Alkali (auch Pyrrhol), welche jedoch in einer concentrirten Lauge nicht löslich sind; die unterste Schichte besteht aus reiner Lauge, die man überschüssig zugesetzt hat und die bei einer zweiten Operation verwandt werden kann.

Nachdem das Oel mit dem Alkali behandelt ist, giebt man es in einen mit Blei ausgefütterten Mischungsständer und es wird hier mit 10 bis 12 pC. concentrirter Schwefelsäure gemischt. Es findet eine starke Erwärmung statt und nicht unbedeutende Mengen schwefeliger Säure entweichen. Das Oel scheidet sich rasch von der mit Harz beladenen Säure ab und hat eine hellrothe Farbe angenommen. Nachdem man es 1 bis 2 Stunden der Ruhe überlassen, trennt man es von der Säure, wäscht es mit warmem Wasser, durch welche Behandlung es beinahe farblos wird, und mischt es nun mit $\frac{1}{2}$ bis 1 pC. alkalischer Lauge.

Hat man vorsichtig gearbeitet, so dafs keine Säure mehr im Oele suspendirt war, so erhält man ein Oel von hell weingelber Farbe, welches keinen unangenehmen, ätherischen Geruch besitzt.

Für gewöhnliche Zwecke, z. B. zur Strafsenbeleuchtung, kann es so gereinigt angewandt werden, ohne einer Rectification benöthigt zu sein.

Um das leichte ätherische Oel, welches ich im Jahre 1850 mit dem Namen Photogen (Lichterzeuger) belegte, farblos zu erhalten, unterwerfe ich die nach der oben beschriebenen Methode behandelten Oele einer Destillation resp. Rectification vermittelst Wasserdämpfe (nicht überhitzter), welche Operation ich das Abblasen der Oele nenne und die ich in einem Eisen-

blechständer, der mit Holz bekleidet ist und von mir den Namen Abblaseständer erhalten hat, vornehme.

Dieser Abblaseständer hat folgende Einrichtung :

Er besteht aus einem tonnenförmigen Gefäße von Eisenblech, welches unten trichterförmig und an der Spitze des Trichters mit einem Hahn versehen ist. Das Gefäß ist mit einem Deckel von demselben Material verschlossen, in welchen zwei Röhren münden, wovon die eine mit einem Hahn versehen ist und mit einem Dampfkessel in Verbindung steht, die andere in ein Schlangenrohr mündet. Das Rohr, welches den Dampf zuführt, hat einen senkrechten Abstand von $\frac{1}{4}$ bis 1 Fuß von dem Niveau der zu destillirenden Flüssigkeit und der Dampfstrahl wird mittelst desselben in einer senkrechten Richtung auf die Flüssigkeitsoberfläche geführt.

Beide Röhren sind an der Peripherie des Deckels einander gegenüber angebracht. Um das Ueberschleudern der Flüssigkeit nach dem Schlangenrohr zu vermeiden, ist an dem Rohr, welches mit dem Schlangenrohr in Verbindung steht, ein Sicherheitsgefäß, sogenannter Sicherheitstrichter angebracht, der alle übergerissene und unreine Oeltheilchen auffängt und dem Abblaseständer zuführt. Der Apparat hat ferner ein Wasserstandsrohr oder auch Probirhähne, um das Niveau der Flüssigkeit genau zu beobachten.

Wird der Apparat in Thätigkeit gesetzt, so werden die Wasserdämpfe so lange condensirt, bis die Flüssigkeit die Temperatur des Dampfes angenommen hat (d. h. die obersten Schichten der Flüssigkeit). Das condensirte Wasser fließt in die Spitze des Trichters zusammen und kann hier durch den angebrachten Hahn, wenn die Oberfläche der Flüssigkeit zu hoch gestiegen ist, entfernt werden.

Nachdem die Flüssigkeit erwärmt ist, gehen mit den Wasserdämpfen die Oele bis zum spec. Gew. von 830 farblos über. Der in dem Abblaseständer zurückgebliebene An-

theil ist von weingelber Farbe, hat, da die flüchtigen Theile entfernt sind, fast keinen Geruch und besitzt ein spec. Gew. von 870.

Dieses Oel habe ich mit dem Namen Gas- oder Schmieröl belegt, da seine erste Anwendung die zur Gaserzeugung war und außerdem durch Zusatz von Harzölkalkseife eine vorzügliche Schmiere daraus bereitet wird.

Wird dieses Oel, nachdem es von dem Wasser getrennt ist, mit Kochsalz oder überhaupt mit irgend einem Salze, welches Wasser aufnimmt, dabei aber das Oel nicht angreift, geschüttelt (verwittertes Glaubersalz), so wird ihm alles Wasser entzogen und es kann nun zur Speisung von Carcellampen benutzt werden. Es ist das von Wagenmann unter dem Namen Solaröl angeführte Oel, nur mit dem Unterschiede, dafs das Wagenmann'sche Solaröl noch 18 bis 23 pC. Kreosot und Carbonsäure enthält, welcher Gehalt ein Verkohlen des Doctes und den unerträglichen, festhaltenden Geruch bedingt.

Wir sehen hier Körper, deren Siedepunkte höher wie 100° C. liegen, welche aber, der Einwirkung der Wasserdämpfe von 100° C. unterworfen, mit der größten Leichtigkeit verflüchtigt werden. Es kann uns diese Erscheinung nicht befremden, indem ja die sonst feuerbeständige Boraxsäure sich sogar mit den Wasserdämpfen verflüchtigt.

Das Abblasen habe ich auch bei der Darstellung des Camphins und des von mir eingeführten Pinolins mit Vortheil angewandt.

Der Abblaseständer macht das Vacuum völlig entbehrlich und liefert außerdem schönere und reinere Producte bei einem geringeren Brennmaterialaufwand.

Das Photogen, welches man nach der oben beschriebenen Methode darstellt, ist farblos, wasserklar und besitzt einen schwach ätherischen Geruch. Es bräunt sich nicht an

der Luft, weil es frei von Kreosot ist, und verkohlt den Docht beim Verbrennen auf Lampen so wenig, daß ein Abschneiden desselben erst nach mehreren Tagen Brennzeit erfordert wird. Es enthält keinen Sauerstoff, sondern ist reiner Kohlenwasserstoff und ein Gemenge mehrerer Oele von verschiedenem spec. Gewichte und verschiedenem Siedepunkte. Das Photogen löst Schwefel und Phosphor auf. Jod wird von demselben mit prächtig purpurrother Farbe gelöst; eben so ist das Photogen ein kräftiges Lösungsmittel für Fette, Harze und Gummi elasticum.

In neuester Zeit hat man davon eine Anwendung in der Medicin gemacht, indem dasselbe bei rheumatischen Leiden örtlich eingerieben wurde; der Erfolg war in den meisten Fällen ein günstiger. — Der Geschmack des Photogens ist scharf gewürzhaft, pfefferartig.

Wird das Photogen eingerieben oder innerlich genommen, so erhält der Urin alsdann einen eigenthümlichen, benzoartigen Geruch. Mit Salpetersäure behandelt, liefert es eine ölige Substanz, die schwerer als Wasser ist und einen Geruch nach bitteren Mandeln und Moschus besitzt. Dieser Körper wird zum Parfümiren von Seifen benutzt.

Die Leuchtkraft des Photogens ist bedeutend und werde ich später noch darauf zurückkommen.

Das Gas- oder Schmieröl kommt in seinen Eigenschaften als Auflösungsmittel dem Photogen ziemlich gleich, hat aber einen größeren Kohlenstoffgehalt und aus diesem Grunde ein stärkeres Leuchtvermögen. An der Luft verharzt es nicht; überhaupt unterliegt es durch die Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffs keiner Veränderung und bleibt stets neutral, weshalb es als Schmiermaterial von großem Werthe ist.

Wird dieses Oel einer nochmaligen kalten Behandlung mit Schwefelsäure und alkalischer Lauge unterworfen, so

wird es geruchlos und beinahe farblos. Das so gereinigte Oel verwendet man in den Baumwollenspinnereien zum Schmieren der Spindeln und ersetzt so das Spermacetöl, doch leiden durch die Verdunstung dieses Oeles die Arbeiter an Augentzündungen.

Seit den letzten Jahren, wo das Rüböl so hoch im Preise steht, benutzt man dieses Oel auch zum Versetzen des ersteren, und ersetzt so das im Handel unter dem Namen Cadöl vorkommende Harzöl, mit dem es jedoch nicht die unangenehmen Eigenschaften des Verharzens und der Zähflüssigkeit theilt.

Zur Gasfabrikation verwandt liefert es ein ausgezeichnet helleuchtendes Gas und kann dem besten Oelgas an die Seite gesetzt werden. Ein Pfund Oel liefert im Durchschnitt 23 bis 26 Cubikfufs Gas von 0,816 spec. Gewicht (diese Zahlen sind das Ergebnifs der Gasfabrik des transportablen Gases zu Bonn).

(Schluss folgt.)

Ueber die Oxalate der schweren Metalloxyde;

von *A. Souchay* und *E. Lensen*,

Assistent am chemischen Laboratorium zu Wiesbaden.

(Fortsetzung von Bd. CII, S. 41.)

9. *Oxalsaures Quecksilberoxydul*. — Quecksilberoxydul löst sich in Oxalsäure nicht auf. Bei Digestion in der Wärme bildet sich oxalsaures Quecksilberoxyd unter Abscheidung von metallischem Quecksilber. Man kann das oxalsaure Quecksilberoxydul, jedoch leicht darstellen, wenn man ein lösliches Quecksilberoxydulsalz, z. B. salpetersaures Queck-

silberoxydul, mit überschüssiger Oxalsäure zusammenbringt. Man erhält das Salz dann sofort als weissen schweren Niederschlag, der aus unendlich kleinen mikroskopischen Kryställchen besteht. — Das oxalsaure Quecksilberoxydul ist in Wasser, selbst siedendem, sowie auch in Aether und Alkohol ganz unlöslich. Es röthet in Wasser suspendirt Lackmuspapier in geringem Grade.

Das lufttrockene Salz enthält kein chemisch gebundenes, aber immer hygroscopisches Wasser. 0,9599 Grm. wurden mit concentrirter Salpetersäure längere Zeit erhitzt, bis alles Oxydul in Oxyd übergeführt war, alsdann mit Schwefelwasserstoff und Ammon gefällt und das ausgeschiedene Schwefelquecksilber nach bekannter Art bestimmt, gab 0,9065 HgS, entsprechend 84,67 pC. Hg₂O.

	berechnet		erhalten
2 Hg ₂ O	416	85,24	84,67
C ₄ O ₆	72	14,76	—
	488	100,00.	

Das oxalsaure Quecksilberoxyd hat demnach die Formel $\text{Hg}_2\text{O} \left\{ \begin{array}{l} \text{C}_4\text{O}_6, \\ \text{Hg}_2\text{O} \end{array} \right.$ wie Harff*) diefs auch schon gefunden hat. Bei 100° andauernd getrocknet zersetzt sich das Salz, es zerfällt langsam in oxalsaures Quecksilberoxyd und in sich verflüchtigendes Quecksilber. Nach achttägigem Trocknen hatte das Salz circa 6 pC. an Gewicht abgenommen. Auf 135° erhitzt verzischt dasselbe, indem ein staubiger Rückstand von Quecksilber zurückbleibt. — Die Zersetzung des Salzes bei so niederen Temperaturen wird nur durch das hygroscopische Wasser bedingt, was äusserst hartnäckig zurückgehalten wird. Ohne Zersetzung ist das Salz hiervon nicht zu befreien, wie auch schon Dulong angiebt.

*) Pharm. Centralblatt 1836, 311.

Das wirklich wasserfreie Oxyduloxalat, was entsteht, wenn oxalsaures Quecksilberoxyd auf 164° erhitzt wird, kann eine Temperatur von fast 175° ertragen, ohne zu zerfallen. — Es zeigt daher auch das oxalsaure Quecksilberoxydul ein so eigenthümliches Verhalten gegenüber dem Oxydsalze. Das Erstere zersetzt sich leicht bei Gegenwart von Wasser; ist es jedoch einmal wasserfrei, so erträgt es eine verhältnißmäßig hohe Temperatur ohne Entmischung. — Ein gerade umgekehrtes Verhalten zeigt das Oxydsalz. Bei Gegenwart von Wasser beständig, zerfällt es beim Erhitzen auf 162° in Quecksilber und in wasserfreies oxalsaures Quecksilberoxydul.

Wird oxalsaures Quecksilberoxydul längere Zeit mit Wasser zum Sieden erhitzt, so zersetzt es sich zum Theil in oxalsaures Quecksilberoxyd und in Quecksilber, welches letzteres dem Präparat dann eine schmutziggraue Farbe ertheilt. Das hierbei entstehende Oxyduloxalat löst sich etwas in Wasser und giebt dann zu der Täuschung Veranlassung, das oxalsaure Quecksilberoxydul sei in siedendem Wasser etwas löslich *).

In Oxalsäure ist das Salz unlöslich, in kalter Salpetersäure fast unlöslich, in heißer dagegen leicht löslich. In Cyankalium und in Rhodankalium löst es sich sehr leicht beim Erwärmen, unter Abscheidung von metallischem Quecksilber. Ammonsalze lösen das Salz auch in geringer Menge. — In oxalsaurem Kali ist das oxalsaure Quecksilberoxydul unlöslich, beim Erwärmen scheidet sich Quecksilber ab, indem oxalsaures Quecksilberoxyd-Kali entsteht **). Ganz genau eben so

*) Harff erklärte irrthümlicherweise den Vorgang in der Art, daß sich beim Kochen von oxalsaurem Quecksilberoxydul mit Wasser ein unlöslich basisches und ein löslich saures Salz bilde.

***) Harff hielt ein Doppelsalz, was er durch Digestion von Quecksilberoxydul mit Sauerkleesalz in geringer Menge erhalten, für

verhält es sich zu oxalsaurem Ammon und oxalsaurem Natron. Das oxalsaure Quecksilberoxydul bildet keine Doppelsalze mit den oxalsauren Alkalien. Durch Kali oder Natron wird das Salz zersetzt, es scheidet sich schwarzes Oxydul aus. Durch gewöhnlich-phosphorsaures Natron wird es schön gelb gefärbt; es entsteht phosphorsaures Quecksilberoxydul.

Gegen Stofs, Schlag und Reibung verhält es sich eben so, wie das oxalsaure Quecksilberoxyd.

10. *Basisch-oxalsaures Quecksilberoxydul-Ammon.* — Wird frisch gefälltes oxalsaures Quecksilberoxydul mit verdünntem Ammon versetzt, bis die Flüssigkeit bleibend alkalisch reagirt, so erhält man ein grauschwarzes Pulver, was nach Harff aus $3\text{Hg}_2\text{O}$, $\text{NH}_3\text{C}_2\text{O}_3$ besteht. Wir fanden diesen Körper jedoch höchst variabel in der Zusammensetzung, je nachdem derselbe mit mehr oder weniger Ammon dargestellt war; je nachdem derselbe Körper kürzer oder länger ausgewaschen war; auch die Art, wie derselbe getrocknet wurde, hatte Einfluss. Ein Präparat, was mit wenig Ammon dargestellt war (bis die Flüssigkeit eben alkalisch reagirte) und mit möglichst wenig kaltem Wasser ausgewaschen, dann zwischen Fliesspapier im Dunkeln getrocknet war, enthielt: 92,19 pC. Hg_2O , 4,22 pC. C_2O_3 , 0,63 pC. NH_3 und 2,96 pC. Wasser. Es läßt sich hieraus keine Formel berechnen.

11. *Oxalsaures Silberoxyd.* — Oxalsäure fällt aus der Lösung des salpetersauren Silberoxyds fast alles Silber als unlösliches Oxalat heraus.

Das oxalsaure Silberoxyd bildet einen weissen Niederschlag, der aus kleinen mikroskopischen Säulchen besteht;

oxalsaures Quecksilberoxydul-Kali. — Es war dieß offenbar oxalsaures Quecksilberoxyd-Kali.

in kaltem Wasser löst er sich nur in höchst geringer Menge, in heißem etwas mehr auf; in Alkohol und Aether ist er absolut unlöslich. Verdünnte Salpetersäure löst selbst beim Erwärmen das Salz nur wenig auf, leicht dagegen die concentrirte heiße Säure. Beim Erkalten dieser Lösung schießt salpetersaures Silberoxyd an und in der Mutterlauge bleibt die Oxalsäure gelöst. In Ammon und in kohlenurem Ammon löst sich das oxalsaure Silberoxyd sehr leicht auf. Diese Lösungen färben sich am Licht dunkelbraun; auch das oxalsaure Silberoxyd an und für sich färbt sich am Licht braunviolett. Man erhält das Salz in ziemlich großen, harten, glänzenden Säulen krystallisirt, wenn man die eben erwähnte ammoniakalische Lösung desselben im Dunkeln langsam verdunsten läßt.

Das oxalsaure Silberoxyd verliert durch Trocknen bei 100° nichts an Gewicht. 0,4784 Grm. des getrockneten Salzes gaben 0,4482 Grm. $\text{AgCl} = 75,73 \text{ pC. AgO}$. Es besitzt demnach die Formel $\text{AgO} \left\{ \begin{array}{l} \text{AgO} \\ \text{AgO} \end{array} \right\} \text{C}_4\text{O}_6$, welche 76,31 pC. AgO verlangt.

Bei 110° beginnt das oxalsaure Silberoxyd sich zu zersetzen. Es bräunt sich; allmählig auf höhere Temperatur gebracht, steigert sich die Zersetzung graduell, bis bei 150° nur metallisches Silber zurückbleibt. Wird die Zersetzung durch plötzliches Erhitzen eingeleitet, so detonirt das Salz. Bringt man z. B. oxalsaures Silberoxyd auf eine heiße Metallplatte und berührt es mit einem glühenden Platindraht, so brennt es heftig wie Schießpulver ab.

Das Silberoxalat bildet mit oxalsuren Alkalien keine Doppelsalze. Die Angabe von Wenzel, daß Silberoxyd mit Sauerkleesalz zusammengebracht sich zu einem Doppelsalze vereine, ist nicht richtig. Es bildet sich in dem Falle oxalsaures Silberoxyd, was sich aber, da es in oxalsaurem Kali unlöslich ist, als schwerer Niederschlag absetzt.

Ebenso ist das oxalsaure Silberoxyd in oxalsaurem Ammon und Natron unlöslich. — Auch den folgenden Weg zur Erzeugung von Doppelsalzen versuchten wir ohne Erfolg. Oxalsaures Ammon und oxalsaures Silberoxyd wurden zu je 1 Aeq. zusammengebracht und so lange mit caustischem Ammon versetzt, bis sich das letztere Salz gelöst hatte. Aus dieser Flüssigkeit schied sich allmähig alles oxalsaure Ammon ab, und in der Mutterlauge blieb das Silberoxalat in Ammon gelöst zurück. Nimmt man statt oxalsauren Ammons oxalsaures Kali, so resultirt eben so wenig ein Kalidoppelsalz.

Die Löslichkeit des oxalsauren Silberoxyds in Ammon und kohlensaurem Ammon beruht auf der Entstehung einer eigenen Verbindung desselben mit NH_3 . Leitet man über trockenes oxalsaures Silberoxyd wasserfreies Ammoniakgas, so wird dasselbe begierig verschluckt, unter ziemlicher Wärmentwicklung. Das Silbersalz schwillt hierbei schwammartig an. Leitet man so lange Ammoniak über, bis das Salz sich wieder vollständig abgekühlt hat, so besitzt die entstandene Verbindung die Formel : $\text{AgO} \left\{ \begin{array}{l} \text{AgO} \\ \text{C}_4\text{O}_6 \end{array} \right\} + 4 \text{NH}_3$.

1,0995 Grm. oxalsaures Silberoxyd absorbirten 0,2300 NH_3 , entsprechend 17,30 pC. NH_3 .

	berechnet		erhalten
2 AgO	232	62,37	—
C ₄ O ₆	72	19,35	—
4 NH ₃	68	18,28	17,30
	<hr/>	<hr/>	
	372	100,00.	

In Wasser löst sich diese Verbindung sehr leicht, Säuren scheiden dann wieder oxalsaures Silberoxyd ab. Die wässrige Lösung reagirt stark alkalisch. Rasch erhitzt zersetzt sich die Verbindung nicht so heftig wie das reine Silberoxalat.

Ein merkwürdiges Verhalten zeigt die ammoniakalische Lösung des oxalsauren Silberoxyds zu Cyanquecksilber. Wird

Cyanquecksilber in heißem Wasser gelöst, in die Lösung oxalsaures Silberoxyd eingetragen und dann Ammon in starkem Ueberschuß zugesetzt, so scheidet sich oxalsaures Quecksilberoxyd aus, und wenn dies abfiltrirt wird, so scheiden sich im Filtrat schöne Krystalle eines Salzes ab, wofür wir die Formel: $2 \text{AgCy} + \text{NH}_3$ fanden. — Die Oxalsäure hat also in diesem Falle eine stärkere Verwandtschaft zum Quecksilber, wie das Cyan.

Das Cyansilber-Ammoniak bildet weisse, blätterige, perlmutterglänzende Krystalle, die an der Luft rasch ihr Ammoniak verlieren. — Einige Krystalle wurden zwischen Fließpapier rasch durch Pressen von der Mutterlauge befreit und zur Analyse verwendet. — 0,5900 Grm. in Ammon gelöst mit Schwefelammonium gefällt gaben 0,5170 AgS = 76,32 pC. Ag. Die Formel $2 \text{AgCy} + \text{NH}_3$ verlangt 75,79 pC. Ag.

12. *Oxalsaures Cadmiumoxyd.* — Wird kohlenensaures Cadmiumoxyd mit Oxalsäure im Ueberschuß in der Wärme behandelt, so erhält man das oxalsäure Cadmiumoxyd als weisses amorphes Pulver. Dies Salz enthält kein Krystallwasser; es ist wasserfrei. — Fügt man zu einer concentrirten Chlorcadmiumlösung Oxalsäure im Ueberschuß, oder setzt man zu der Cadmiumlösung oxalsaures Ammon, so daß erstere vorwaltet, so entsteht bald ein weißer krystallinischer Niederschlag von wasserhaltigem oxalsaurem Cadmiumoxyd. Unter dem Mikroskop stellt sich dies Salz in prächtig klaren tafelförmigen Krystallen dar.

Das oxalsäure Cadmiumoxyd wurde zwischen Fließpapier getrocknet und dann in folgender Weise untersucht. Eine im Porcellantiegel abgewogene Menge desselben wurde höchst vorsichtig erhitzt, bis die Zersetzung eingeleitet war, d. h. bis das Salz am Rande des Tiegels die braune Färbung des Cadmiumoxyds zeigte. Die Zersetzung pflanzte sich ohne weitere Erhitzung langsam durch die ganze Masse fort. Der

braune Rückstand, bestehend aus einem Gemenge von Cadmiumoxyd und metallischem Cadmium, wurde nach dem Erkalten mit etwas Salpetersäure befeuchtet und geglüht. Das reine Cadmiumoxyd wurde gewogen.

1,0523 Grm. gaben 0,5250 CdO = 49,89 pC.

	berechnet		erhalten
2 CdO	127,5	50,30	49,89
C ₄ O ₆	72,0	28,40	—
6 HO	54,0	21,30	—
	253,5		100,00.

Hierdurch wird die Angabe von A. Vogel*) vollkommen bestätigt, welcher zuerst darauf aufmerksam machte, das die von Marchand**) ermittelte Zusammensetzung des oxalsauren Cadmiumoxyds nicht richtig sei.

Bei 100° getrocknet verliert das Salz sein Krystallwasser vollständig.

1,0137 Grm. des getrockneten Salzes gaben 0,6432 CdO. = 63,45 pC. Die Formel : $\frac{\text{CdO}}{\text{CdO}}\text{C}_4\text{O}_6$ verlangt 63,90 pC. CdO.

Das oxalsaure Cadmiumoxyd ist in Wasser schwerlöslich. Ein Theil erfordert 13000 Theile kalten und 11000 Theile siedenden Wassers zu seiner Auflösung. Oxalsäure und Essigsäure erhöhen die Löslichkeit unbedeutend. In Weingeist und Aether ist es absolut unlöslich.

Salpeter-, Salz- und Schwefelsäure lösen es leicht, namentlich beim Erwärmen. Ammon und Ammonsalze erhöhen die Löslichkeit bedeutend.

Auf blaues Lackmuspapier wirkt es schwach röthend.

Nach einer Angabe von Marchand soll das oxalsaure Cadmiumoxyd in höherer Temperatur, bei etwa 340° C., in

*) Abhandl. d. königl. bayr. Acad. II. Cl., VII. Bd., dritte Abtheil.

**) Pogg. Ann. XXXVIII, 144.

CO_2 , CO und Cadmiumsuboxyd Cd_2O zerfallen. — Diese Angabe wurde von A. Vogel jun. geprüft und als nicht richtig befunden. — Wir haben den Marchand'schen Versuch in der Art wiederholt, daß wir wasserfreies oxalsaures Cadmiumoxyd in einer Kugelhöhre einer Temperatur von 340° aussetzten, indem zugleich ein Strom trockener CO_2 durchgeleitet wurde. Nach der Zersetzung bestand der Rückstand in einem grüngelben Pulver, was unter dem Mikroskop sich leicht als ein Gemenge von Cadmiumoxyd und Metall erkennen liefs. Bei Behandlung mit verdünnter Essigsäure blieb das Metall in kleinen Kügelchen ungelöst zurück. Die Angabe von Vogel über die Nichtexistenz des Cadmiumsuboxyds wird hierdurch also bestätigt.

13. *Oxalsaures Cadmiumoxyd-Kali.* — Trägt man in eine siedende, vollkommen gesättigte Lösung von normal oxalsaurem Kali so lange oxalsaures Cadmiumoxyd ein, bis ein geringer Ueberschuß ungelöst bleibt, und filtrirt denselben rasch ab, so erhält man beim Erkalten des Filtrats einen schweren krystallinischen Niederschlag eines Doppelsalzes von oxalsaurem Kali mit oxalsaurem Cadmiumoxyd. Das Doppelsalz bildet schöne klare mikroskopische Quadratoctaëder. — Mit Wasser behandelt zersetzt das Salz sich, indem sich oxalsaures Cadmiumoxyd ausscheidet. Zur Analyse wurde ein Theil desselben zwischen Fließpapier getrocknet.

0,3636 Grm. gaben 0,1280 CdS und 0,1541 KO , SO_3
 = 31,29 pC. CdO und 22,91 pC. KO .

	berechnet		erhalten
CdO	63,7	31,72	31,29
KO	47,1	23,45	22,91
C_4O_6	72,0	35,86	—
2 HO	18,0	8,97	—

200,8 100,00.

Das Salz besitzt demnach die Formel $\begin{matrix} \text{CdO} \\ \text{KO} \end{matrix} \left\{ \text{C}_4\text{O}_6 \right. + 2 \text{ aq.}$
 Durch Trocknen bei 100° entweichen die beiden Aequivalente
 Krystallwasser.

14. *Oxalsaures Cadmiumoxyd-Natron.* Ganz in derselben
 Weise, wie das Kalidoppelsalz, gelingt die Darstellung des
 Natrondoppelsalzes; wie dieses bildet es einen schwerlöslichen
 krystallinischen Niederschlag, aus mikroskopischen Quadrat-
 octaëdern bestehend.

0,2225 Grm. gaben 0,0820, CdS und 0,0920 NaO, SO₃
 = 33,95 pC. CdO und 17,3 pC. NaO. Die Formel: $\begin{matrix} \text{CdO} \\ \text{NaO} \end{matrix} \left\{ \text{C}_4\text{O}_6 \right.$
 + 2 aq. verlangt 34,6 pC. CdO und 16,8 pC. NaO.

15. *Oxalsaures Cadmiumoxyd-Ammon.* Oxalsaures Cad-
 miumoxyd löst sich in der Wärme leicht in oxalsaurem Ammon
 auf. Je nachdem das oxalsaure Ammon mehr oder weniger mit
 oxalsaurem Cadmiumoxyd gesättigt ist, erhält man Krystalle
 von Doppelsalzen, die mehr oder weniger reich an Cadmium-
 oxyd sind. — Durch Zusatz von Ammon kann die Löslich-
 keit des Cadmiumoxalats bedeutend erhöht werden. Es schei-
 den sich beim Erkalten einer solchen Lösung Doppelsalze
 aus, welche NH₃ enthalten und welche als Cadammonium-
 oxalate betrachtet werden können. Die nachfolgenden Salze
 wurden von uns dargestellt.

a. Salz von der Formel: $\begin{matrix} \text{CdO} \\ \text{CdO} \end{matrix} \left\{ \text{C}_4\text{O}_6 \right. + 2 \text{ NH}_3 + 4 \text{ aq.}$

Wird oxalsaures Cadmiumoxyd in Ammon eingetragen,
 bis sich auch beim Erwärmen nichts mehr von dem Salze
 löst, und filtrirt man einen etwaigen Ueberschufs ab, so
 scheiden sich aus dieser ammoniakalischen Lösung nach
 längerem Stehen in der Kälte nadelförmige Krystalle aus.
 Das zwischen Fließpapier getrocknete Salz ergab die folgende
 procentische Zusammensetzung :

0,5260 Grm. gaben 0,2515 CdO = 47,81 pC. — 0,8359 Grm. wurden mit Kalkmilch erhitzt, das entweichende Ammon in 11,0 CC. Normaloxalsäure aufgefangen und mit 9,8 CC. Natronlauge zurücktitrirt (10 CC. Oxalsäure entsprachen 16,4 CC. Natronlauge). Hieraus berechnet sich ein Ammongehalt von 10,2 pC.

0,6173 Grm. eines anderen Salzes gaben 0,2917 CdO = 47,25 pC.

0,4942 Grm. gaben durch Titriren mit Chamäleon 0,1294 C₄O₆ = 26,19 pC.

	berechnet		gefunden	
2 CdO	127,5	47,31	47,81	47,25
2 NH ₃	34	12,62	10,20	—
C ₄ O ₆	72	26,72	—	26,19
4 HO	36	13,35	—	—
	269,5	100,00		

Das Salz verliert an der Luft rasch einen Theil des Ammons, daher auch obige NH₃bestimmung etwas zu niedrig, die entsprechende Cadmiumbestimmung natürlich zu hoch ausfiel. — Man könnte das Salz auch als oxalsaures Cadammoniumoxyd $2 \left(\begin{smallmatrix} \text{NH}_3 \\ \text{Cd} \end{smallmatrix} \right) \text{O}, \text{C}_4\text{O}_6 + 4 \text{ aq.}$ betrachten. Bei 100° verliert es Wasser, sowie Ammoniak, färbt sich jedoch durch ausgeschiedenes Cadmiumoxyd schwach bräunlich.

b. Salz von der Formel :



Trägt man in eine concentrirte Lösung von neutralem oxalsaurem Ammon bei Siedhitze so lange oxalsaures Cadmiumoxyd ein, bis sich ein geringer Ueberschuß desselben nicht mehr löst, filtrirt und verdünnt das Filtrat mit einem gleichen Volum Wasser, so scheidet sich ein Haufwerk von Krystallen aus, welche unter dem Mikroskop sich als Quadrat-

octaëder und quadratische Säulen zeigen. Nimmt man die zuerst sich ausscheidenden Krystalle vorweg, so zeigen dieselben die folgende Zusammensetzung im lufttrockenen Zustande :

0,5523 Grm. gaben 0,0620 = 11,21 pC. CdO.

0,7790 „ „ 0,0890 = 11,42 „ CdO.

0,3793 Grm. mit Kalkmilch erhitzt, das NH₃ in 11 CC. Normaloxalsäure aufgefangen und mit 11,4 CC. Natronlauge zurücktitirt (10 CC. Oxals. = 16,4 CC. Natronlauge) = 28,00 pC. NH₄O.

0,5435 Grm. Salz gaben mit Chamäleonlösung titirt 0,2469 Oxalsäure = 45,44 pC.

Es entsprechen diese Resultate der eben angeführten Formel :

	berechnet		erhalten	
2 CdO	127,5	11,57	11,21	11,42
7 C ₄ O ₆	504	45,57	45,44	—
12 NH ₄ O	312	28,21	28,00	—
18 HO	162	14,65	—	—
	<hr/>	<hr/>		
	1105,5	100,00		

Bei 100° C. getrocknet verliert das Salz sein Wasser vollständig.

c. Salz von der Formel :



Dieses Salz schied sich aus, als man die concentrirte siedende Lösung von oxalsaurem Ammon mit oxalsaurem Cadmiumoxyd sättigte, und die erhaltene klare Lösung ohne Wasserzusatz erkalten liefs. Das Salz setzte sich in harten Krystallkrusten an.

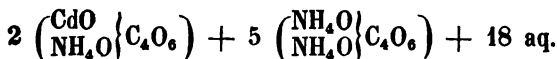
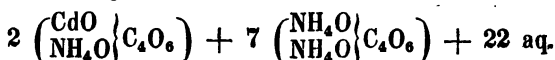
0,9225 Grm. gaben 0,0795 CdO = 8,62 pC.

0,8632 „ „ 0,4001 C₄O₆ = 46,35 „

0,6897 „ „ 0,2050 NH₄O = 29,72 „

	berechnet		erhalten
2 CdO	127,5	9,17	8,62
16 NH ₄ O	416	29,94	29,72
9 C ₄ O ₆	648	46,64	46,35
22 HO	198	14,25	—
	<hr/>		
	1389,5	100,00.	

Rammelsberg*) erhielt ein Doppelsalz von oxalsaurem Ammon und oxalsaurem Cadmiumoxyd durch Auflösen von frisch gefälltem Cadmiumoxydhydrat in neutralem oxalsaurem Ammon. Rammelsberg giebt diesem Salz die Formel $4 \text{NH}_4\text{O}, \text{C}_2\text{O}_3 + \text{CdO}, \text{C}_2\text{O}_3 + 8 \text{aq}$. Nach unserem Dafürhalten kommt diesem Salz nur ein Wassergehalt von 7 aq. zu, wofür einestheils die von Rammelsberg ausgeführte Analyse spricht, und andernteils gestattet die Analogie mit den von uns dargestellten Salzen nur allein die Formel mit 7 aq.:



Das letzte Salz ist das von Rammelsberg dargestellte, übertragen in die Formel der zweibasischen Säure. — Es zeigt nur, im Falle man 14 aq. darin annimmt, mit den andern Salzen eine Gesetzmäßigkeit im Wassergehalt.

Die Cadmiumoxyd-Ammon-Oxalate werden beim Behandeln mit Wasser zersetzt, indem sich oxalsaures Cadmiumoxyd ausscheidet. — In Ammon sind alle leicht, in Weingeist alle unlöslich.

(Fortsetzung in einem der nächsten Hefta.)

*) Journ. f. pract. Chemie 65, 378.

Ueber einige Verbindungen und Verwandlungen
des Acetamids;
von Adolph Strecker.

Vor nicht sehr langer Zeit war es eine mit Lebhaftigkeit discutirte Streitfrage, ob der Harnstoff ein Amid oder eine organische Base sei, und obgleich die Mehrzahl der Chemiker letzterer Ansicht den Vorzug gab, konnte die entgegengesetzte Meinung doch nicht für widerlegt angesehen werden. Eine gleiche Meinungsverschiedenheit findet bei dem Glycocol, Alanin, Leucin und ähnlichen Körpern statt. Von dem Benzamid, welches man als Typus der neutralen Amide oft wählt, hat zuletzt Dessaignes gezeigt, dafs es mit Salzsäure eine Verbindung eingeht, welche zwar schon beim Liegen an der Luft wieder zerfällt, aber doch immerhin den Verbindungen der organischen Basen angereicht werden kann.

Ich werde von dem Acetamid, welches allgemein als ein neutrales Amid betrachtet wird, nachweisen, dafs es mit verschiedenen Säuren bestimmte salzartige Verbindungen bildet.

Salzsaures Acetamid. — Diese Verbindung habe ich zuerst durch die Einwirkung des Phosphoroxychlorids auf Acetamid erhalten. Bringt man zu Acetamid, welches man durch gelindes Erwärmen geschmolzen hat, Phosphoroxychlorid, so mischen sich beide Flüssigkeiten unter Wärmeentwicklung und erstarren bald zu einer festen Masse, ohne dafs man eine Entwicklung von Salzsäure oder anderen Gasarten beobachten kann. Wasserfreier Aether löst die Verbindung nicht auf, beim Zusatz von absolutem Alkohol findet aber, besonders beim Erwärmen, Lösung statt. Beim Erkalten, oder reichlicher durch Zufügen von Aether, scheiden sich farblose Krystallnadeln ab, welche durch Reactionen

und die Analyse als eine Verbindung von Acetamid mit Salzsäure erkannt wurden. Die zuerst erhaltene Krystallmasse scheint aus einer Verbindung von Acetamid mit Phosphoroxchlorid zu bestehen, liefs sich aber nicht in reinen Zustand erhalten; auf Zusatz von Alkohol zerlegte sich letzteres in Phosphorsäure-Aether und Salzsäure, welche mit dem Acetamid in Verbindung trat.

Weit leichter erhält man die Verbindung beim Einleiten von Salzsäuregas in eine Lösung des Acetamids in Aether-Alkohol. Vermeidet man hierbei Erhitzung, indem man das Gas auf die Oberfläche der von aussen abgekühlten Lösung leitet, so erstarrt sie grosentheils zu einer Krystallmasse. Die Krystalle lassen sich mit wasserfreiem Aether abwaschen und in warmem Alkohol auflösen, worauf sie beim Erkalten, oder schneller auf Zusatz von Aether in langen speerförmigen Krystallen sich abscheiden. In Wasser und Alkohol lösen sie sich leicht, nicht in Aether. Sie besitzen einen stark sauren Geschmack und reagiren sauer; die alkoholische Lösung giebt mit Platinchlorid keinen Niederschlag; beim längeren Stehen in der Kälte, schnell beim Erwärmen, scheidet sich Platinsalmiak aus, während gleichzeitig Geruch nach Essigäther auftritt. Die alkoholische Lösung der Krystalle setzt nach längerem Stehen Salmiakkrystalle ab.

Die Analyse der zwischen Papier geprefsten und über Schwefelsäure getrockneten Krystalle ergab :

I.	0,3358	Grm. Substanz	gaben	0,3095	Grm. Chlorsilber.
II.	0,2902	"	"	0,2715	" "
III.	0,1730	"	"	0,2250	" Platin.

Diese Analysen führen zur der Formel :



wie folgende Zusammenstellung zeigt :

	Berechnet		Gefunden		
			I.	II.	III.
C ₈	48	—	—	—	—
H ₁₁	11	—	—	—	—
N ₂	28	18,1	—	—	18,3
O ₄	32	—	—	—	—
Cl	35,5	22,9	22,8	23,1	—
	<hr/> 154,5.				

Entsprechende Verbindungen kennt man von Glycocoll, Alanin, Leucin und anderen Körpern.

Salpetersaures Acetamid. — Löst man Acetamid in kalter concentrirter Salpetersäure auf, so scheiden sich beim Stehen der Lösung in flachen Gefäßen an der Luft farblose Krystalle ab, die nach dem Pressen zwischen Fließpapier sehr sauer reagiren und schmecken. Beim Erwärmen schmelzen sie und verpuffen beim stärkeren Erhitzen in einer Proberöhre, fast ohne Rückstand zu hinterlassen. Zur Bestimmung des Gehaltes an Salpetersäure wurde die Lösung der Krystalle mit kohlensaurem Baryt neutralisirt und die nach gelindem Erwärmen in der Lösung enthaltene Menge von Baryt durch Schwefelsäure gefällt.

0,516 Grm. salpetersaures Acetamid gaben 0,5045 Grm. schwefelsauren Baryt, entsprechend 45,2 pC. Salpetersäure.

Die Formel $C_8H_{11}NO_2 + HO, NO_3$ verlangt 44,2 pC. Salpetersäure.

Der geringe Ueberschufs, den die Analyse ergab, rührt wohl von mechanisch anhängender Säure her.

Die große Löslichkeit der Verbindungen des Acetamids mit Säuren, sowie die Leichtigkeit des Zerfallens des Acetamids in Ammoniak und Essigsäure, erschwert die Darstellung derselben in hohem Grad. Ich habe mich daher mit der Nachweisung der vorhergehenden Verbindungen begnügt, welche hinlänglich zeigen, daß das Acetamid in derselben

Weise wie schwache organische Basen mit den Säuren sauer reagirende Salze bildet.

Quecksilber-Acetamid. — Gelbes Quecksilberoxyd verschwindet beim Eintragen in eine Lösung von Acetamid anfangs sehr leicht; zur völligen Sättigung muß man zuletzt mit überschüssigem Quecksilberoxyd gelinde erwärmen. Beim Verdampfen der filtrirten Lösung im Vacuum hinterbleiben farblose Krystallrinden, die leicht in Wasser, wenig in Alkohol löslich sind. Die Lösung der Krystalle in Wasser giebt mit Kalihydrat keinen Niederschlag, beim Kochen damit scheiden sich weißse Flocken ab. Ammoniak verursacht dagegen sogleich eine gelbliche Trübung, die beim Kochen sich bedeutend vermehrt.

Die lufttrockenen Krystalle verloren bei 100° noch nicht 1 pC. an Gewicht. 0,9455 Grm. (bei 100° getrocknet) gaben 0,699 Grm. Schwefelquecksilber, entsprechend 62,8 pC. Quecksilber.

Die Formel $C_4H_4HgNO_2$ verlangt 63,3 pC. Quecksilber.

Bringt man in die wässrige Lösung des Quecksilberacetamids metallisches Zink, so überzieht sich letzteres sogleich mit einer grauen Rinde von Quecksilber, während in der Flüssigkeit weißse Flocken von Zinkoxyd schwimmen. Nach kurzer Zeit enthält die Flüssigkeit weder Quecksilber noch Zink gelöst, und hinterläßt beim Verdunsten im Vacuum reines Acetamid. In ähnlicher Weise verhält sich metallisches Cadmium gegen Quecksilberacetamid, während Kupfer erst auf Zusatz von etwas Säure Quecksilber abscheidet.

Silber-Acetamid. — Frisch gefälltes Silberoxyd löst sich leicht in wässrigem Acetamid, beim Abdampfen hinterbleiben Krystallschuppen von Silberacetamid.

Das Acetamid wird nach Dumas durch Kalium in der Weise zersetzt, daß sich ein Gemenge von Wasserstoff- und Kohlenwasserstoffgas entwickelt, während der Rückstand

Cyankalium enthält. Als ich zu Acetamid, welches in gelinder Wärme geschmolzen war, Natrium brachte, entwickelte sich lebhaft Wasserstoffgas, dem anfangs kein Kohlenwasserstoff beigemischt war, indem das Gas über glühendes Kupferoxyd geleitet keine Kohlensäure bildete. Erst als die Masse sich stark erhitzt hatte, trat eine Entwicklung von Kohlenwasserstoff ein. Ich vermüthe, daß sich anfangs Natriumacetamid bildete, das ich jedoch nicht rein darstellen konnte, weil eine starke Erhitzung bei Anwendung der zur völligen Verwandlung nothwendigen Menge von Natrium auch bei äußerer Abkühlung nicht zu vermeiden war. Cyankalium bildete sich anfangs nicht.

Verwandlungen des Acetamids. — Bei Gegenwart von Wasser wird das Acetamid durch Erhitzen oder die Einwirkung von Säuren und starken Basen leicht in Essigsäure und Ammoniak übergeführt. Von den Veränderungen, welche die Amide bei Abschluf von Wasser erleiden können, ist mit Ausnahme der Versuche von Dumas über die Einwirkung der Alkalimetalle und der Versuche von Hofmann und Buckton über die Zersetzung der Amide durch wasserfreie Schwefelsäure, sowie über das Verhalten derselben gegen wasserfreie Phosphorsäure, wenig bekannt. In den meisten Fällen findet eine Zerlegung des in dem Amid enthaltenen Säureradicals statt, dessen Kohlenstoff theils als Kohlenwasserstoff oder Kohlensäure, theils als Cyan oder in gepaarter Verbindung mit Schwefelsäure austritt.

Anders verhalten sich die Amide bei der durch Wärme unterstützten Zersetzung durch wasserfreie Chlorwasserstoffsäure. Bringt man vollkommen getrocknetes salzsaures Acetamid in eine Glasröhre, schmilzt sie vor der Lampe zu und erhitzt sie im Oelbad, so schmilzt das Salz anfangs ohne Zersetzung; bei stärkerem Erhitzen (auf 180 bis 200°) giebt sich aber eine Veränderung durch Ausscheidung eines festen

Körpers zu erkennen. Nachdem die Röhre einige Stunden auf 200° erhitzt worden war, enthielt sie ein breiartiges Gemenge eines festen und eines flüssigen Körpers; nach dem Erkalten wurde die Röhre geöffnet, ohne daß ein Entweichen von Gas stattfand. Der salbenartige Inhalt der Röhre wurde im Oelbad destillirt, wobei anfangs eine klare, stark saure Flüssigkeit überdestillirte; das später Uebergehende erstarrte in der Vorlage zu farblosen Krystallen. In der Retorte blieb ein schwach braungefärbter Rückstand.

Ganz dieselben Producte erhielt ich beim Erhitzen von Acetamid in einem Strom von trockener Salzsäure, wo bei guter Abkühlung in der Vorlage ein Gemenge einer farblosen Flüssigkeit und eines krystallinischen Körpers, in der Retorte ein fester, schwer flüchtiger Rückstand erhalten wurde.

Das erste flüssige Destillat fing bei der Rectification mit eingesenktem Thermometer bei etwa 60° zu kochen an, der Siedepunkt stieg aber fortwährend höher, bis gegen 120°, wobei concentrirte Essigsäure überging. Das erste Destillat enthielt ohne Zweifel Chloracetyl. Es mischte sich mit Wasser zu einer Essigsäure und Salzsäure enthaltenden Flüssigkeit; durch den Geruch glaubte ich ferner in dieser Flüssigkeit die Gegenwart von Acetönil (Cyanmethyl) entdecken zu können.

Die überdestillirte krystallinische Masse löste sich größtentheils in Aether auf; das Ungelöste konnte ich in Alkohol auflösen und durch Zusatz von Aether wieder in farblosen Krystallen abscheiden. Es war nur unverändertes salzsaures Acetamid, wie die Eigenschaften und die Analyse unverkennbar zeigten.

0,1640 Grm. der durch Aether aus der alkoholischen Lösung abgeschiedenen Krystalle gaben 0,1565 Grm. Chlorsilber, entsprechend 23,5 pC. Chlor. Das salzsaure Acetamid enthält 22,9 pC. Chlor.

Der Aether hatte aus dem festen Theile des Destillats einen anderen Körper aufgenommen, den er beim Verdunsten über Schwefelsäure in harten Krystallkörnern allmählig absetzte. Die Krystalle waren anfangs durch anhängende Essigsäure verunreinigt, verloren aber beim Stehen neben Schwefelsäure und Kalk im Vacuum die saure Reaction. Sie waren in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich, leicht schmelzbar, und verflüchtigten sich schon allmählig im Vacuum, worin sie langsam aber stetig an Gewicht abnahmen.

Die Analyse lieferte folgende Resultate :

0,3370 Grm. gaben 0,5560 Grm. Kohlensäure und 0,2405 Grm. Wasser.

0,1560 Grm. gaben beim Verbrennen mit Natronkalk 0,4310 Grm. Platinsalmiak.

Es berechnet sich hieraus die Formel $C_{12}H_{12}N_2O_6$.

	berechnet		gefunden
C_{12}	72	45,0	45,0
H_{12}	12	7,5	7,9
N_2	28	17,5	17,3
O_6	48	30,0	—
	160	100,0	

Dieser Formel nach läßt sich der Körper als eine Verbindung oder ein Gemenge in nahezu gleichen Atomen von Acetamid und Diacetamid betrachten :



In der That scheidet die ätherische Lösung des Körpers beim Einleiten von Salzsäuregas spießförmige Krystalle von salzsaurem Acetamid ab, und die davon abfiltrirte Lösung hinterläßt beim Verdunsten über Schwefelsäure lange, nadel förmige Krystalle, welche keine Salzsäure enthalten. Sie sind in Wasser sehr leicht löslich, so wie auch in Aether und Alkohol. Durch Platinchlorid wird in der Kälte die alkoholische Lösung derselben nicht verändert, aber beim längeren

Kochen scheidet sich Platinsalmiak aus. Beim Kochen mit Säuren zerfallen sie in Essigsäure und Ammoniak, wie es scheint doch schwieriger, als das Acetamid.

Die Verbrennung ergab die Zusammensetzung: $C_8H_7NO_4$.
0,0963 Grm. Substanz gaben 0,1688 Grm. Kohlensäure und 0,0600 Grm. Wasser.

	Berechnet		Gefunden
C_8	48	47,5	47,7
H_7	7	6,9	6,9
N	14	13,9	—
O_4	32	31,7	—
	101	100,0	

Der beim Erhitzen im Oelbad nicht flüchtige Rückstand in der Retorte löste sich in Alkohol zum Theil mit Leichtigkeit; ein anderer Theil blieb ungelöst zurück. Letzterer bestand nur aus Salmiak; die alkoholische Lösung hinterließ beim freiwilligen Verdunsten farblose, säulenförmige Krystalle, vermengt mit einigen Würfeln von Salmiak. Beim Wiederauflösen der abgeschiedenen Krystalle in einer Mischung von Alkohol und Aether blieb der Salmiak ungelöst, während die anderen Krystalle verschwanden und beim Verdunsten im Vacuum wieder in der ursprünglichen Form zum Vorschein kamen.

Diese Krystalle sind das chlorwasserstoffsäure Salz einer kräftigen, die stärksten Säuren neutralisirenden Base, welche ich *Acediamin* nennen will. Die wässrige Lösung derselben giebt mit Platinchlorid keinen Niederschlag, aber beim Verdunsten bilden sich ziemlich grofse harte, gelblichrothe Krystalle eines Platindoppelsalzes. Dasselbe ist in Wasser leicht löslich, weniger in Alkohol; in einer Mischung von Alkohol und Aether ist es so gut wie unlöslich. Von beigemengtem Platinsalmiak läfst sich dieses Platindoppelsalz durch Auflösen in Weingeist leicht trennen.

Die lufttrockenen Krystalle verlieren bei 100° nicht an Gewicht.

- I. 0,3024 Grm. gaben bei der Verbrennung in Sauerstoffgas 0,1065 Grm. Kohlensäure, 0,0780 Grm. Wasser und hinterließen 0,1130 Grm. Platin.
- II. 0,1430 Grm. hinterließen beim Glühen im Platintiegel 0,0532 Grm. Platin.
- III. 0,4344 Grm. gaben mit Natronkalk verbrannt 0,728 Grm. Platinsalmiak (entsprechend 10,5 pC. Stickstoff), und dieser hinterließ beim Glühen 0,3184 Grm. Platin (entsprechend 10,4 pC. Stickstoff).

Diese Bestimmungen führen zu der Formel $C_4H_7N_2$, HCl + PtCl₂; sie geben nämlich in Procenten :

	Berechnet		Gefunden		
			I.	II.	III.
C ₄	24	9,1	9,6	—	—
H ₇	7	2,7	2,8	—	—
N ₂	28	10,6	—	—	10,5
Pt	99	37,4	37,3	37,2	—
Cl ₂	106,5	40,2	—	—	—
	264,5	100,0			

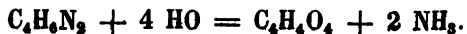
Von den übrigen Verbindungen dieser Base habe ich nur noch das schwefelsaure Salz dargestellt. Das salzsaure Salz wurde so lange mit schwefelsaurem Silberoxyd versetzt, als noch Chlorsilber sich niederschlug, und die filtrirte Lösung im Wasserbad eingeengt.

Die beim Erkalten sich bildenden Krystalle wurden aus kochendem Weingeist, worin sie doch nur wenig löslich sind, umkrystallisirt. Das schwefelsaure Salz wurde hierdurch in farblosen, perlmutterglänzenden Blättchen erhalten. In Wasser ist es leicht löslich, ohne Reaction auf Pflanzenfarben.

0,1618 Grm. bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,1753 Grm. schwefelsauren Baryt, entsprechend 37,3 pC. Schwefelsäure.

Die Formel $C_4H_6N_2$, HO, SO₃ verlangt 37,2 pC. Schwefelsäure.

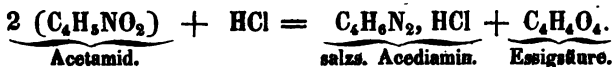
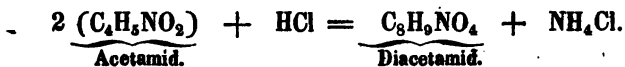
Ich versuchte, die Base aus dem schwefelsauren Salz darzustellen, doch ohne Erfolg, da sie mit großer Leichtigkeit sich zersetzt. Fällt man aus der Lösung des Salzes durch Baryt die Schwefelsäure aus, so ist die barytfreie Lösung von stark alkalischer Reaction. Beim Erhitzen wird alsbald Ammoniak frei, nebst Essigsäure, die einen Theil des Ammoniaks sättigt. Es scheint, daß das Acediamin, wenn es aus seinen Salzen durch stärkere Basen abgetrennt wird, nicht sogleich eine Zerlegung unter Freiwerden von Ammoniak erleidet; versetzt man nämlich eine concentrirte Lösung des salzsauren Salzes mit Kalihydrat, so wird in der Kälte kein Ammoniak frei, aber schon bei gelindem Erwärmen entwickeln sich reichliche Ammoniakdämpfe. Zur Nachweisung der bei der Zersetzung des Acediamins entstehenden Producte versetzte ich das schwefelsaure Salz mit überschüssigem Barytwasser, erhitzte in einer Retorte zum Kochen und fieng die übergehenden, stark alkalisch reagirenden Dämpfe in abgekühlter Salzsäure auf. Beim Abdampfen der Salzsäure hinterblieb reiner Salmiak. Aus der Barytlösung fällte ich durch Einleiten von Kohlensäure das Barythydrat aus und dampfte die abfiltrirte Lösung ein; ich erhielt einen krystallinischen Rückstand, der durch Reactionen und die Analyse sich als reiner essigsaurer Baryt auswies. Das Acediamin zerfällt hiernach unter Aufnahme der Elemente des Wassers in Essigsäure und Ammoniak, nach der Gleichung :



Nicht nur im freien Zustande erleidet das Acediamin diese Zersetzung, sondern auch die Salze desselben werden, obwohl schwieriger, durch Kochen mit überschüssigen Säuren in gleicher Weise gespalten. Der beim Abdampfen des salzsauren Acediamins mit überschüssiger Salzsäure hinterblei-

bende Rückstand bestand hauptsächlich aus Salmiak; auf Zusatz von Alkohol löste sich eine kleine Menge unveränderten salzsauren Acediamins auf.

Als Hauptproducte der Zersetzung des Acetamids durch die Einwirkung trockener Salzsäure treten demnach Diacetamid, Acediamin, Salmiak und Essigsäure auf; nebenbei wurde eine kleine Menge Acetylchlorid und wahrscheinlich auch Acetonitril beobachtet. Diese Producte entstehen in Folge von verschiedenen Zersetzungen, welche wir durch folgende Gleichungen darstellen können.



Durch das in Folge der letzten Zersetzungsweise freiwerdende Wasser wird eine gewisse Menge von Acetamid in Essigsäure und Ammoniak zerlegt werden.

An die im Vorhergehenden mitgetheilten Thatsachen knüpfen wir folgende Betrachtungen.

Gerhardt und Laurent unterschieden früher sechs verschiedene Klassen von Amiden, deren Zahl durch spätere Entdeckungen ansehnlich vermehrt wurde. Dieselben lassen sich sämmtlich aus den neutralen oder sauren Ammoniaksalzen einbasischer oder mehrbasischer Säuren durch Austreten von Wasser ableiten. In dem Acediamin haben wir dagegen zuerst ein Amid kennen gelernt, welches durch Wasseraufnahme sich in 1 Aeq. Säure und 2 Aeq. Ammoniak spaltet, mithin aus einem basischen Ammoniaksalz, wenn ein solches existirte, sich ableiten lassen würde. Ohne Zweifel

werden sich analoge Verbindungen unter gleichen Verhältnissen aus den übrigen Amidn einbasischer Säuren darstellen lassen, so daß in kurzer Zeit das Acediamin nicht mehr einzeln dastehen wird. Vorläufige Versuche mit dem Benzamid haben mir in der That gezeigt, daß bei der Einwirkung trockener Salzsäure, neben anderen Producten, auch das salzsaure Salz einer starken organischen Base entsteht, und ich hoffe bald die Untersuchung auf andere Amide ausdehnen zu können. Es scheint mir selbst wahrscheinlich, daß manche der natürlichen Alkaloide, welche in einem Aequivalent 2 Aeq. Stickstoff enthalten, in ähnlicher Weise wie das Acediamin von 2 Aeq. Ammoniak und 1 Aeq. eines neutralen oder sauren Körpers sich ableiten lassen werden, wenn gleich die Spaltung derselben viel schwieriger, als die des Acediamins erfolgen mag.

In den vorher beschriebenen Verbindungen, dem *Acetamid*, *Diacetamid* und *Acediamin*, welche sämmtlich aus Essigsäure und Ammoniak, unter Austreten der Elemente des Wassers entstehen, lassen sich die Beziehungen zwischen dem chemischen Character der Verbindungen und dem ihrer Mutterstoffe deutlich erkennen.

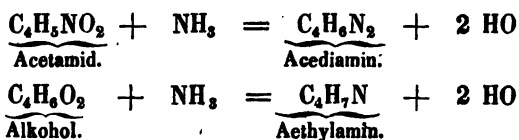
In dem *Acetamid* $\left. \begin{array}{c} \text{C}_4\text{H}_5\text{O}_2 \\ \text{H} \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{N}$, welches dem Typus Am-

moniak zugerechnet werden kann und aus 1 Aeq. Essigsäure und 1 Aeq. Ammoniak gebildet worden ist, finden wir noch die Fähigkeit des Ammoniaks, mit Säuren sich zu vereinigen, deutlich ausgesprochen, aber geschwächt durch das Eintreten des Radicals der Essigsäure.

Das *Diacetamid* $\left. \begin{array}{c} \text{C}_4\text{H}_5\text{O}_2 \\ \text{C}_4\text{H}_5\text{O}_2 \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{N}$, das aus 2 Aeq. Essigsäure

und 1 Aeq. Ammoniak gebildet worden ist, besitzt nicht mehr die Fähigkeit, mit Säuren Salze zu bilden, wenn es gleich

noch dem Typus Ammoniak zugerechnet werden kann. In dem *Acediamin* $C_4H_5N_2$ sind dagegen 2 Aeq. Ammoniak mit 1 Aeq. Essigsäure in Verbindung getreten, und wir haben gezeigt, daß es den Character entschiedener organischer Basen besitzt. Das *Acediamin* leitet sich aus dem *Acetamid* auf entsprechende Weise ab, wie das *Acetamid* aus der *Essigsäure*, oder das *Aethylamin* aus *Alkohol* :



Wenn wir nach Gerhardt's in seinem Handbuch zuletzt ausgesprochener Ansicht jede Verbindung von verschiedenen Typen ableiten dürfen, so z. B. das *Acetamid* von dem Typus Wasser $\left. \begin{array}{c} C_4H_4N \\ H \end{array} \right\} O_2$, so würde das *Acediamin* dem Typus Ammoniak zugehören, indem darin 1 Aeq. Wasserstoff durch das Radical C_4H_4N vertreten ist, nämlich $\left. \begin{array}{c} C_4H_4N \\ H \\ H \end{array} \right\} N$. Das Radical C_4H_4N ließe sich endlich von dem *Aethyl* C_4H_5 durch Vertretung von Wasserstoff durch Stickstoff ableiten.

Mit gleichem Rechte könnte man jedoch auch in dem *Acediamin* ein 3 Aeq. Wasserstoff äquivalentes Radical C_4H_5 annehmen, und die Base von dem Typus $\left. \begin{array}{c} H_3 \\ H_3 \end{array} \right\} N_2$ ableiten, ihre rationelle Formel somit $\left. \begin{array}{c} C_4H_5 \\ H_3 \end{array} \right\} N_2$ schreiben. Andere Chemiker würden vielleicht vorziehen, das *Acediamin* als ein mit *Acetonitril* gepaartes Ammoniak zu betrachten ($C_4H_5N + H_3N$), aber alle diese Ansichten sind, so lange die Base noch einzeln dasteht, ohne weitere Wichtigkeit. Welche Constitution man auch immerhin diesen Verbindungen beilegen mag, die vorher angedeuteten Beziehungen zwischen dem chemi-

schen Character derselben und dem ihrer Mutterstoffe werden sich immer bewähren, ähnlich wie die vor etwa 10 Jahren von mir *) aufgefundenene Regel der Basicität der sogenannten gepaarten Verbindungen. Da diese Regel neuerdings **) Gerhardt und Piria öfters zugeschrieben wird, während Piria, so viel mir bekannt, niemals sich mit ihr beschäftigt hat, so halte ich es für angemessen, hier gelegentlich mein Recht zu wahren. Ich habe zuerst gezeigt, dafs die Basicität bei gepaarten Verbindungen (mit Einschluß der Amide, Aetherarten, Glycerinverbindungen u. s. w.) sich durch die Formel $B = b + b' - \frac{aq.}{2}$ ausdrücken läßt, wenn B die Basicität der gepaarten Verbindung, b die Basicität des einen, b' die des anderen Bestandtheils, aq. die Anzahl der austretenden Wasseratome bedeutet. Später hat Piria das Gesetz aufgestellt, dafs die Anzahl der bei Paarungen austretenden Wasseratome doppelt so groß sei, als die um 1 verminderte Summe der in Verbindung tretenden Anzahl von näheren Bestandtheilen; oder wenn aq. die Anzahl der Wasseratome, n die Zahl der näheren Bestandtheile, so sei $aq. = 2(n - 1)$. Setzt man nun in die oben von mir gegebene Gleichung $2(n - 1)$ statt aq., so erhält man den Ausdruck $B = b + b' - (n - 1)$, welcher neuerdings unrichtiger Weise Gerhardt und Piria zugeschrieben wird. Obgleich also abgeleitet aus der von mir gegebenen Formel, schließt diese Formel doch das später von Piria aufgestellte Gesetz ein, und ist daher nur in so fern richtig, als letzteres sich bewährt. Die Mandelsäure, wenn man dieselbe aus Bittermandelöl und Ameisensäure gepaart annimmt, bildet z. B.

*) Diese Annalen LXVIII, 47.

**) Diese Annalen CIII, 40.

eine Ausnahme von der Regel, da ihre Basicität der veränderten Formel nach $= 0$ wäre. Auch die Imide und ähnliche Verbindungen, welche meiner Formel genügen, fügen sich nicht der veränderten Formel; sie müßten einbasische Säuren sein, was sie nicht sind.

Ueber Jodacetyl;

von *F. Guthrie.*

Die Jodverbindung des sauerstoffhaltigen Radicals Acetyl oder Othyl bildet sich, wenn das Oxyd dieses Radicals, d. i. wasserfreie Essigsäure, mit einer der Verbindungen von Jod und Phosphor zusammengebracht wird.

Zur Darstellung des Jodacetyls wird 1 Aeq. wasserfreie Essigsäure zu einer größeren Menge trockenen Phosphors, als 1 Aeq. entspricht, in einen langhalsigen Kolben gegossen, und eine etwas mehr als 1 Aeq. entsprechende Menge trockenen Jods allmählig in kleinen Portionen zugesetzt. Der Kolben wird dann erwärmt, bis die Einwirkung beendet ist. Die Flüssigkeit, welche noch freies Jod enthält, wird in eine Retorte gegossen, die einige trockene Phosphorstücke enthält und deren Hals man nach oben gerichtet sein läßt und mit einem Kühlapparat verbindet. Nachdem man während einiger Minuten zum Sieden erhitzt hat, stellt man den Hals der Retorte nach unten geneigt und destillirt die Flüssigkeit über. Der Siedepunkt derselben zeigt sich nahezu constant bei 108° ; am Ende der Destillation steigt die Temperatur in der Retorte bis auf 120° , wo nun nur noch wenig rückständig ist. Das Destillat wird mit Quecksilber heftig

geschüttelt bis es durchsichtig ist, dann rasch abgegossen und rectificirt, wobei das bei 108° Uebergehende für sich aufgefangen wird. Wie vorsichtig man auch die Destillation leiten mag, wird doch ein Theil des Jodacetyls zersetzt; Jodwasserstoffsäure entweicht und ein jodhaltiger fester Rückstand bleibt in der Retorte. Letzterer ist vermuthlich ein Substitutionsproduct, gebildet durch Eintreten von Jod an die Stelle von Wasserstoff.

In der eben angegebenen Weise, durch Behandeln von $3\frac{1}{2}$ Unzen wasserfreier Essigsäure mit $9\frac{1}{4}$ Unzen Jod und etwa 1 Unze Phosphor erhielt ich ungefähr 5 Unzen Jodacetyl.

Das Jodacetyl ist eine durchsichtige Flüssigkeit von brauner Farbe; diese Färbung ist ihm eigenthümlich und beruht nicht auf einem Gehalt von freiem Jod, denn sie läßt sich nicht durch Schütteln mit Quecksilber beseitigen. Es raucht stark an der Luft, hat einen sehr erstickenden Geruch und einen intensiv sauren und ätzenden Geschmack. Durch Wasser wird es augenblicklich und mit Heftigkeit zersetzt, unter Bildung von Jodwasserstoffsäure und Essigsäure. Auf der Bildung dieser Säuren beruht die energische Einwirkung, die das Jodacetyl in Berührung mit solchen organischen Substanzen zeigt, welche die Elemente des Wassers enthalten.

Das Jodacetyl siedet bei 108° und hat bei 17° das spec. Gewicht 1,98. Seine Dampfdichte liefs sich nicht mit Genauigkeit bestimmen, da es, wie schon oben erwähnt, sich nicht seiner ganzen Menge nach unzersetzt verflüchtigen läßt.

Der Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt des Acetyls wurden auf die gewöhnliche Weise bestimmt, und das Jod in dem vorderen Theile der Verbrennungsröhre durch mäßig erhitzte Kupferspäne zurückgehalten. Der Jodgehalt wurde in der Form von Jodsilber bestimmt; ein eine gewogene Menge Jodacetyl enthaltendes und mit zwei Haar-

röhrchen versehenes Glaskügelchen wurde in eine Lösung von salpetersaurem Silber eingetaucht, die Spitze des unteren Röhrchens durch Andrücken an die Wandung des Gefäßes und die des oberen Röhrchens mit den Fingern abgebrochen, Luft in das Glaskügelchen gedrängt und dieses dann in die Silberlösung ausgewaschen.

0,7827 Grm. Jodacetyl gaben 0,4416 Kohlensäure und 0,1641 Wasser.

0,3037 Grm. gaben 0,4140 Jodsilber.

	berechnet		gefunden
C ₄	24	14,12	15,39
H ₃	3	1,76	2,33
O ₂	16	9,41	—
J	127	74,71	73,68

100,00.

Dafs der Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt etwas zu klein gefunden wurden, beruht darauf, dafs die analysirte Flüssigkeit nicht ganz frei von wasserfreier Essigsäure war.

Zink und Natrium zersetzen Jodäthyl bei gewöhnlicher Temperatur. Auch Quecksilber bewirkt in dem directen Sonnenlicht Zersetzung, wobei Jodquecksilber gebildet und wenig oder gar kein permanentes Gas entwickelt wird. Die Zersetzungsproducte, die bei Einwirkung dieser drei Metalle entstehen, sind sich ähnlich und bestehen aus einem oder mehreren Körpern, die in Aether löslich sind und in Berührung mit der Luft, wahrscheinlich unter Sauerstoffabsorption, rasch erhärten. Die Producte liefsen sich nicht in einem für genauere Untersuchung geeigneten Zustande erhalten.

Mittheilungen aus dem Laboratorium des Royal
College of Chemistry in London;

von *Dr. A. W. Hofmann.*

(Im Anschluß an die Mittheilungen Bd. XCVIII, S. 236.)

IV. Ueber die Einwirkung der Schwefelsäure auf die
Anisinsäure;

von *Louis Zervas.*

In ihrer Arbeit über die Einwirkung der Schwefelsäure auf die Amide und Nitrile haben Hofmann und Buckton die Aufmerksamkeit der Chemiker auf das allgemeine Vorkommen der Disulfosäuren gelenkt und die Bildung solcher Säuren in verschiedenen Reihen experimentell begründet. Auf Veranlassung des Hrn. Dr. Hofmann habe ich in dessen Laboratorium die Erzeugung von Disulfosäuren aus verschiedenen Körpern versucht, welche bis jetzt nicht in den Kreis dieser Forschungen gezogen worden sind.

Die mitzutheilenden Versuche beziehen sich zunächst auf die aromatischen Säuren mit 6 Atomen Sauerstoff. Als wohl charakterisirten Repräsentanten dieser Klasse habe ich die Anisinsäure gewählt.

Die Ueberführung der Essigsäure (Acetamid und Acetonitril), welche unter dem Einflusse der Alkalien Sumpfgas liefert, durch Schwefelsäure in einen Körper, der sich als eine Verbindung von Sumpfgas mit 4 Aeq. wasserfreier Schwefelsäure betrachten läßt, schien über das Verhalten der genannten Säuren keinen Zweifel zu gestatten. Die Anisinsäure der Einwirkung der Alkalien ausgesetzt, spaltet sich in Kohlensäure und Anisol. Es liefs sich demnach die Bildung einer Disulfanisolensäure mit Sicherheit erwarten. Der Versuch hat diese Voraussetzung vollkommen bestätigt.

Darstellung der Anisinsäure.

Da die übliche Oxydation des Anisöls mit Salpetersäure eine verhältnißmäßig geringe Ausbeute von Anisinsäure liefert, indem die Bildung von Nitranisinsäure kaum zu vermeiden ist, schien es geeignet, eine vortheilhaftere Methode aufzusuchen. Diese ergab sich in der Behandlung des Anisöls mittelst chromsaurem Kalium und Schwefelsäure.

In einem geräumigen Gefäße werden 6 Th. doppeltchromsaures Kalium in 9 Th. Wasser gelöst, dann 7 Th. concentrirte Schwefelsäure und gleich darauf unter Umrühren 1 Th. Anisöl zugesetzt. Nach einigen Minuten beginnt eine sehr heftige Einwirkung unter bedeutendem Aufschäumen, so daß man ein Uebersteigen befürchten muß, wenn man ein zu kleines Gefäß genommen hat. Nach einer halben Stunde setzt man kaltes Wasser zu, um die darin kaum lösliche Anisinsäure abzuscheiden; durch Umkrystallisiren aus heißem Weingeist kann dieselbe völlig rein in kleinen Nadeln erhalten werden. Die Ausbeute beträgt 50 pC. des angewandten Oeles.

Einwirkung der rauchenden Schwefelsäure auf die Anisinsäure bei dem Siedepunkte des Wassers.

Uebergießt man Anisinsäure mit so viel rauchender Schwefelsäure, daß die Masse noch dickflüssig bleibt, und digerirt die Mischung auf dem Wasserbade etwa zwei Stunden, so läßt sich die Flüssigkeit nunmehr mit Wasser versetzen, ohne daß eine Trübung erfolgt. Bei kürzerer Digestion fällt beim Vermischen mit Wasser stets eine kleinere oder größere Menge Anisinsäure nieder. Setzt man zu der auf diese Weise erhaltenen Lösung einen Ueberschuß gut ausgewaschenen kohlen-sauren Blei's, um alle Schwefelsäure zu entfernen, so scheidet sich aus der heiß filtrirten Lösung, welche man durch wiederholtes Auskochen des schwefelsauren Bleiniederschlags erhält, beim Erkalten eine beträchtliche Menge

prachtvoller Krystallnadeln aus; diese sind das Bleisalz einer gepaarten Schwefelsäure, welche ich Sulfanisisäure nenne.

Sulfanisisaures Blei.

Dieses auf obige Weise erhaltene Salz ist in kaltem Wasser wenig, in Alkohol fast gar nicht, dagegen in heissem Wasser leicht löslich und kann aus letzterem durch Umkrystallisiren gereinigt werden. Die Löslichkeit des Salzes vermindert sich durch wiederholtes Krystallisiren bedeutend; eine ähnliche Beobachtung ist beim sulfessigsäuren Baryum gemacht worden. Die Analyse des bei 100° getrockneten Salzes gab folgende Resultate :

- I. 0,5258 Grm. gaben 0,3510 schwefelsaures Blei.
 II. 1,2703 „ „ 0,8421 „ „
 III. 0,3939 „ mit chlorsaurem Kalium und kohlsaurem Natrium geschmolzen gaben 0,2024 schwefelsaures Baryum
 IV. 0,7052 Grm. mit Kupferoxyd verbrannt gaben 0,5408 Kohlsäure und 0,1137 Wasser.
 V. 0,8248 Grm. gaben 0,6307 Kohlsäure u. 0,1322 Wasser.
 VI. 2,0220 „ „ bis 175° erhitzt gaben 0,0772 Wasser ab.

Diese Zahlen führen zu folgenden Procenten :

	I.	II.	III.	IV.	V.
Blei	45,61	45,3	—	—	—
Kohlenstoff	—	—	—	20,92	20,85
Wasserstoff	—	—	—	1,79	1,79
Schwefel	—	—	7,05	—	—

entsprechend der Formel $C_{16}H_8Pb_2S_2O_{14}$, welche folgende Werthe verlangt :

	Theorie		Versuch
C_{16}	96	21,09	20,89
H_8	8	1,76	1,79
Pb_2	207,14	45,51	45,45
S_2	32	7,03	7,05
O_{14}	112	24,61	—
	455,14	100,00	

Die Wasserbestimmung VI. zeigt aber, daß in dem Salz 2 Aeq. Wasser vorhanden sind :

	Theorie		Versuch
1 Aeq. trockenes Bleisalz	437,14	96,05	—
2 Aeq. Wasser	18	3,95	3,81
	455,14	100,00.	

Die wahre Zusammensetzung des Salzes ist demnach $C_{16}(H_6Pb_2)S_2O_{12} + 2 \text{ aq.}$

Die Mutterlauge des Salzes lieferte beim Eindampfen eine weitere Ausbeute von Krystallen, welche dieselbe Zusammensetzung hatten. Das sulfanisinsäure Blei läßt sich auch durch Behandeln von Anisinsäure mit gewöhnlichem Schwefelsäurehydrat (bei einer Temperatur von 110°) erhalten.

Sulfanisinsäure.

Die Säure wurde durch Zersetzung des Bleisalzes mit Schwefelwasserstoffgas auf gewöhnliche Weise erhalten. Sie läßt sich ohne Zersetzung kochen und giebt beim langsamen Eindampfen an der Luft nichtzerfließliche Krystallnadeln, die in Alkohol, nicht in Aether löslich sind. Nach dem Trocknen im Wasserbade läßt sie sich bis auf 170° erhitzen, ohne zu schmelzen und ohne sich zu zersetzen. 0,8926 Grm. neben Schwefelsäure getrocknet verloren beim Erhitzen bis auf 100° 0,0612 Wasser, entsprechend 6,9 pC.

Von der bei 100° getrockneten Säure gaben :

- I. 0,3801 Grm. mit chlorsaurem und kohlen-saurem Kalium geschmolzen 0,3915 schwefelsaures Baryum.
- II. 0,2142 Grm. gaben in derselben Weise behandelt 0,2202 schwefelsaures Baryum.

Diese Schwefelbestimmungen führen zu der Formel $C_{16}H_8S_2O_{12}$:

	Theorie	Versuch	
		I.	II.
Schwefel	13,8	14,13	14,10

Die unter dem Exsiccator getrocknete Säure entspricht demnach der Formel $C_{16}H_6S_2O_{12} + 2 \text{ aq.}$

	Theorie		Versuch
1 Aeq. Säure	232	92,8	—
2 Aeq. Wasser	18	7,2	6,9
	250	100,0.	

Sulfanisinsaures Baryum.

Durch Sättigen der Säure mit kohlenurem Baryum erhalten. Schöne leicht lösliche Krystalle :

- I. 0,4596 Grm. gaben 0,2783 schwefelsaures Baryum.
- II. 0,8496 „ „ 0,5140 „ „
- III. 0,9401 „ von 100° bis auf 170° erhitzt verloren 0,0442 Grm. Wasser.

Die Formel $C_{16}(H_6Ba_2)S_2O_{12} + 2 \text{ aq.}$ erheischt folgende Werthe :

	Theorie		Versuch	
C_{16}	96	24,92	—	—
H_6	6	1,56	—	—
Ba_2	137,2	35,62	35,73	35,7
S_2	32	8,31	—	—
O_{12}	96	24,92	—	—
2 aq.	18	4,67	4,7	—
	385,2	100,00		

Das Kalium- und Natriumsalz der Sulfanisinsäure krystallisiren mit Leichtigkeit, werden aber von dem Ammoniumsalze, das in sehr langen feinen Nadeln anschießt, an Schönheit übertroffen. Das Silbersalz, durch Behandeln der Säure mit kohlenurem Silber erhalten, ist in Wasser schwer löslich; es büßt nach der ersten Krystallisation bedeutend an Löslichkeit ein.

Einwirkung der rauchenden Schwefelsäure auf die Anisinsäure bei höherer Temperatur.

Erhitzt man eine Mischung der beiden Säuren anstatt im Wasserbade bis auf 140°, so beobachtet man die Ent-

wickelung eines Gases, welches sich als Kohlensäure zu erkennen giebt. Die Kohlensäureentwicklung vermehrt sich bei allmähig bis auf 200° gesteigerter Temperatur. Beim stärkeren Erhitzen, schon bei etwa 205°, tritt jedoch ein deutlicher Geruch nach schwefeliger Säure auf und die Operation muß unterbrochen werden, um tiefer greifende Zersetzung zu vermeiden. Um das unter Kohlensäureverlust aus der Sulfanisinsäure entstehende Product zu untersuchen, wurde eine Probe der syrupdicken Flüssigkeit mit Wasser vermischt, mit kohlensaurem Baryum gesättigt und die von dem schwefelsauren Baryum abfiltrirte Lösung eingedampft; allein es konnten auf diesem Wege nur höchst unreine Krystallkrusten erhalten werden, die sich zur Analyse nicht eigneten.

Zur Darstellung einer reinen Verbindung wurde daher die schwefelsaure Flüssigkeit mit kohlensaurem Blei gesättigt, die Lösung des erhaltenen Bleisalzes im Wasserbade zur Trockene verdampft und der Rückstand in möglichst wenigem Wasser gelöst. Auf Zusatz von starkem Weingeist entstand in dieser Lösung ein beträchtlicher Niederschlag, der nach dem Auswaschen mit Weingeist in Wasser gelöst und durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt wurde. Die so erhaltene Säure gab beim Sättigen mit kohlensaurem Baryum kleine Krystallkörner, welche beim Umkrystallisiren farblos wurden. Wenn man die Spaltung der Anisinsäure unter dem Einflusse der Alkalien in Kohlensäure und Anisol in Erwägung zieht, wenn man ferner die Bedingungen betrachtet, unter denen sich diese neue Säure bildet, so konnte über die Zusammensetzung derselben nicht leicht ein Zweifel obwalten. Diese neue Säure, für welche der Name Disulfanisolsäure geeignet erscheint, mußte $C_{14}H_8S_4O_{14} = C_{14}H_8O_2 + 4 SO_2$ enthalten und ihre Bildung analog der Entstehung der Disulfometholsäure aus der Sulfessigsäure nach der Gleichung $C_{16}H_8S_2O_{12} + 2 HSO_4 = C_{14}H_8S_4O_{14} + 2 HO + 2 CO_2$ erfolgen.

Der Versuch hat diese Voraussetzung vollkommen bestätigt, wie sich aus der Analyse des Baryumsalzes hinlänglich ergibt.

- I. 0,4170 Grm. Baryumsalz (bei 100° getrocknet) gaben 0,2319 schwefelsaures Baryum.
 II. 0,8864 Grm. Baryumsalz gaben 0,4930 schwefels. Baryum.
 III. 0,5412 „ mit chlorsaurem Kalium oxydirt gaben 0,5943 schwefelsaures Baryum.
 IV. 0,4069 Grm. mit Kupferoxyd und chromsaurem Blei verbrannt gaben 0,2617 Kohlensäure und 0,0699 Grm. Wasser.
 V. 0,8858 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes bis auf 180° erhitzt gaben 0,0382 Wasser ab.

Diese Versuchszahlen führen zu folgenden Procenten :

	I.	II.	III.	IV.	V.
Kohlenstoff	—	—	—	19,13	—
Wasserstoff	—	—	—	1,93	—
Baryum	32,72	33,00	—	—	—
Schwefel	—	—	15,07	—	—

entsprechend der Formel $C_{14}H_8Ba_2S_4O_{16}$, welche folgende Werthe verlangt :

	Theorie		Versuch
C_{14}	84	19,94	19,13
H_8	8	1,89	1,93
Ba_2	137,2	32,60	32,86
S_4	64	15,19	15,07
O_{16}	128	30,37	—
	421,2	100,00.	

Analyse V zeigt, dafs in dem Salze 2 Aeq. Wasser sind.

	Theorie		Versuch
1 Aeq. trockenes Baryumsalz	403,2	95,73	—
2 Aeq. Wasser	18	4,27	4,31
	421,2	100,00.	

die Formel des Salzes ist somit $C_{14}(H_8Ba_2)S_4O_{14} + 2 \text{ aq.}$

Die Frage lag sehr nahe, ob sich diese neue Säure nicht auch aus dem Anisol direct darstellen liesse. Es wurde daher Anisol mit rauchender Schwefelsäure gemischt, erhitzt und das durch Sättigen mit kohlensaurem Baryum erhaltene Salz, welches gerade wie disulfanisolsaures Baryum krystallisirte, der Analyse unterworfen.

- I. 0,5436 Grm. gaben 0,3017 schwefelsaures Baryum.
 II. 0,3517 " " 0,1959 " "
 III. 1,3889 " bis 175° erhitzt verloren 0,0605 Wasser.

Weitere Bestimmungen wurden nicht gemacht, sondern nur nachgewiesen, dass wenn das Salz mit chlorsaurem Kalium und kohlensaurem Natrium geschmolzen und die salzsaure Lösung vom schwefelsauren Baryum abfiltrirt wird, Chlorbaryum noch einen bedeutenden Niederschlag ergiebt, was hinlänglich zeigt, dass das Salz mehr Schwefelsäure enthält, als nöthig ist, das Baryum in Sulfat zu verwandeln.

Aus obigen Bestimmungen erhellt, dass das aus dem Anisol erhaltene Baryumsalz in jeder Beziehung mit dem aus Anisinsäure dargestellten übereinstimmt.

Der Formel $C_{14}(H_6Ba_2)S_2O_{14} + 2 aq.$ entsprechen folgende Werthe, welche ich mit den Ergebnissen der Analyse zusammenstelle:

	Theorie	Versuch		
		I.	II.	III.
Baryum . . .	32,6	32,7	33,28	—
Wasser . . .	4,3	—	—	4,35

Die Schwierigkeit, grössere Mengen von Disulfanisolsäure darzustellen, hat mich verhindert, die Untersuchung der Säure weiter zu verfolgen. Ich will nur noch bemerken, dass die durch Zerlegung des Bleisalzes erhaltene freie Disulfanisolsäure beim Kochen sich zersetzt und nicht krystallisirt erhalten werden konnte.

Nachschrift.

Die vorstehenden Versuche zeigen, dass die Einwirkung der Schwefelsäure auf organische Säuren mit 6 Aeq. Sauerstoff dieselbe Umbildung bewirkt, welche für die Säuren mit 4 Aeq. Sauerstoff bereits bekannt ist.

Essigsäure.

1. Stadium. $C_4H_4O_4 + 2HSO_4 = C_4H_4S_2O_{10} + 2HO$.
2. Stadium. $C_4H_4O_4 + 4HSO_4 = C_2H_4S_4O_{12} + 4HO + 2CO_2$.

Anisinsäure.

1. Stadium. $C_{10}H_8O_6 + 2HSO_4 = C_{10}H_8S_2O_{12} + 2HO$.
2. Stadium. $C_{10}H_8O_6 + 4HSO_4 = C_{14}H_8S_4O_{14} + 4HO + 2CO_2$.

Es liess sich nicht bezweifeln, dass die der Anisinsäure in manchen Beziehungen so ähnliche Salicylsäure ein ähnliches Verhalten zeigen werde. Herr Balduin Duppa hat sich in meinem Laboratorium mit diesem Gegenstand beschäftigt. Das erste Product der Einwirkung der Schwefelsäure, die *Sulfosalicylsäure* $C_{14}H_8S_2O_{12}$, bildet sich äusserst leicht. Sie vereinigt sich mit den Basen zu schön krystallisirenden Salzen.

Behandelt man die Salicylsäure bei einer Temperatur von 180° mit einem Ueberschuss von Schwefelsäure, so zeigen sich dieselben Erscheinungen, welche Herr Zervas bei der Anisinsäure beobachtet hat. Es tritt eine reichliche Kohlensäureentwicklung ein und die Flüssigkeit enthält nun eine neue Sulfosäure. Bis jetzt ist es Herrn Duppa nicht gelungen, diese Säure, oder irgend eines ihrer Salze, in einem für die Analyse hinreichend reinen Zustande zu erhalten. Allein man darf ohne grosses Bedenken annehmen, dass sich diese Verbindung als *Disulfophenylsäure* $C_{12}H_6S_4O_{14}$ herausstellen wird.

A. W. H.

V. Ueber das Nitrophenol;von *Dr. A. W. Hofmann.*

Versuche über die Einwirkung der salpetrigen Säure auf verschiedene Alkaloïde, welche bereits vor einigen Jahren mitgetheilt worden sind, haben gezeigt, daß sich das Aethylamin und das Amylamin unter diesen Bedingungen leicht in salpetrigsaures Aethyl und Amyl verwandeln. Man kann kaum zweifeln, daß diese Verbindungen secundäre Umsetzungsproducte sind und daß die erste Reaction in der Bildung von Aethyl- und Amylalkohol besteht, welche sich bei fortgesetzter Einwirkung der salpetrigen Säure nitriren. Bei geeignet modificirten Versuchen wird sich wahrscheinlich die Reaction in der ersten Phase fixiren lassen, so daß sich die Alkohole wirklich abscheiden. Bei dem entsprechenden Versuche mit Anilin ist dies in der That der Fall. Ich fand nämlich, daß diese Base bei sorgfältigen Versuchen allerdings in den Phenylalkohol übergeführt werden kann; eine Umsetzung, die schon früher von Hunt beobachtet worden war; dagegen zeigten meine Versuche, daß sich auch bei dieser Base der nitrierte Alkohol mit Vorliebe bildet. In der Notiz über die gedachten Versuche habe ich die Entdeckung des nitrirten Phenylalkohols, des Nitrophenols (Nitrophenassäure), kurz angezeigt, in der Hoffnung, weitere Mittheilungen über diesen schönen Körper zu machen. Aber erst in der letzten Zeit konnte ich meine Aufmerksamkeit diesem Gegenstande wieder zulenken, als ich von Professor Fritzsche erfuhr, daß er mit der Untersuchung des Nitrophenols beschäftigt sei. Ich habe deshalb die Bearbeitung dieses Stoffes nicht weiter fortgesetzt, und begnüge mich, die schon vor Jahren gemachten Beobachtungen aufzuzeichnen, welche die Natur des Nitrophenols feststellen.

Wenn man salpetrige Säure direct in Anilin, oder Stickstoffoxyd in salpetersaures Anilin leitet, so erhält man eine braune Harzmasse, in der sich krystallinische Structur nicht verkennen läßt. Bei der Destillation dieses Products mit Wasser gehen hellgelbe Oeltröpfchen über, welche gewöhnlich schon in dem Kühlrohr zu kugelförmig vereinigten Nadeln erstarren. Dieselbe Verbindung bildet sich bei der Destillation des Anilins mit verdünnter Salpetersäure, aber stets nur in geringer Menge, indem sich die größere Masse der Base in Folge einer weiter fortschreitenden Zersetzung in Dinitrophenol (Nitrophenessäure) und Trinitrophenol (Nitrophenessäure) verwandelt, welche man an ihren Eigenschaften, besonders durch die Bildung der charakteristischen Ammonium- und Kaliumverbindung, leicht erkennt.

Nachdem mich die weiter unten anzuführende Analyse über die Natur der Verbindung belehrt hatte, versuchte ich sie natürlich aus dem Phenol selbst darzustellen. Diefs gelang denn auch ohne Schwierigkeit, obwohl man stets nur eine geringe Ausbeute erhält, indem sich auch hier die Dinitro- und Trinitroverbindung weit reichlicher bildet. Man kann auf zwei verschiedene Weisen verfahren.

1) Kleine Mengen Phenol, durch Kältemischung abgekühlt, werden mit kleinen Mengen gleichfalls abgekühlter stärkster Salpetersäure gemischt und die Mischung augenblicklich mit Wasser versetzt. Man nimmt den Versuch am besten in Probirröhren vor. Jede länger andauernde Reaction muß sorgfältigst vermieden werden, indem man sonst nur weiter nitrirte Verbindungen erhält. Durch Destillation des Gemenges von Wasser, Oel und Harz reinigt man das Nitrophenol.

2) Oder man vermischt das Phenol mit so viel Wasser, daß man eine homogene Flüssigkeit erhält. Diese Mischung wird alsdann mit gewöhnlicher Salpetersäure destillirt. Zu Anfang der Operation destillirt nur Wasser, alsdann tritt plötzlich eine

Reaction ein, die Flüssigkeit in der Retorte wird braun und scheidet Harz aus; mit den Wasserdämpfen gehen alsdann die gelben Nitrophenoltropfen über.

Die erstere Methode schlägt oft fehl; liefert aber in einem glücklichen Versuch eine beträchtlichere Ausbeute, als die zweite. Letztere liefert das Nitrophenol ganz sicher, allein man muß viele Operationen machen, um eine mäßige Menge Nitrophenol zu erhalten. Im Allgemeinen möchte ich der zweiten Methode den Vorzug geben.

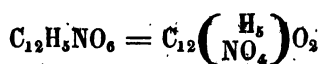
Nitrophenol aus Anilin dargestellt, oder auf die eine oder andere Art aus dem Phenol erhalten, bildet eine prächtige lichtgelbe Krystallmasse von aromatischem, nicht unangenehmem Geruch, schmelzbar bei 42° zu einem fast farblosen Oel, welches erst bei 26° wieder erstarrt. Der Siedepunkt der Verbindung liegt bei 216°.

Bei der Analyse wurden folgende Resultate erhalten: I. ist die Analyse der aus Anilin dargestellten Verbindung, welche minder rein erhalten wurde. Zu II. wurde der aus Phenol dargestellte reine Körper verwendet.

I. 0,199 Grm. Substanz gaben 0,370 Grm. Kohlensäure und 0,071 Grm. Wasser.

II. 0,344 Grm. Substanz gaben 0,650 Grm. Kohlensäure und 0,115 Grm. Wasser.

Die Formel:



verlangt folgende Werthe:

	Theorie		Versuch	
	I.	II.	I.	II.
12 Aeq. Kohle . . .	72	51,79	30,75	51,45
5 „ Wasserstoff . .	5	3,59	3,96	3,71
1 „ Stickstoff . . .	14	10,07	—	—
6 „ Sauerstoff . . .	48	34,55	—	—
1 Aeq. Nitrophenol	139	100,00		

Die Auffindung des Nitrophenols füllt eine Lücke in der Reihe der nitrirten Phenolverbindungen, welche nunmehr vollständig ist.

Phenol	$C_{12} H_6 O_2$	Phenyl-Alkohol
Nitrophenol	$C_{12} (NO_2) O_2$	Nitrophenassäure
Dinitrophenol	$C_{12} \left\{ \begin{array}{l} H_4 \\ (NO_2)_2 \end{array} \right\} O_2$	Nitrophenessäure
Trinitrophenol	$C_{12} \left\{ \begin{array}{l} H_3 \\ (NO_2)_3 \end{array} \right\} O_2$	Nitrophenissäure.

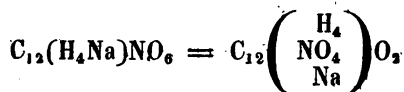
Das Nitrophenol ist nur wenig löslich in Wasser, welches davon eine entschieden saure Reaction annimmt, außerordentlich löslich in Alkohol und Aether. Die alkoholische Lösung ist stark sauer. Aus der Alkohol- und Aetherlösung schießt die Verbindung beim langsamen Verdampfen in prachtvollen gelben Nadeln an.

Uebergießt man das Nitrophenol mit Kali, Natron oder mit Ammoniak, so verwandelt es sich augenblicklich in krystallinische Verbindungen von prachtvoller Scharlachfarbe. Es sind die Salze des Nitrophenols, welches daher auch Nitrophenassäure genannt werden mag. Die Farbe dieser Salze ist so charakteristisch, daß man bei der Darstellung die Alkalien zweckmäÙig als Reagentien auf Nitrophenol anwendet. Erhält man auf Zusatz von Kali oder Ammoniak zu dem Producte der Reaction gelbe Krystalle oder gelbe Lösungen, so weiß man mit Sicherheit, daß die Einwirkung zu weit gegangen, daß sich nur Dinitro- und Trinitrophenol gebildet haben. Die Alkalisalze des Nitrophenols, welche in einem Ueberschusse von Alkali sehr schwer löslich sind, lösen sich außerordentlich leicht in reinem Wasser. Es ist daher schwer, sie durch Umkrystallisiren zu reinigen. Eine erträglich reine Natriumverbindung erhielt ich durch Behandlung der Säure mit einem Ueberschusse von kaustischem Natron, Liegenlassen der gebildeten Verbindung an der Luft, bis sich

alles freie Natron in kohleensaures Salz verwandelt hätte, und Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol.

0,515 Grm. Salz gaben bei der Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure 0,1898 Grm. Chlornatrium = 14,46 pC. Natrium.

Die Formel :



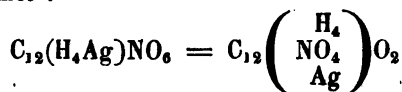
verlangt 14,28 pC. Natrium.

Die Lösung der Natriumverbindung wird von Chlorbaryum nicht gefällt. Essigsäures Blei und Quecksilberchlorid bewirken orangerothe Niederschläge. Von Silberlösung wird sie tief orangeroth gefällt. Der Niederschlag ist gelatinartig und schwer auszuwaschen, zumal auch die Verbindung in Wasser ziemlich löslich ist.

Bei der Analyse zweier verschiedener Präparate wurden folgende Zahlen erhalten :

- I. 0,2365 Grm. Silbersalz hinterließen nach dem Glühen 0,103 = 43,5 pC. Silber.
- II. 0,549 Grm. Silbersalz gaben 0,3235 Chlorsilber = 44,33 pC. Silber.

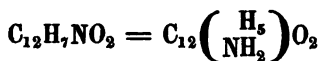
Der Formel :



entsprechen 43,92 pC. Silber.

Die Idee lag nahe, das Nitrophenol der Einwirkung reducirender Agentien zu unterwerfen. Die ammoniakalische Lösung desselben wird von Schwefelwasserstoff nur schwierig und langsam angegriffen, dagegen gelingt die Reduction schnell und ohne Schwierigkeit in einer Lösung von Kali oder Natron. Es bildet sich hierbei unter Abscheidung von Schwefel eine in weissen Nadeln krystallisirende, in Wasser, Alkohol und Aether

lösliche Materie, welche wie die aus den aromatischen Nitrosäuren entstehenden Amidverbindungen gleichzeitig schwach saure und schwach basische Eigenschaften zeigt. Diese Substanz, welche man *Amidophenol* nennen könnte, enthält offenbar



und bildet sich nach der Gleichung :



Das Amidophenol ist leicht zersetzbar; an der Luft schwärzt es sich rasch, besonders wenn es in Lösung ist. Ich habe das Studium dieses Körpers aus bereits angeführten Gründen nicht weiter verfolgt, obwohl es ganz interessante Ergebnisse verspricht. Namentlich könnte sich durch die Einwirkung der salpetrigen Säure auf das Amidophenol die Säure $C_{12}H_6O_4$ bilden, die bis jetzt nur wenig gekannt ist und deren angebliche Chlor- und Nitrosubstitute nebst Abkömmlingen : Chloroniceinsäure, Nitrochloroniceinsäure, Chloronicein u. s. w. das Interesse der Chemiker vor ein Paar Jahren lebhaft, aber, wie es scheint, unverdient in Anspruch genommen haben.

VI. Ueber eine neue Bildungsweise des Triäthylamins; von Denselben.

Untersuchungen über die Constitution der stickstoffhaltigen Basen, die ich vor mehreren Jahren mit Eifer verfolgte und deren Resultate in einer Reihe von Abhandlungen veröffentlicht wurden, sind durch die Ungunst der Verhältnisse unvollendet geblieben. Fast alle meine Beobachtungen bezogen sich auf die primären Basen oder Amidbasen, d. h. die Ammoniakte, in denen ein Aequivalent Wasserstoff durch zusammengesetzte Molecule vertreten ist. Die secundären und tertiären Basen (Imid- und Nitrilbasen) oder Ammoniakte,

in denen zwei oder drei Aequivalente Wasserstoff vertreten sind, sowie die fixen Ammoniumbasen sind bis jetzt nur ihren allgemeinsten Characteren nach bekannt.

Indem ich vor Kurzem diesen Gegenstand wieder aufnahm, war es mir vor Allem von Interesse, neue und wo möglich einfachere Darstellungsmethoden für die secundären und tertiären Basen aufzufinden. Von den verschiedenen Versuchen, die ich zu geeigneter Zeit mittheilen will, mag ein Resultat, welches einer allgemeineren Anwendung fähig zu sein scheint, schon jetzt Platz finden.

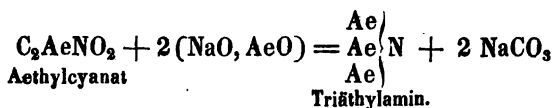
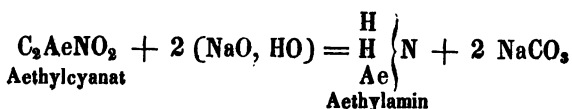
Die gewöhnlichste Methode, die dem Ammoniak homologen Amidbasen, oder, um einen concreten Fall ins Auge zu fassen, das Aethylamin darzustellen, besteht in der Behandlung des Aethylcyanats mit Kalihydrat. Wie Wurtz zuerst beobachtet hat, assimilirt das Aethylcyanat unter diesen Bedingungen zwei Aequivalente Wasser und zerfällt in freiwerdendes Aethylamin und Kohlensäure, welche durch das Alkali fixirt wird.

Eine geeignete Modification dieser Reaction schien das Mittel zu bieten, von dem Aethylcyanat direct zu dem Triäthylamin überzugehen. Man brauchte zu dem Ende nur auf das Aethylcyanat statt des Wassers zwei Aequivalente Aethyloxyd einwirken zu lassen. Die Bedingungen für diese Bildungsweise schienen in der Einwirkung des Aethylcyanats auf das Aethernatron gegeben. Der Versuch hat diese Voraussetzung auf das Vollkommenste bestätigt.

Digerirt man während einiger Stunden bei gelinder Wärme eine Mischung von Aethylcyanat und reinem Aethernatron (so weit es thunlich mit Natrium gesättigtem absolutem Alkohol) und destillirt alsdann auf einem Sandbade, so erhält man eine stark alkalische weingeisthaltige Flüssigkeit. Mit Chlorwasserstoffsäure zur Trockne verdampft liefert diese

Flüssigkeit einen Rückstand, aus welchem Kalilauge alsbald Triäthylamin austreibt.

Die Analogie beider Processe, der Bildung des Aethylamins und der des Triäthylamins, erhellt durch einen Blick auf die folgenden Gleichungen :



Ueber die Identität der gebildeten Base mit dem Triäthylamin konnte kein Zweifel obwalten. Die Base, welche den charakteristischen Geruch des Triäthylamins besaß, schwamm als leichtes Oel auf der wässerigen gesättigten Lösung. Um jede Täuschung zu vermeiden, wurde die chlorwasserstoffsaure Lösung der Base mit Platinchlorid vermischt. Erst nach längerem Stehen der höchst concentrirten Flüssigkeit schossen tief orangerothe, wohlausgebildete Krystalle des Platinsalzes an, dessen physikalische Eigenschaften mir noch frisch im Gedächtniß waren.

Die Platinbestimmungen lieferten folgende Resultate :

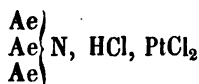
Erste Krystallisation.

I. 0,3055 Grm. Salz gaben 0,100 Grm. Platin.

Zweite Krystallisation.

II. 0,31025 Grm. Salz gaben 0,101 Grm. Platin.

Die diesen Zahlen entsprechenden Procen-te stimmen mit der Formel :



	Theorie	Versuch	
		I.	II.
Platin	32,12	32,72	32,55.

Der unbedeutende, offenbar von einer kleinsten Beimischung von Aethylamin herrührende Ueberschuss von Platin kann nicht befremden, wenn man bedenkt, daß die geringste Spur Feuchtigkeit im Aethernatron oder im Aethylcyanat eine entsprechende Menge Aethylamin bilden muß.

Ich habe die beschriebene Reaction bereits mehrfach in Anwendung gebracht und will gelegentlich über die Einzelversuche weiter berichten. Wenn man erwägt, wie oft bei der Einwirkung des Kalihydrats auf organische Verbindungen der Wasserstoff des Hydratwassers in die Zersetzungsproducte eintritt, so verspricht die Anwendung von Aetherkali statt Kalihydrat in vielen Fällen neue Wege der Aethylirung. Immerhin aber steht die leichte Zersetzbarkeit des Aetherkali's, welches schon bei sehr niedriger Temperatur zerlegt wird, einer sehr ausgedehnten Anwendung dieser Reaction hindernd im Wege.

VII. Bildungsweise der krystallinischen Verbindung der Jodwasserstoffsäure mit dem Phosphorwasserstoff; von *Demselben*.

Diese schöne Verbindung, welche durch die genauere Erforschung der Phosphorbasen neues und erhöhtes Interesse gewonnen, läßt sich nicht ganz leicht darstellen. Oft wird sie als zufälliges Nebenproduct in dem letzten Stadium der Darstellung wasserfreier Jodwasserstoffsäure in schön ausgebildeten Krystallen erhalten, während auf der anderen Seite die Destillation von Jod, Phosphor und Wasser in der speciellen Absicht ausgeführt, die gedachte Verbindung zu erhalten, häufig entweder gar kein Resultat, oder nur eine dürftige Ausbeute un-

reiner Krystalle lieferte. Dies ist ganz besonders unerwünscht, wenn der Versuch vor einem Auditorium angestellt wird, des Vorkommens nicht ungefährlicher Explosionen nicht zu gedenken.

Ich habe kürzlich die Bildung der fraglichen Verbindung unter Verhältnissen beobachtet, welche diesen Uebelstand ausschliessen, und eine leichte, sichere und gefahrlose Darstellung der Krystalle als Vorlesungsversuch gestatten.

Jod in trockenem Phosphorwasserstoff gelinde erhitzt, zersetzt dieses Gas unter Bildung von Jodphosphor und Jodwasserstoffsäure, welche sich mit dem Ueberschusse des Phosphorwasserstoffs vereinigt :



Die Entbindungsröhre, aus welcher das nicht selbstentzündliche Phosphorwasserstoffgas ausströmt, mündet in ein mit Kalk gefülltes Trockenrohr, welches wiederum mit einer längeren horizontalen Verbrennungsröhre in Verbindung steht. In dem vorderen Theile dieser Röhre liegen ein Paar Jodkrystalle. Sobald der trockene Phosphorwasserstoff die Krystalle erreicht, verändern dieselben ihre Farbe und verwandeln sich bei gelindem Erwärmen schnell in scharlachrothen Jodphosphor, während sich der kalte Theil der Röhre gleichzeitig mit einem silberglänzenden Krystallnetz von jodwasserstoffsäurem Phosphorwasserstoff bekleidet.

Ich habe den Versuch mehrfach wiederholt, ohne dass eine Explosion vorgekommen wäre.

Es wurde, obwohl ohne Erfolg, versucht, analoge Verbindungen durch Erhitzen von Jod in Antimon- und Arsenwasserstoff zu erhalten.

VIII. Notiz über phosphor-, arsen- und antimonhaltige Platin- und Goldbasen;

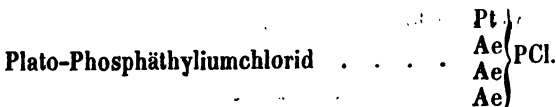
von *Demselben*.

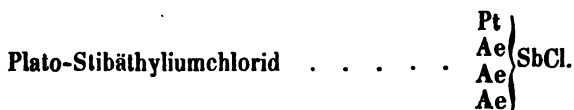
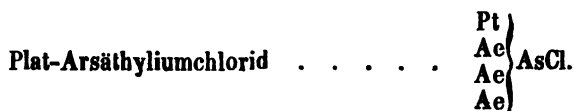
Die Leichtigkeit, mit welcher sich die Phosphorbasen durch die Einwirkung des Phosphorchlorürs auf das Zinkäthyl bilden, hat mich veranlaßt, diese Reaction auf das Arsen- und Antimonchlorür auszudehnen. Wie sich erwarten liefs, erzeugen sich auf diesem Wege das Triäthylarsin und Triäthylstibin mit der allergrößten Leichtigkeit, vollkommen rein und in größter Menge.

Bei einem Versuche, die mittelst dieser Reaction gewonnenen Arsen- und Antimonkörper mit den auf die frühere Weise dargestellten Producten durch die Analyse von Platin- und Goldsalzen zu identificiren, habe ich eine Gruppe außerordentlich schön krystallisirter Verbindungen entdeckt, deren Studium zu mannigfaltigen, im Augenblick kaum hinreichend entwirrten Reactionen geführt hat. Die gedachten Verbindungen, welche auch in der Phosphorreihe existiren, bilden sich sehr leicht durch die Einwirkung von Platinchlorid oder von Goldchlorid auf die alkoholischen Lösungen des Triäthylphosphins, des Triäthylarsins und des Triäthylstibins.

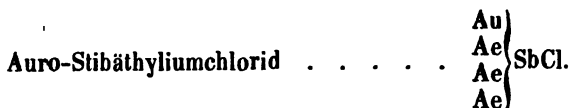
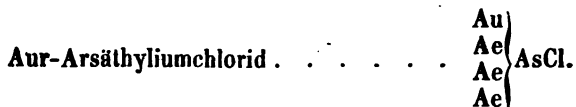
Ich begnüge mich hier die Formeln der bereits studirten Verbindungen zu geben, indem ich mir vorbehalte, die Untersuchung der complementären Bildungsproducte und die Umsetzung der Salze später ausführlich mitzutheilen.

Platinsalze.

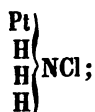




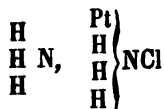
Goldsalze.



Diese Körper repräsentiren, wie man sieht, das Plat-
ammoniumchlorid :



es kann aber kaum bezweifelt werden, dafs man die der
Diammoniumverbindung :



entsprechenden Glieder in die Reihe des Phosphors, Arsens
und Antimons gleichfalls auffinden wird.



Schwimmer - Bürette ;

von *L. O. Erdmann* *).

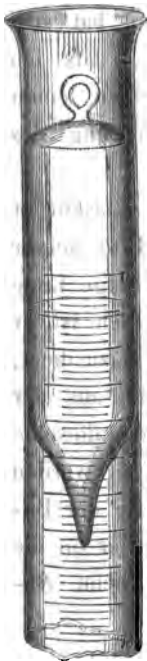
Mohr's Quetschhahn-Bürette, deren zweckmäßige und bequeme Einrichtung die älteren Büretten immer mehr verdrängt, theilt mit den letzteren noch den Uebelstand, daß ein genaues Ablesen der Scalentheile auch bei Anwendung des von Mohr empfohlenen Verfahrens sehr schwierig ist. Ich habe versucht, mittelst eines in die Bürette gebrachten Schwimmers die Ablesung genauer zu machen. Die in Folgendem beschriebene Einrichtung der Schwimmer-Bürette macht die Ablesung sowohl von den durch die Krümmung der Oberfläche der Flüssigkeit, als von den durch die Parallaxe veranlafsten Fehlern unabhängig. Dieselbe ist im hiesigen Laboratorium seit einem Jahre eingeführt und hat sich bei fortwährendem Gebrauche so gut bewährt, daß ich glaube, durch Beschreibung derselben einen nützlichen Beitrag zur Vervollkommnung des Titirverfahrens zu liefern.



Der Schwimmer ist ein hohler Glaskörper von beistehender Form. In der Mitte seiner Höhe ist um denselben eine ringförmige Linie mit dem Diamant eingeschnitten. Oben ist er mit einem Ohr versehen, welches dazu dient, den Schwimmer mittelst eines Drahtes aus der Bürette herausziehen zu können, wenn dieselbe mit einer anderen Flüssigkeit gefüllt werden soll. Der Schwimmer muß der Weite der Bürette so angepaßt sein, daß wenn er in die gefüllte Röhre eingesetzt ist, er beim Ab-

*) Aus Journ. f. pract. Chemie LXXI, 193.

laufen der Flüssigkeit mit derselben ohne Schwankungen herabsinkt, und wenn er in der Flüssigkeit der geschlossenen Bürette mittelst eines Glasstabes oder Drahtes niedergedrückt worden ist, langsam wieder emporsteigt. Die Schwere des Schwimmers muß so regulirt sein, daß, wenn er in die gefüllte Röhre eingesetzt ist, die Flüssigkeit mit seinem oberen Rande ringsum gleichförmig abschneidet. Die Regulirung geschieht durch etwas Quecksilber, das man in den Schwimmer einschmilzt. Bei kleinen Schwimmern für sehr enge Büretten läßt sich die Regulirung auch ohne Quecksilber durch die Glasmasse allein bewirken. Das wesentlichste Erforderniß des Schwimmers ist, daß die Axe des Schwimmers möglichst genau mit der des Bürettenrohres zusammenfällt und daß demnach die Theilstriche der Bürette mit der Kreislinie des Schwimmers stets parallel sind. Die Herstellung



passender Schwimmer wird am besten bei Anfertigung der Büretten erfolgen, indem man zu beiden die in einander passenden Röhren auswählt. Es ist aber auch leicht, zu schon vorhandenen Büretten passende Schwimmer zu erhalten, wenn man aus gut cylindrischen Röhren von etwas kleinerem Durchmesser als die Büretten eine Anzahl Schwimmer vor der Lampe herstellen läßt, aus diesen die passenden aussucht und dann erst mit der Kreislinie versieht. Um die Schwere zu reguliren, öffnet man die Spitze vor dem Löthrohr und bringt die erforderliche Menge von Quecksilber hinein, die man leicht durch einige Versuche findet, während welcher man die Spitze mit etwas Wachs verschließt, bis sie zuletzt nach Ermittlung der richtigen Schwere wieder zugeschmolzen wird.

Die nebenstehende Figur stellt den Schwimmer

nach der Einsetzung in die gefüllte Bürette dar. Das Quecksilber ist in der Zeichnung nicht angegeben. Wenn nach dem Einsetzen an dem unteren, in eine stumpfe Spitze auslaufenden Ende des Schwimmers Luftblasen sich zeigen, so drückt man ihn mittelst eines Glasstabes in die Bürette hinab, bis die adhären den Luftblasen nach oben entwichen sind.

Die Art des Gebrauches der mit Schwimmer versehenen Bürette ergibt sich ohne Weiteres. Der Schwimmer wird in die bis über 0 gefüllte Bürette eingesetzt und so viel Flüssigkeit durch den Quetschhahn abgelassen, bis die Kreislinie des Schwimmers mit dem Nullpunkte oder irgend einem Theilstriche zusammenfällt. Dabei muß zugleich die nach dem Auge zugekehrte Hälfte der Kreislinie des Schwimmers die andere Hälfte decken. Dasselbe muß der Fall sein beim Ablesen nach Beendigung des Versuchs. Auf diese Weise wird der Fehler der Parallaxe vermieden und eine Schärfe der Ablesung erreicht, wie sie bei dem gewöhnlichen Verfahren nicht möglich ist. Selbst bei Anwendung weiterer Büretten, die bei der gewöhnlichen Länge 100 CC. fassen und in $\frac{1}{2}$ CC. getheilt sind, kann man $\frac{1}{10}$ CC. mit völliger Sicherheit ablesen, ohne daß es einer besonderen Einübung bedürfte.

Herr Mechanikus Hegershoff in Leipzig liefert Büretten zu 50 bis 60 CC. Inhalt in Zehntel-Grade getheilt mit Schwimmer zum Preise von $1\frac{1}{2}$ Thlr. *)

*) Jedermann, der den Schwimmer zum Ablesen kennen gelernt hat, wird Herrn Prof. Erdmann für diese wahre Verbesserung der Quetschhahn-Pipette Dank wissen; letztere wird dadurch zu einem in jeder Hand genauen und sicheren Instrumente.

J. L.

Entdeckung der Borsäure im Pflanzenreiche;

von Dr. Wittstein und F. Apoiger.

Bei der chemischen Analyse des neuen abyssinischen Bandwurmmittels *Saoria* (des Samens der *Maasa* oder *Maesa picta*, einer zu den Primulaceen gehörenden Pflanze), womit der Eine von uns beschäftigt ist und die er später veröffentlichten wird, erhielt derselbe auf einem ziemlich umständlichen Wege unter anderem eine kaum 10 Gran betragende krystallinische Masse, welche von der anhängenden Extractsubstanz nicht ganz zu befreien war.

Um die Natur dieser Krystallmasse zu ermitteln, stellten wir gemeinschaftlich eine Anzahl von Versuchen an, und gelangten dabei zu einem ganz unerwarteten, jedenfalls aber höchst interessanten Resultate.

Die Masse war gelb, von aromatischem Geruche und schwach bitterlichem, schärflichem Geschmacke, aber diese Merkmale gehörten, wie sich später erwies, nicht den Krystallen selbst, sondern nur dem sie umgebenden Extracte an. Unter der Loupe erschienen die Krystalle als farblose, stecknadelknopf- bis linsengroße Gruppen.

Auf Platinblech erhitzt blähte sich die Krystallmasse bedeutend auf, unter Verbreitung saurer, brenzlicher, später fast harnartig riechender Dämpfe, und hinterließ eine kohlige blasige Masse, welche bei stärkerem Erhitzen mit Hülfe der Löthrohrflamme sich unter Schmelzen zusammenzog und ein Kügelchen bildete, das nach dem Erkalten weiß porcellanartig erschien, aber noch kohlige Theile eingemengt enthielt. Da das vollständige Verbrennen dieser Kohle nur langsam von Statten ging, so wurde das Kügelchen in einem Mörser mit Wasser zerrieben, worin es sich bis auf die Kohle vollständig löste.

Die filtrirte Lösung war farblos, färbte das Lackmuspapier lebhaft weinroth, das *Curcumapapier* dagegen nach und nach *braun-orangeroth*.

Schon beim-Blasen mit dem Löthrohre hatte sich die Abwesenheit des Natrons erwiesen. Mittelst Weinsteinsäure konnte auch kein Kali gefunden werden.

Salpetersaurer Baryt erzeugte keine Trübung; als nun aber salpetersaures Silberoxyd hinzukam, entstand eine weiße Trübung, welche sich auf Zusatz von Salpetersäure in einige leichte weiße Flocken umwandelte.

Salpetersäure und molybdänsaures Ammoniak ertheilte der Lösung beim Erhitzen eine licht-citronengelbe Farbe.

Ammoniak rief in der Lösung einige kaum bemerkbare Flocken hervor, ein dann erfolgender Zusatz von oxalsaurem Ammoniak verursachte sofort eine deutliche weiße Trübung.

Der Rest der Lösung wurde in einem Porcellantiegelchen eingetrocknet, der höchst geringe weiße krystallinische Rückstand mit einem Tropfen concentrirter Schwefelsäure angerührt, starker Alkohol hinzugefügt und dieser angezündet. Die *Flamme* zeigte sofort, und noch mehr beim Umrühren mit einem Glasstabe, eine *schöne grüne Färbung*.

Hiernach enthielt die Krystallmasse : Chlor, Phosphorsäure, Kalk und — *Borsäure*.

Wir glaubten jedoch hinsichtlich der Borsäure uns mit Vorstehendem noch nicht begnügen zu dürfen, sondern äscherten eine Anzahl rein ausgelesener Saoriasamen in einer Porcellanschale ein, und prüften auch diese *Asche* (etwa 10 Gran am Gewicht) auf Borsäure. Der wässrige Auszug der Asche wurde mit Schwefelsäure übersättigt, eingedampft, mit Alkohol versetzt und derselbe angezündet; eine grüne Färbung der Flamme war nur auf Momente wahrnehmbar, woran offenbar vorzüglich die Gegenwart von Natronsalz Schuld trug; aber nach dem Verlöschen der Flamme und

Verdünnen des Rückstandes mit etwas Wasser färbte sich ein in die saure Flüssigkeit getauchter Streifen Curcumapapier beim Trocknen deutlich braun-orangeroth. Besser konnte die grüne Färbung der Alkoholflamme wahrgenommen werden, als die durch Wasser extrahirte Asche mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, filtrirt, das Filtrat verdunstet, mit Alkohol versetzt und dieser angezündet wurde. Die Reaction auf Curcuma trat hier ebenfalls entschieden ein.

Folglich war die *Anwesenheit der Borsäure in der Saoria* auch auf diesem Wege festgestellt.

Es ist dies, so viel wir wissen, das erste Beispiel der Auffindung der Borsäure im Pflanzenreiche, und man hat nun bei Analysen von Pflanzen und Pflanzenaschen auch auf die Gegenwart der Borsäure Rücksicht zu nehmen.

Ueber das Nitroform; von L. Schischkoff*).

Ich habe in einer früheren Untersuchung über die Knallsäure **) bei der Beschreibung der Eigenschaften des Trinitro-Acetonitrils $C_2(NO_2)_3N$ eines neuen Körpers erwähnt, welcher sich aus dem ersteren bei Einwirkung von Wasser oder Alkohol bildet. Ich habe für diesen Körper — eine gelbe, krystallisirbare, in Wasser und Alkohol lösliche Substanz — die Zusammensetzung $C_2(NO_2)_3NH_4$ gefunden. Man kann denselben als Ammonium-Trinitromethylür oder als eine Ver-

*) Compt. rend. XLV, 144.

**) Vgl. diese Annalen CI, 213.

bindung von Ammoniak mit Trinitromethyl-Wasserstoff betrachten. Die weitere Untersuchung dieses Körpers hat diese Betrachtungsweise bestätigt. In der That giebt das Ammonium-Trinitromethylür bei Behandlung mit Kalk in der Kälte eine reichliche Entwicklung von Ammoniak; concentrirte Schwefelsäure entwickelt daraus eine saure Substanz, welche mit Ammoniak zusammengebracht das Ammoniaksalz mit allen seinen Eigenschaften wieder hervorbringt. Der durch Schwefelsäure ausgeschiedene Körper ergab die Zusammensetzung des Trinitromethyl-Wasserstoffs :

	berechnet	gefunden		
C ₂	7,94	9,03	7,50	7,91
H	0,66	0,84	0,87	0,89
N ₃	27,84	27,05	28,00	—
O ₁₂	63,59	—	—	—
	100,00.			

Die hiernach sich ergebende Formel C₂(NO₄)₃H ist die des Nitroforms, d. h. eines Körpers, der dem Chloroformtypus zugehört und sich von dem Sumpfgas ableitet, wenn man sich in diesem 3 At. Wasserstoff durch 3 NO₄ ersetzt denkt.

Das Nitroform ist ein farbloser, unter 15° fester Körper; es krystallisirt in Würfeln oder vielleicht in Rhomboëdern; es löst sich ziemlich leicht in Wasser und theilt diesem eine dunkelgelbe Färbung mit. Es ist sehr brennbar und leicht entzündlich; es riecht sehr unangenehm und schmeckt sehr bitter. Rasch erhitzt explodirt es mit Heftigkeit. Unter gewöhnlichem Luftdruck läßt es sich nicht unzersetzt destilliren, denn bei 100° tritt eine lebhaft e Einwirkung ein, bei welcher sich viel Gas entwickelt, das eine ziemlich große Menge unzersetzten Nitroforms mit sich reißt.

Die Salze des Nitroforms sind krystallisirbar, schön gelb, explodirend; sie zersetzen sich bisweilen freiwillig unter Gas-

entwicklung. Das wasserfreie Nitroform löst sich an einem kühlen Ort ohne Zersetzung aufbewahren.

Zur Darstellung des Nitroforms kann man zwei verschiedene Methoden befolgen:

Entweder man behandelt die Verbindung $C_2(NO_2)_3NH_4$ mit concentrirter Schwefelsäure, wo sich das Nitroform an der Oberfläche als eine sehr dünnflüssige, bei dem Erkalten erstarrende Schichte ansammelt; die Schwefelsäure verbindet sich hierbei mit Ammoniak. Man trennt mittelst einer Pipette das Nitroform von der Schwefelsäure und reinigt es, indem man es zwei- bis dreimal durch Abkühlen krystallisiren läßt und jedesmal das flüssig Bleibende abgießt.

Oder man behandelt das Trinitro - Acetonitril mit einer concentrirten Lösung von Aetzkali, wo sich ein krystallinisches gelbes Salz bildet, das mit concentrirter Schwefelsäure behandelt Nitroform giebt.

Die Analyse hat nachgewiesen, dafs nach diesen beiden Verfahren ein und dasselbe Product erhalten wird.

Ueber die Oxydation des Glycols und die Formel der Kohlensäure; nach A. Wurtz *).

Nach Wurtz entsteht bei gemäßigter Oxydation des Glycols $C_2H_4O_4$ **) erst Glycolsäure $C_2H_4O_6$, dann Oxalsäure $C_2H_2O_8$.

Platinschwarz wird bei dem Auftröpfeln von reinem Glycol glühend und es entwickelt sich Kohlensäure. Auch

*) Compt. rend. XLIV, 1306.

**) Diese Annalen C, 110.

wenn das Glycol mit dem mehrfachen Volum Wasser verdünnt dem Platinschwarz zugesetzt wird, geht unter Erhitzung eine beträchtliche Kohlensäureentwicklung vor sich, und dem Platinschwarz finden sich dann nur Spuren von Glycolsäure beigemischt.

Als Glycol in dem vierfachen Volum schwacher Salpetersäure (von 1,33 spec. Gewicht) gelöst und die Lösung nach mehrtägigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur in dem luftleeren Raume über Aetzkalk concentrirt wurde, blieb ein saurer syrupdicker Rückstand; die Lösung desselben in Wasser wurde mit Kreide neutralisirt und das Filtrat mittelst Alkohol gefällt; der sich bildende Niederschlag wurde aus Wasser umkrystallisirt und bildete nun aus feinen verfilzten Nadeln bestehende Büschel und Warzen von der Zusammensetzung des glycolsauren Kalks*). Das bei 120° (wobei es 22 pC. Wasser verlor) getrocknete Kalksalz ergab :

	Gefunden		Berechnet	
Kohlenstoff	24,87	25,00	C ₄	25,26
Wasserstoff	3,52	3,40	H ₃	3,15
Sauerstoff	—	—	O ₅	—
Kalk	28,93	—	CaO	29,47.

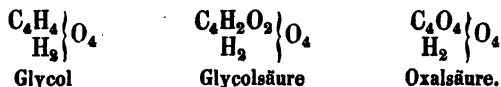
*) Die Glycolsäure wurde zuerst von Strecker und Socoloff (diese Annalen LXXX, 38 ff.) als ein Oxydationsproduct des Glycolcolls kennen gelehrt. Cloëz (daselbst LXXXIV, 282) fand eine damit isomere oder identische Säure, die er Homolactinsäure nannte, in den Mutterlaugen von der Bereitung des Knallquecksilbers. Wurtz erinnert, daß die Glycolsäure vielleicht, wie die homologe Milchsäure, in zwei verschiedenen Modificationen auftreten kann. Das oben beschriebene glycolsaure Kalksalz schien ihm in Wasser weniger löslich zu sein, als der gewöhnliche glycolsaure Kalk. Die aus jenem Kalksalz durch genaue Ausfällung des Kalks mittelst Oxalsäure frei gemachte Glycolsäure (welche, wie die gewöhnliche Glycolsäure, Silbersalze leicht reducirte) schied sich bei dem Stehen der concentrirten Lösung im leeren Raum in Krystallen aus; Wurtz erinnert, daß auch die von Dessaignes (diese Annalen LXXXIX, 340) aus dem Glycolid dargestellte Glycolsäure in Krystallen erhalten werden konnte.

Die alkoholische Flüssigkeit, aus welcher sich der glycolsäure Kalk abgeschieden hatte, enthielt keine aldehydartige oder mit zweifach-schwefligs. Natron verbindbare Substanz.

Als Glycol mit dem vierfachen Volum schwacher Salpetersäure während einiger Minuten zum Sieden erhitzt wurde, trat lebhaftere Einwirkung und Entwicklung rother Dämpfe ein, und die Flüssigkeit erstarrte dann über Nacht zu einem Brei von Oxalsäurekrystallen.

Salpetersäurehydrat wirkt auf das Glycol noch energischer ein, es entwickelt sich Kohlensäure und die Flüssigkeit enthält Oxalsäure und auch etwas Glycolsäure.

Bei der successiven Oxydation des Glycols entstehen also Glycolsäure, als intermediäres Oxydationsproduct, und Oxalsäure, welche letztere bei sehr energischer Oxydation zu Kohlensäure umgewandelt werden kann;

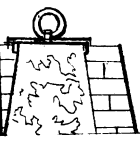


Die zweibasische Oxalsäure kann somit als zu dem zweisäurigen Glycol in demselben Verhältnifs stehend betrachtet werden, wie die Essigsäure zu dem gewöhnlichen Alkohol. Dafs die Oxalsäure die dem Glycol in dieser Weise entsprechende Säure ist, dient zur Bestätigung dafür, dafs die Oxalsäure als zweibasische Säure die Formel $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_8$ hat. — Die der Oxalsäure homologen zweibasischen Säuren entsprechen anderen Glycolen, deren Existenz durch Wurtz bereits nachgewiesen ist.

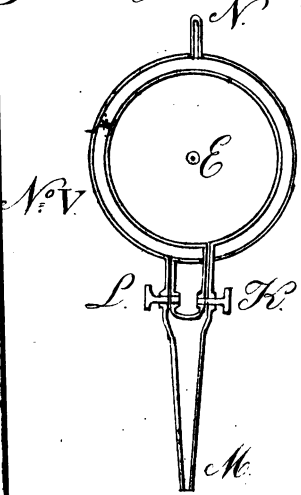


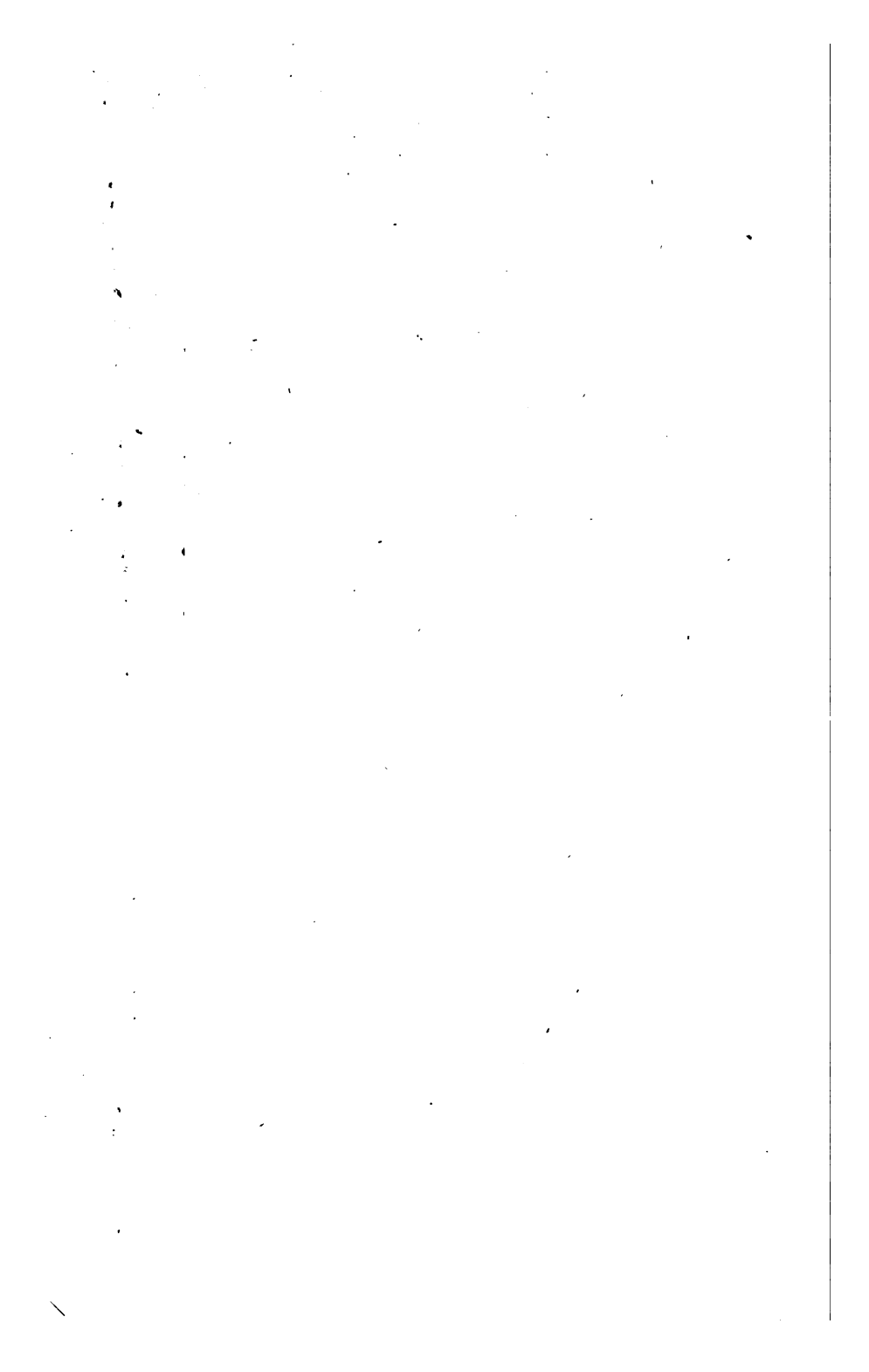
Fig. 1.

C.



Grundriß bei e-f.





ANNALEN
DER
C H E M I E
UND
PHARMACIE.

HERAUSGEGEBEN
VON
FRIEDRICH WÖHLER, JUSTUS LIEBIG
UND HERMANN KOPP.

BAND CIV.

LEIPZIG UND HEIDELBERG.
C. F. WINTER'SCHE VERLAGSHANDLUNG.

1857.

THE UNIVERSITY OF CHICAGO

PHILOSOPHY

PHILOSOPHY

PHILOSOPHY

PHILOSOPHY

PHILOSOPHY

PHILOSOPHY

PHILOSOPHY

PHILOSOPHY

ANNALEN
DER
C H E M I E
UND
PHARMACIE.

HERAUSGEGEBEN

VON

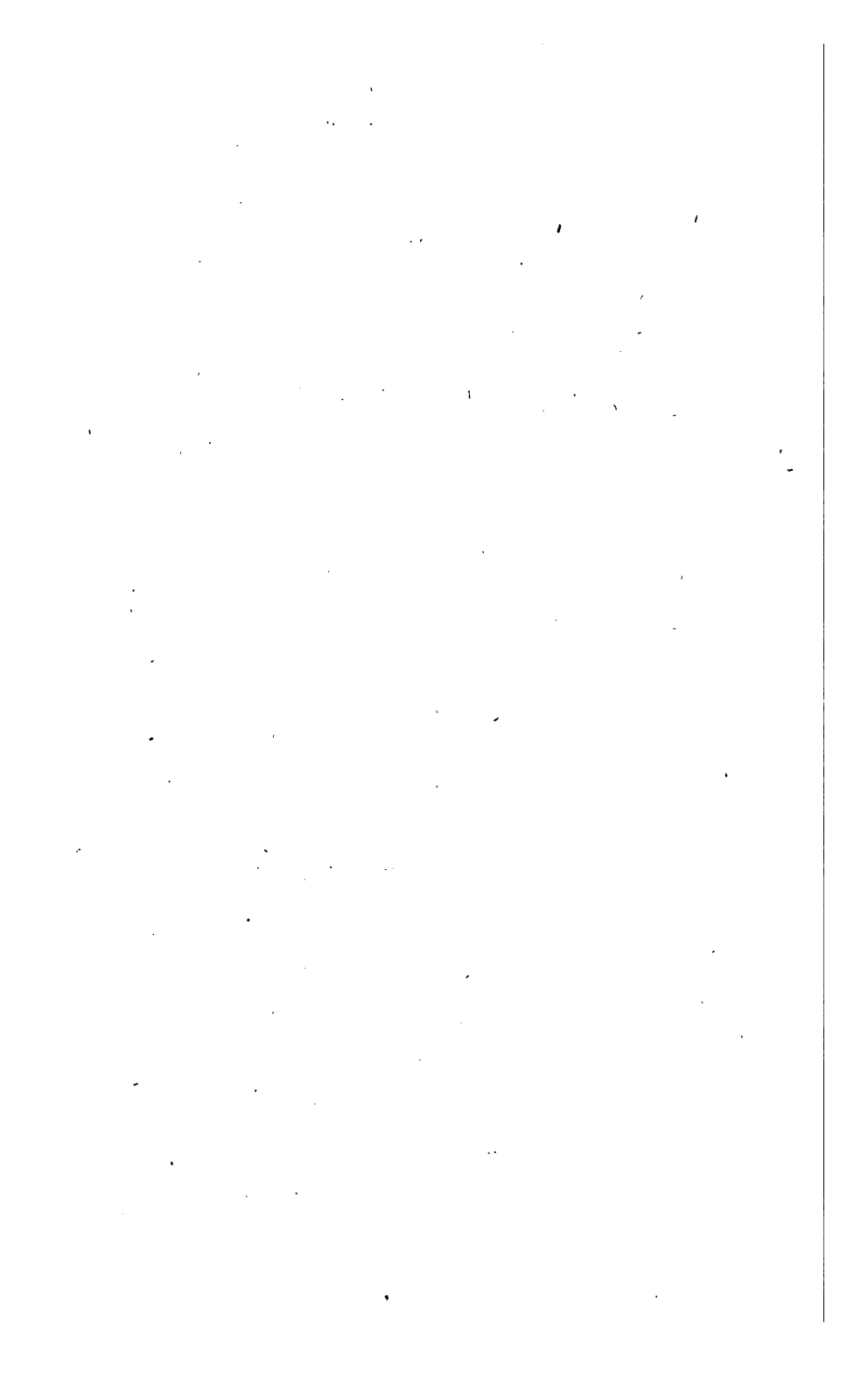
**FRIEDRICH WÖHLER, JUSTUS LIEBIG
UND HERMANN KOPP.**

NEUE REIHE. BAND XXVIII.

LEIPZIG UND HEIDELBERG.

C. F. WINTER'SCHE VERLAGSHANDLUNG.

1857.



Inhaltsanzeige des CIV. Bandes.

Erstes Heft.

	Seite
Untersuchungen über die Phosphorbasen; von A. Cahours und A. W. Hofmann	1
Schlacken-Analysen vom Hochofen zur Teichhütte bei Gittelde am Harz; von Dr. Th. Gerding	40
Ueber ein neues Reagens auf Stickstoffbasen; von Dr. Sonnenschein	45
Untersuchung einiger Sorten württembergischer Weine aus den Jahren 1783, 1811, 1846, 1854, 1855 und 1856; von Dr. Paul Bronner in Stuttgart	55
Ueber die näheren Bestandtheile des Scammoniums; von Dr. Franz Keller in Speyer	63
Ueber das Frangulin; von Dr. Arthur Casselmann	77
Ueber neue Verbindungen des Siliciums; von H. Buff und F. Wöhler	94
Ueber einige neue Salicylverbindungen, und die Jodverbindungen einiger organischen Säureradiale; nach A. Cahours	109
Ueber Parabenzol; nach A. H. Church	111
Ueber die Einwirkung des Chlors auf Alkohol; nach A. Lieben	114
Ueber die Copulation des Benzofns mit Säuregruppen; nach N. Zinin	116
Ueber die Pimelinsäure und einige ihrer Verbindungen; nach E. Marsh	121
Ueber die Einwirkung des Jodäthyls auf die Silbersalze einiger unorganischer Säuren; nach H. B. Nason	126
Ueber das specifische Gewicht des Ozongases; nach Th. Andrews und P. G. Tait	128

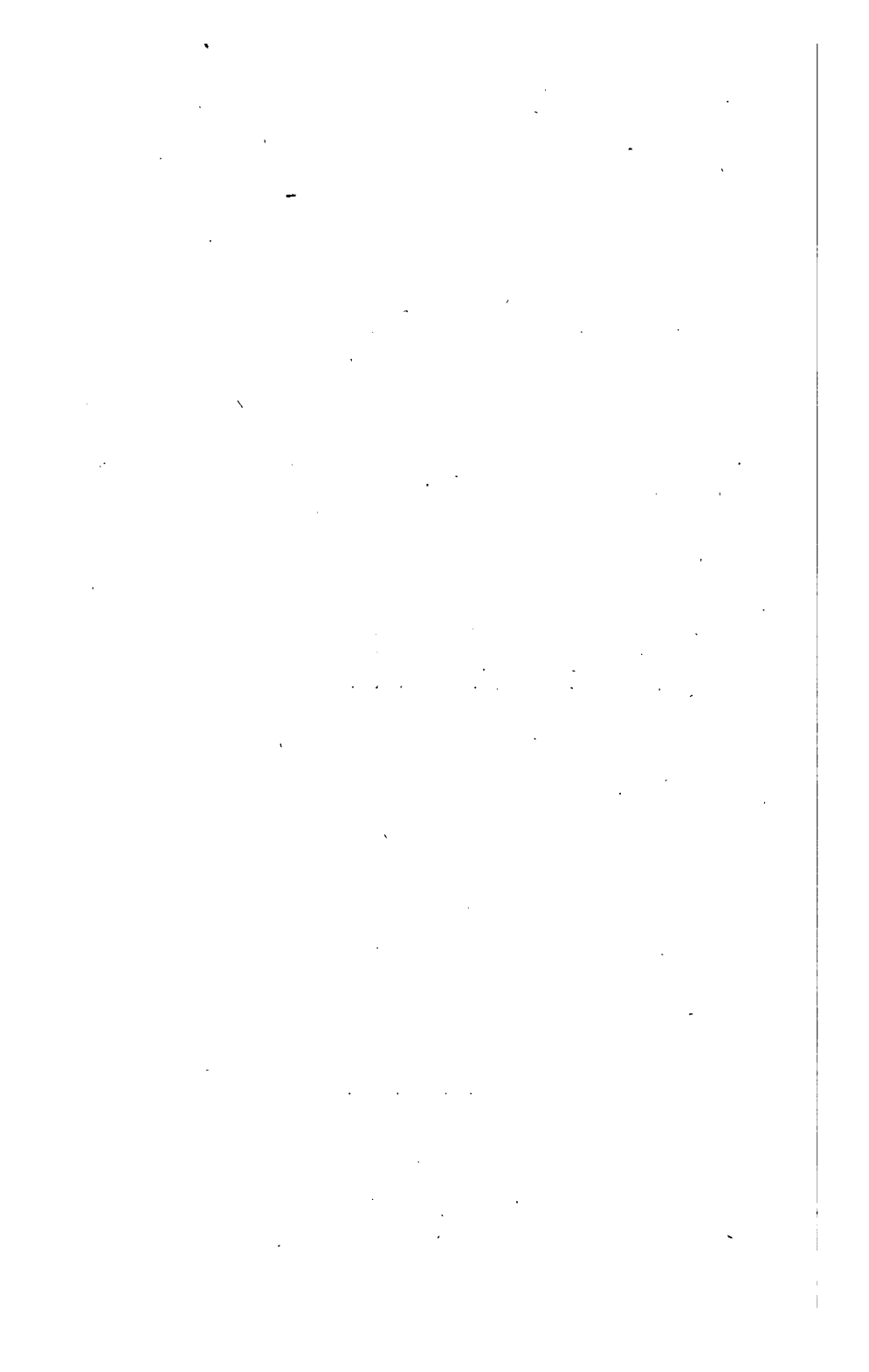
Z w e i t e s H e f t .

	Seite
Ueber die s. g. gepaarten Verbindungen und die Theorié der mehratomigen Radicale; von Aug. Kekulé	129
Ueber ammoniakalische Kobaltverbindungen; nach W. Gibbs und F. Genth	150
Ueber das Chloräthylen; nach A. Wurtz	174
Beobachtungen über das Oxamid; nach C. Bertagnini	175
Zur Farbenlehre; von Ernst Lenfsen	177
Ueber die Vereinigung von Kohlenwasserstoffen C_nH_n mit Wasserstoffsäuren; nach M. Berthelot	184
Ueber ein Doppelsalz aus Bromnatrium und bromsaurem Natron; nach J. Fritzsche	186
Ueber ein neues Zersetzungsproduct des Jodoforms mit Kali; von Adolf Brüning	187
Ueber die Milchsäure und einige ihrer Salze; von Demselben	191
Notiz über die Einwirkung von Alkalien auf Schwefelcyanäthyl; von Demselben	198
Notiz über die Darstellung des Tetraäthylharnstoffs; von Demselben	200
Ueber die Nelkensäure und das Camphen des Nelkenöls; von Demselben	202
Die gesetzmäßigen Beziehungen zwischen der Dichtigkeit, der specifischen Wärme und der Zusammensetzung der Gase; von C. Boedeker	205
Ueber die Aequivalentgewichte des Nickels und Kobalts; nach R. Schneider	220
Ueber das Verhalten einiger Gase zu einander in hoher Temperatur und über arsenfreies Antimon; von Dr. J. Schiel	223
Ueber einige Derivate des Benzols; nach A. Couper	225
Ueber die Platinmetalle und ihre Behandlung auf trockenem Wege; von H. Sainte-Claire Deville und H. Debray	227
Ueber das Silicium und seine Verbindungen mit Metallen; von H. Sainte-Claire Deville und H. Caron	232
Untersuchung des japanischen Pfeffers, der Frucht von Xanthoxylum piperitum De Candolle; von J. Stenhouse	236
Verfahren, aus einigen Arten Leder Leim darzustellen; von Demselben	239
Ueber einige Verbindungen von Brom mit Kohlenwasserstoffen; nach A. Wurtz	242

	Seite
Ueber einige Verbindungen aus der Nitroessigsäure-Reihe; von L. Schischkoff und A. Rosing	249
Ueber das Stickstoffsilicium	256

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

Untersuchung über die zweibasischen Säuren der Reihe $C_nH_{n-2}O_6$; von C. Wirz	257
Ueber ammoniakalische Kobaltverbindungen; nach W. Gibbs und F. Genth (Schluss)	295
Ueber neue Bildungsweisen des Carbaminsäureäthers oder Urethans; nach S. Cloëz	323
Ueber einige Cadmiumverbindungen; von Dr. Hugo Schiff	325
Ueber einige Reductionsverhältnisse der Fehling'schen Lösung; von Demselben	330
Die gesetzmäßigen Beziehungen zwischen spec. Wärme, Dampfdichte und Zusammensetzung der Gase; von Demselben	332
Eine neue Zuckerpflanze	335
Ueber zwei neue Metalle in schwedischem Magneteisenstein	336
Ueber die Einwirkung des Königswassers auf Alkohol; nach H. Bonnet	337
Ueber vulkanische Salmiakbildung; von Angelo Ranieri in Neapel	338
Ueber die Aufnahme des Quecksilbers und seiner Verbindungen in den Körper; von Dr. Karl Voit	341
Ueber den Platingehalt der Platinrückstände; von Dr. A. Mucklé und F. Wöhler	368
Analysen von Mineralien des Großherzogthums Baden; mitgetheilt von C. Weltzien :	
7. Analyse des Perowskits von Schelingen am Kaiserstuhl; von F. Seneca	371
Ueber ein neues Anilid der salicyligen Säure; von L. Schischkoff	373
Siliciumoxyd im Rückstand von der Auflösung des Roheisens	374



ANNALEN DER CHEMIE UND PHARMACIE.

CIV. Bandes erstes Heft.

Untersuchungen über die Phosphorbasen; von *A. Cahours* und *A. W. Hofmann*.

(Gelesen vor der Royal Society of London.)

In einer bereits vor mehr als zehn Jahren dem Institut mitgetheilten Note *) über die Einwirkung des Chlormethyls auf das Phosphorcalcium hat Paul Thénard die Existenz einer Reihe von Körpern nachgewiesen, welche den Verbindungen des Phosphors mit dem Wasserstoff entsprechen, und sich in der That als Phosphorwasserstoffe betrachten lassen, in denen der Wasserstoff, durch äquivalente Mengen Methyl vertreten ist.

Eines dieser Producte, flüchtig, widerwärtigsten Geruchs, selbstentzündlich und explosiv in hohem Grade, entspricht dem flüssigen Phosphorwasserstoff, und scheint in der Phosphorreihe den Rang einzunehmen, welcher dem Kakodyl unter den Arsenverbindungen zukommt. Dieser Körper ist eine farblose, etwas zähe Flüssigkeit, welche bei ungefähr 250° siedet. Der langsamen Einwirkung des Sauerstoffs ausgesetzt, verwandelt er sich in eine wohlkrystallisirte, stark saure Verbindung, welche wahrscheinlich das Analogon der Kakodylsäure ist.

*) Compt. rend. XXI, 144 und XXV, 892.

Es bilden sich bei der Einwirkung des Chlormethyls auf Phosphorcalcium neben der flüssigen Verbindung noch mehrere andere Producte, namentlich zwei feste Substanzen, von denen nach Paul Thénard die eine dem festen Phosphorwasserstoff entsprechen würde, während die andere, das Hauptproduct der Reaction, aus dem chlorwasserstoffsäuren Salze einer sehr flüchtigen Base besteht, die ihrer Zusammensetzung nach sich als Ammoniak betrachten läßt, dessen Stickstoff durch Phosphor und dessen Wasserstoff durch eine äquivalente Menge Methyl vertreten ist. Bei einer Wiederholung seiner Versuche in der Aethylreihe erhielt Paul Thénard ähnliche Resultate, welche er sich begnügte kurz zu erwähnen.

Zur Zeit, in der Paul Thénard seine Versuche über diese Phosphorverbindungen anstellte, waren die Ammoniakbasen noch nicht entdeckt. Der Gegenstand bot auf allen Seiten Schwierigkeiten der verschiedensten Art, dar und die Forschungen dieses Chemikers sind daher unvollendet geblieben. Dies wird Niemanden Wunder nehmen, der sich mit den Schwierigkeiten der gedachten Reaction vertraut gemacht hat, der aus eigener Erfahrung die Gefahr, mit der diese Versuche verbunden sind, und den furchtbaren Geruch kennt, den einige der Verbindungen besitzen.

Paul Thénard's höchst wichtige Forschungen erregten zur Zeit ihrer Veröffentlichung kaum das Interesse, welches sie beanspruchen. Es waren nur wenige Thatsachen bekannt, an die sich die neuen Resultate naturgemäfs anlehnen konnten. Es bedurfte in der That der Entdeckung der Ammoniakbasen, um die außerordentliche Tragweite der Versuche über die Phosphorkörper in ein klares Licht zu stellen. Erst seitdem diese Basen mit so großer Sorgfalt studirt worden sind, fanden die Forschungen Thénard's ihre wahre Würdigung, und der bemerkenswerthe, stets bestimmter hervortretende

Parallelismus der Verbindungen des Phosphors und des Stickstoffs konnte nicht fehlen, das Interesse der Chemiker aufs Lebhafteste in Anspruch zu nehmen.

Paul Thénard hat sich schon seit vielen Jahren nicht mehr mit dem Studium der Phosphorverbindungen beschäftigt, deren erste Kenntnifs man ihm dankt. Der unvollendete Zustand, in dem die Untersuchung geblieben war, und die reiche Ernte, welche inzwischen die angrenzenden Gebiete der Wissenschaft geliefert hatten, forderten gleichwohl fast gebieterisch eine Revision dieses Gegenstandes. Die Entdeckung des Methylamins, des Dimethylamins und des Trimethylamins und der entsprechenden Glieder der Aethyl- und Amylreihe hatten gezeigt, dafs der Wasserstoff im Ammoniak ganz oder theilweise durch binäre Molecüle, wie Methyl, Aethyl, Amyl und Phenyl, vertreten werden kann, ohne dafs die neugebildeten Verbindungen den basischen Character des ursprünglichen Systems verlören, während durch die Erzeugung des Triäthylstibins und des Triäthylarsins der Beweis geliefert worden war, dafs sich durch die Gesamtvertretung des Wasserstoffs in dem indifferenten Antimon- und Arsenwasserstoff, der chemische Character dieser Verbindungen in einer bemerkenswerthen Weise potenzirt, indem diese äthylirten Metallwasserstoffe nunmehr basische Eigenschaften zeigen, welche denen des Ammoniaks an Intensität kaum nachstehen. Es war zu erforschen, ob sich diese Verhältnisse auch bei dem Phosphor würden nachweisen lassen, der seiner chemischen Individualität nach eine Stelle zwischen dem Stickstoff und Arsen findet; ob man in dem Phosphorwasserstoff den Wasserstoff ebenfalls theilweise substituiren könne; in welcher Weise endlich das allmälige Eintreten von Alkoholradicalen die Natur der ursprünglichen Verbindung verändere. Andererseits hatte die Entdeckung der teträthylirten Ammoniumbasen ein neues Feld eröffnet, auf welchem die ent-

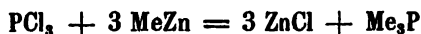
sprechenden Glieder der Antimon- und Arsenreihe schnell zu Tage gefördert worden waren. Es konnte mit Sicherheit angenommen werden, daß sich bei richtig gewählter Methode auch die analogen Abkömmlinge des Phosphorwasserstoffs würden erhalten lassen. Der Zeitpunkt für die Wiederaufnahme des Studiums der Phosphorkörper schien in der That gekommen. Wir haben uns seit einer geraumen Zeit mit diesem Gegenstande beschäftigt und wollen nun auf den folgenden Blättern die Resultate mittheilen, zu denen wir bei unseren Versuchen gelangt sind.

Wir haben uns zunächst bemüht, die dem Phosphorwasserstoff entsprechenden Basen auf einem Wege zu erhalten, welcher der von Paul Thénard befolgten Methode analog ist. Die Erfahrungen der letzten Jahre ließen es zweckmäßig erscheinen, statt des gasförmigen Chlormethyls das flüssige, leichter zu handhabende Jodmethyl, statt des Phosphorcalciums eine Verbindung von Phosphor und Natrium (durch directe Vereinigung der Elemente erhalten) anzuwenden. In der Wärme reagiren diese beiden Körper mit großer Energie auf einander; es bilden sich brennbare und detonirende Verbindungen, so daß der Versuch nicht ohne Gefahr ist und man jedenfalls befürchten muß, das Product der Operation zu verlieren. Dieses Product ist von sehr complicirter Zusammensetzung, und nur mit Mühe gelingt es, eine annähernde Trennung der einzelnen Bestandtheile zu bewerkstelligen. Wir haben uns überzeugt, daß das Product der Einwirkung des Jodmethyls auf Phosphornatrium vorzugsweise aus drei verschiedenen Substanzen besteht, nämlich einer Flüssigkeit, die wahrscheinlich Me_2P ist und dem Kakodyl entspricht, einer zweiten Flüssigkeit Me_3P , dem Trimethylstibin und dem Trimethylamin entsprechend, und endlich aus einer schön krystallisirten festen Substanz Me_4PJ , dem Analogon in der Phosphorreihe des Tetramethylammoniumjodürs.

Wir enthalten uns jeder Einzelbeschreibung der in dieser Richtung angestellten Versuche, da wir im weiteren Verlaufe unserer Arbeit diesen Weg vollkommen verlassen haben. Diese Darstellungsweise ist ganz unsicher und die Trennung der gebildeten Producte ist mit beinahe unübersteiglichen Hindernissen verbunden, der Schwierigkeit, welche die Gewinnung eines reinen, für die Reaction geeigneten Phosphornatriums bietet, nicht zu gedenken. Der Zweck unserer Versuche war eine Methode zu ermitteln, welche die fraglichen Substanzen mit Sicherheit, gefahrlos, in reichlicher Menge und in einem Zustand vollendeter Reinheit liefern würde. Es schien uns, daß die Einwirkung des Phosphorchlorürs, PCl_3 , auf das Zinkmethyl und Zinkäthyl u. s. w. zum gewünschten Ziele führen müsse. Der Versuch hat diese Voraussetzung vollkommen bestätigt.

Dr. Frankland's merkwürdige Beobachtungen über das Verhalten des Zinks gegen das Jodmethyl und Jodäthyl bei höherer Temperatur sind noch frisch im Gedächtniß der Chemiker. Neben den Kohlenwasserstoffen Methyl und Aethyl bilden sich in dieser Reaction das Zinkmethyl und Zinkäthyl, welche sich wie wahre organische Metalle verhalten und hinsichtlich der Intensität ihrer Verbindungsfähigkeiten den electropositivsten Elementen an die Seite gesetzt werden können.

Bei der Einwirkung eines Chlorids auf ein solches zusammengesetztes Metall mußte sich das Chlor auf das Zink werfen, während neben dem stabilen Zinkchlorid die Bildung einer Methyl- oder Aethylverbindung in bestimmten Proportionen höchst wahrscheinlich war. Bei der Einwirkung des Phosphorchlorürs durfte man mit Sicherheit die Erzeugung einer Methyl- oder Aethylverbindung des Phosphors erwarten, in ihrer Zusammensetzung dem Phosphorchlorür entsprechend :



Diese Erwartung hat sich denn auch wirklich bestätigt. Die Basen Me_3P und Ae_3P , welche wir Trimethylphosphin und Triäthylphosphin nennen wollen, bleiben nach vollendeter Reaction mit dem Zinkchlorid verbunden, und es bedarf nur noch einer einfachen Destillation mit einem Alkali, um sie in Freiheit zu setzen :



Man erhält sie auf diese Weise als flüchtige Oele von scharf ausgesprochenem, eigenthümlichem Geruch, welche basische Eigenschaften besitzen. Es war uns nicht schwer, auf diesem Wege die gedachten Körper in hinreichender Menge und von vollendeter Reinheit zu erhalten, um ihre Eigenschaften genauer erforschen zu können.

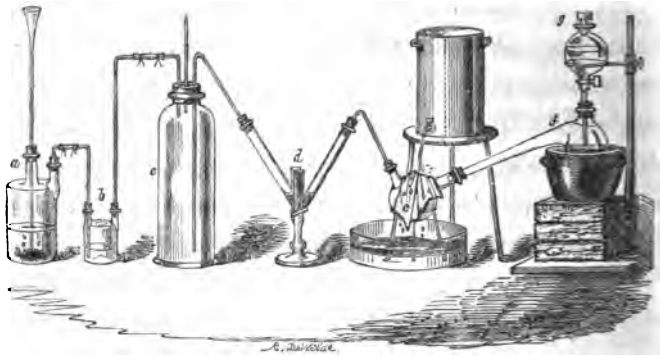
Aus dem Umriss, den wir auf den folgenden Blättern geben, erhellt, daß diese Körpergruppe die schlagendsten Analogieen mit den Ammoniakbasen darbietet. Wir werden in der That oft nur das zu wiederholen haben, was der Eine von uns bereits vor acht Jahren *) über die Ammoniakbasen veröffentlicht hat. Die Versuche, die wir mitzutheilen haben, beziehen sich vorzugsweise auf die Methyl- und Aethylverbindungen, hier und da haben wir uns des Amyls als Material bedient. Da wir mit Vorliebe in der Aethylreihe gearbeitet haben, so stellen wir die Beschreibung der Aethylverbindungen voran.

*) Beiträge zur Kenntniss der organischen Basen; von A. W. Hofmann. Diese Annalen LXXIV, 117 u. LXXVIII, 253.

Versuche in der Aethylreihe.

Einwirkung des Phosphorchlorürs auf das Zinkäthyl.

Die Reaction zwischen diesen beiden Substanzen ist äußerst heftig und veranlaßt häufig gefährliche Explosionen, wenn man nicht die gehörige Vorsicht beobachtet. Wir haben in der Regel folgendes Verfahren eingehalten. Eine tubulirte Retorte mündet in eine Vorlage, die ihrerseits mit einem weiten Glasrohre verbunden ist, welches in einem Winkel von etwa 70° gebogen sich wie eine zweite Vorlage verhält. Diese Röhre endlich, deren Knie mit einer dünnen Schichte Phosphorchlorür gesperrt ist, steht mit einem großen Gefäße in Verbindung, welches durch einen geeigneten Apparat mit trockener Kohlensäure gespeist wird. Sobald die Kohlensäure alle Luft aus dem Reservoir, aus Knierohr, Vorlage und Retorte verdrängt hat, öffnet man eine Abzugsröhre des Reservoirs, die bis jetzt mit einer Caoutchouc-Kappe verschlossen war, um der fortentwickelten Kohlensäure einen Ausweg aus dem Apparat zu gestatten. Der Tubulus der Retorte wird nunmehr mit der Kupferröhre verbunden, in welcher man das Zinkäthyl bereitet hat, und die Kupferröhre erhitzt, bis ein Drittel der Retorte mit der ätherischen Lösung von Zinkäthyl gefüllt ist. Alsdann befestigt man in denselben Tubulus einen kleinen Tropfapparat, im Wesentlichen aus einer tubulirten Glaskugel bestehend, deren Ansatzrohr durch einen Glashahn gesperrt werden kann. Die Disposition des Apparates mit seinen verschiedenen Theilen ist aus der folgenden Skizze ersichtlich.



a. Kohlensäureapparat; b. Schwefelsäure-Waschflasche; c. Kohlensäure-reservoir; d. Knieröhre, mit Phosphorchlorür gefüllt; e. Vorlage; f. Retorte, mit Zinkäthyl gefüllt; g. Tropfapparat, Phosphorchlorür enthaltend.

Der Tropfapparat ist mit Phosphorchlorür gefüllt und durch geeignete Stellung des Hahns und Oeffnen und Schliesen des Glasstöpsels läßt sich der Zufluß der Flüssigkeit nach Belieben reguliren. So langsam man aber auch die Einwirkung vor sich gehen läßt und so gut man außerdem die Retorte und Vorlage mittelst Wasser oder Eis abkühlt, so ist die Reaction doch so heftig, daß stets fast aller Aether und mit ihm eine nicht unbeträchtliche Menge von Zinkäthyl in die Vorlage übergeht. Selbst bis in die Knieröhre werden die Dämpfe bei dem häufig eintretenden stofsweisen Aufwallen fortgerissen, und man würde nicht unbeträchtlichen Verlust an Zinkäthyl erleiden, wäre diese Röhre nicht mit Phosphorchlorür gesperrt, welches jede Spur dieser Verbindung mit Begierde absorbirt. Dieses flüssige Ventil, welches während der Einwirkung in der Röhre auf- und absteigt, regulirt die Function des Apparats so vollkommen, daß man die Operation, welche bei großen Mengen Stunden in Anspruch nimmt, wenn sie einmal begonnen hat, füglich sich selbst überlassen kann. Bisweilen ist die Absorption so heftig, daß das Phosphorchlorür aus der Röhre zurück in die Vorlage gerissen wird; allein da die Röhre in das mit Kohlensäure

gefüllte Reservoir mündet, so ist selbst dann kein Verlust zu befürchten.

Die ersten Tropfen Phosphorchlorür, welche in die Zinkäthyllösung fallen, zischen wie Wasser, das mit rothglühendem Eisen in Berührung kommt. Die Reaction wird nach und nach weniger stürmisch. Sobald keine Wärmeentwicklung mehr stattfindet, ist sie beëndigt. Man hat alsdann in der Retorte, in der Vorlage, in der Knieröhre und mitunter selbst in dem Kohlensäurereservoir zwei Schichten, ein schweres, blaß strohgelt gefärbtes, dickflüssiges trübes Liquidum, auf welchem eine durchsichtige farblose bewegliche Flüssigkeit schwimmt. Erstere, eine Verbindung der Phosphorbase mit Zinkchlorid, wird nach dem Erkalten in der Regel fest, jedoch ohne entfernt krystallinische Structur zu zeigen; letztere ist ein Gemisch von Aether mit überschüssigem Phosphorchlorür. Man gießt sie nach dem Auseinandernehmen des Apparats von dem zähen Liquidum ab; sie kann bei einer neuen Bereitung der Base wieder mit Nutzen statt reinen Phosphorchlorürs verwendet werden. Um die Phosphorbase aus der Zinkverbindung abzuscheiden, bedarf es nunmehr nur noch einer Destillation mit Kali. Diese nimmt man, um eine Zerstörung des Glasgefäßes, an dem die Verbindung mit großer Hartnäckigkeit anhängt und Verlust kostbaren Materials zu vermeiden, zweckmäfsig in der Weise vor, dafs man auf den festen, in der Retorte sitzenden Harzkuchen feste Stücke von Kalihydrat wirft und alsdann durch den Tropfapparat langsam Wasser zufliefsen läfst. Die Wärmeentwicklung ist hinreichend, die allmählig freiwerdende Base mit den Wasserdämpfen überzutreiben, welche man durch einen gewöhnlichen Kühler condensirt. Die auf dem Wasser schwimmende Base wird nunmehr mit dem Scheidetrichter abgehoben, einen Tag über festem Kalihydrat stehen gelassen und alsdann im trockenen Wasserstoffstrome rectificirt.

Triäthylphosphin.

Auf diese Weise erhalten, stellt das Triäthylphosphin eine farblose durchsichtige, äußerst leicht bewegliche Flüssigkeit dar, welche das Licht stark bricht. Die Verbindung ist leichter als Wasser; ihr specifisches Gewicht wurde bei 15,5 zu 0,812 gefunden. Sie ist vollkommen unlöslich in Wasser, löslich in jedem Verhältniß in Alkohol und Aether. Der Geruch des Triäthylphosphins ist durchdringend, fast betäubend, allein nicht widerwärtig. Der unausstehliche Geruch, der das Arbeiten mit Phosphorkörpern so sehr erschwert, gehört anderen Producten an, welche besonders bei der Einwirkung von Jodäthyl auf Phosphornatrium in beträchtlicher Menge auftreten. Im verdünnten Zustand hat der Geruch des reinen Triäthylphosphins, seltsam genug, die größte Aehnlichkeit mit dem der Hyacinthe*). Längeres Arbeiten mit dieser Substanz bewirkt Kopfweh und Schlaflosigkeit.

*) Dafs sich der Geruch einer Substanz wesentlich durch Verdünnung ändern kann, ist nichts Neues. Vor einigen Jahren mit der Darstellung verschiedener Aetherarten beschäftigt, welche in der Parfümerie vielfache Anwendung gefunden haben, hatte ich häufig Gelegenheit, zu beobachten, wie das gewünschte Aroma, das der reinen Substanz fast völlig fehlte, alsbald durch Verdünnung mit Weingeist zum Vorschein kam. — Der Hyacinthengeruch der verdünnten Phosphorbase ist so auffallend, dafs ich eines Morgens in meinem Laboratorium einen ungeheueren Korb mit Hyacinthenblüthen vorfand — das Geschenk einer mir befreundeten Dame, welche, meinen Arbeiten ein freundliches Interesse schenkend, zu der Ueberzeugung gekommen war, dafs die Hyacinthe Triäthylphosphin enthalten müsse. Im Interesse der Wissenschaft war der ganze Flor des Gartens unbarmherzig gefallen. — Des Spafses halber liefs ich die Blumen destilliren, und ich bedauere nur, dafs sich die Vermuthung der gütigen Geberin, die mir eine so hübsche Entdeckung zuwenden wollte, nicht bestätigt hat. Die Hyacinthen enthalten kein Triäthylphosphin.

Der Siedepunkt des Triäthylphosphins ist $127^{\circ},5$ bei einem Barometerstand von $0^m,744$. Der Versuch wurde mit einer Unze reiner Substanz angestellt. Die Destillation der Phosphorbase muß in einem Strom trockenen Wasserstoffs vorgenommen werden, da sie, besonders bei höherer Temperatur, mit großer Begierde Sauerstoff anzieht. Man kann die Flüssigkeit nicht aus einem Gefäß ins andere gießen, ohne daß sie sich sehr deutlich erwärmt. Das hierbei gebildete Oxydationsproduct giebt sich deutlich im letzten Stadium der Destillation zu erkennen; wenn der größere Theil der Base übergegangen ist, beginnt die Quecksilbersäule im Thermometer plötzlich zu steigen, und noch ehe die Temperatur wieder stationär geworden ist, hat sich der Hals der Retorte und das Kühlrohr mit einem Netze glänzender Krystalle überzogen, welche selbst bis in die Vorlage gerissen werden. Diese Krystalle sind permanent, so lange man sie vor der Einwirkung der feuchten Luft bewahrt; beim Auseinandernehmen des Apparats versucht man vergeblich, sie zu sammeln; die geringste Menge Feuchtigkeit verflüssigt diesen Körper, auf den wir zurückkommen werden, zu einem im Wasser löslichen schweren Liquidum. Aus dieser Bemerkung erhellt, daß das Triäthylphosphin fast immer mit einer kleinen Menge der gedachten Substanz verunreinigt ist, die sich unvermeidlich bildet, wenn man den Stöpsel einer Flasche selbst nur momentan öffnet. Wird die Phosphorbase mit Sauerstoff in Berührung gebracht, so bilden sich alsbald weiße Dämpfe, die Flüssigkeit erhitzt sich nicht selten bis zur Entzündung und der Körper verbrennt dann unter Bildung weißer Phosphorsäure-Wolken. Steckt man einen mit Triäthylphosphin getränkten Papierstreifen in eine mit Sauerstoff gefüllte Röhre und senkt dieselbe in warmes Wasser, so bildet der Dampf des Phosphorkörpers mit dem Sauerstoff ein explosives Gemenge, welches nach einigen Augenblicken mit großer Heftigkeit

detonirt. In einen mit Chlorgas gefüllten Ballon gegossen, entzündet sich jeder Tropfen, unter Ausscheidung von Kohle und Entwicklung von Phosphorchlorid und Chlorwasserstoffsäure. Mit Brom und Jod vereinigt sich das Triäthylphosphin unter beträchtlicher Wärmeentwicklung, die sich gleichfalls bis zur Entzündung steigern kann; mäßigt man die Einwirkung, so entstehen hierbei krystallinische Verbindungen. In Cyangas erstarrt die Base zu braunem zähem Harze. Wirft man ein Stück Schwefel in einer Proberöhre auf Triäthylphosphin, so schmilzt die Wärmeentwicklung den Schwefel, der in Kugelform auf der Flüssigkeit tanzt, wie Natrium auf Wasser, und endlich völlig verschwindet. Die klare Flüssigkeit erstarrt beim Erkalten zu prachtvoller Krystallmasse. Der Versuch erheischt einige Vorsicht, indem der in der Reaction aufsteigende Dampf des Phosphorkörpers gewöhnlich mit der Luft des Gefäßes explodirt. Selen bewirkt ähnliche Erscheinungen, nur minder kräftig.

Das Triäthylphosphin, obwohl seinen Verbindungsverhältnissen nach eine wohl characterisirte Base, besitzt keine alkalische Reaction; frisch bereitet ist es ohne alle Wirkung auf Pflanzenfarben, aber kaum der Luft ausgesetzt, zeigt es eine zunehmende saure Reaction, welche dem bereits erwähnten Oxydationsproducte eigen ist. Mit den Säuren verbindet es sich langsam, aber unter beträchtlicher Wärmeentwicklung, welche sich bei Anwendung concentrirter Säuren bis zur Entzündung steigern kann. Die meisten der gebildeten Verbindungen krystallisiren, sind aber außerordentlich löslich und zerfließlich.

Die Zusammensetzung des Triäthylphosphins war durch die Bildungsweise und zahlreiche Analogieen theoretisch gegeben. Wir haben dieselbe nichts desto weniger experimentell bestätigt.

0,369 Grm. frisch bereiteten Triäthylphosphins, mit chromsaurem Blei verbrannt, gaben 0,8106 Grm. Kohlensäure und 0,4212 Grm. Wasser.

Der Formel $C_{12}H_{18}P = Ae_3P$ entsprechen folgende Werthe:

	Theorie		Versuch
12 Aeq. Kohle	72	61,01	60,00
15 „ Wasserstoff . .	15	12,71	12,68
1 „ Phosphor	31	26,28	—
1 Aeq. Triäthylphosphin	118	100,00.	

Die Verbrennung zeigt, wie man sieht, einen kleinen Verlust an Kohle; wenn man aber bedenkt, mit wie großer Begier die Phosphorbase Sauerstoff anzieht, und daß die verschiedenen Manipulationen in atmosphärischer Luft vorgenommen wurden, so kann dies nicht auffallen. Es wäre Zeitverschwendung gewesen, den Versuch zu wiederholen, zumal wir in dem Folgenden eine sehr große Anzahl analytischer Bestimmungen zu erwähnen haben, welche, obwohl anderen Substanzen geltend, nichts destoweniger einen nicht minder sicheren Rückschluß auf die Zusammensetzung des Triäthylphosphins gestatten.

Die Phosphorbase bildet krystallisirbare Verbindungen mit den Wasserstoffsäuren des Chlors, Broms, Jods, mit Schwefelsäure und Salpetersäure; allein alle diese Salze, welche man durch Eintrocknen im Exsiccator erhält, eignen sich nur wenig zur Analyse.

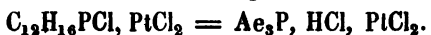
Dagegen liefert die Chlorwasserstoffsäurelösung ein krystallinisches, in kaltem Wasser schwer, in Alkohol und Aether unlösliches Platinsalz, welches seiner leichten Zersetzbarkeit wegen im Exsiccator getrocknet werden muß. Im Wasserbade schmilzt es unter Zersetzung.

Die Platinbestimmung in Phosphorverbindungen bietet Schwierigkeiten. Man kann das Platin in diesen Körpern nicht auf die gewöhnliche Weise durch einfaches Glühen be-

stimmen. Mit den Phosphordämpfen verflüchtigt sich stets eine beträchtliche Menge Platin, so langsam und sorgfältig man auch erhitzen mag. Wir fanden dies leider erst, nachdem uns eine grössere Anzahl schlechter Analysen in der Irre umhergeführt hatte. Durch Glühen mit einem grossen Ueberschuss von kohlenurem Natrium im Porcellantiegel, den man langsam bei steigendem Feuer auf einem Sandbade erhitzt, gelingt die Bestimmung ohne Schwierigkeit. Man muss indess, nach der Entfernung des in Wasser Löslichen, den stets mit Kieselsäure verunreinigten Platinrückstand in Königswasser lösen, zur Trockene verdampfen und wieder in Säure lösen. Erst durch Abdampfen dieser Lösung erhält man ein genaues Resultat. Diese Methode ist etwas zeitraubend, man wird aber einigermaßen durch die gleichzeitige Chlorbestimmung entschädigt.

Die Analyse des Triäthylphosphin-Platinchlorids ergab Folgendes :

0,2795 Grm. Platinsalz gaben 0,3725 Grm. Chlorsilber und 0,0855 Grm. Platin, entsprechend der Formel



	Theorie		Versuch
12 Aeq. Kohle	72	22,21	—
16 „ Wasserstoff	16	4,94	—
1 „ Phosphor	31	9,56	—
3 „ Chlor	106,5	32,85	32,96
1 „ Platin	98,7	30,44	30,59
1 Aeq. Platinsalz	324,2	100,00.	

Die vorstehenden Versuche fixiren hinreichend die Zusammensetzung des Triäthylphosphins. Dieser Körper ist in der That Triäthylamin, in welchem der Stickstoff durch eine äquivalente Menge Phosphor vertreten ist. Die vollkommene Analogie mit dem Triäthylamin zeigt sich auch in dem Verhalten der Phosphorbase mit den Jodüren des Aethyls, des

Methyls und Amyls. Das Triäthylphosphin verbindet sich mit diesen Substanzen zu wohlkrystallisirten, scharfgezeichneten Salzen, welche sich als Jodammonium betrachten lassen, in dem der Stickstoff durch Phosphor, der Wasserstoff durch Alkoholradicale vertreten ist.

Phosphäthyljodür. — Vermischt man Triäthylphosphin mit Jodäthyl, so tritt nach einigen Augenblicken eine heftige Reaction ein, die Flüssigkeit zeigt ein explosionsartiges Aufwallen und erstarrt beim Erkalten alsbald zu weißer Krystallmasse. Wendet man statt der reinen Base eine ätherische Lösung an, so bilden sich dieselben Krystalle, nur langsam. Die neue Verbindung ist äußerst löslich in Wasser, weniger löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Die wässrige Lösung krystallisirt auf Zusatz von Kalilauge, in der die Verbindung, wie die Jodüre des Tetramethyl- und Teträthylammoniums, nur wenig löslich ist. Aus der alkoholischen Lösung fällt das Salz auf Zusatz von Aether als weißes Krystallpulver nieder. Versetzt man eine kalte alkoholische Lösung so lange mit Aether, als sich der gebildete Niederschlag beim Kochen noch wieder auflöst, so scheiden sich beim Erkalten gut ausgebildete Krystalle aus.

Bildungsweise und Analyse lassen über die Natur dieser Verbindung keinen Zweifel. Sie enthält die Elemente von 1 Aeq. Triäthylphosphin und 1 Aeq. Jodäthyl :

	$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{P}$	+	$\text{C}_4\text{H}_5\text{J}$	=	$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{PJ}$	
	Triäthylphosphin		Jodäthyl		Neue Verbindung.	
I.	0,743	Grm.	Jodverbindung gaben	0,630	Grm.	Jodsilber,
II.	0,648	"	"	0,555	"	"
III.	0,412	"	"	0,3555	"	"
			I.	II.	III.	Mittel.
	Jodprocente		45,82	46,30	46,62	46,25.

Die Formel $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{PJ} = \text{Ae}_4\text{PJ}$ verlangt :

	Theorie		Versuch
1 Aeq. Phosphorkörper	147	53,65	—
1 „ Jod	127	46,35	46,25
1 Aeq. Jodür . . .	274	100,00.	

So wenig Zweifel man über die Constitution dieser Verbindung hegen kann, so ist man doch in Verlegenheit über eine geeignete Nomenclatur. Von den Bezeichnungen Phosphoteträthylammonium, Phosphoteträthylum und Phosphäthylum, welche nahe liegen, wählen wir die letzte, der Kürze halber. Die Jodverbindung ist also Phosphäthylumjodür.

Phosphäthylumoxydhydrat. — Die Entjodung der vorhergehenden Verbindung bietet keine Schwierigkeit. Silberoxyd entfernt das Jod schon bei gewöhnlicher Temperatur vollständig. Man erhält eine stark alkalische Flüssigkeit, welche eine kleine Menge Silber in Lösung hält. Diese Flüssigkeit ist geruchlos und hat einen bitteren, an Phosphor erinnernden Geschmack. Ueber Schwefelsäure trocknet sie zu einer krystallinischen, äußerst zerfließlichen Masse ein. Hierbei scheidet sich gewöhnlich das gelöste Silber als schwarzes Pulver oder als glänzender Metallspiegel aus. Durch Auflösen in Wasser erhält man alsdann eine farblose silberfreie Lösung, die aber gewöhnlich etwas Kohlensäure enthält. Die Begierde, mit der Phosphäthylumoxyd Kohlensäure und Wasser anzieht, hat uns verhindert, den Körper selbst zu analysiren; allein die Bildungsweise, die Zusammensetzung des Jodürs und die weiter unten mitzutheilende Untersuchung einer Platin- und Goldverbindung leisten hinreichende Bürgschaft für die Formel $C_{16}H_{21}PO_2 = Ae_4PO, HO$.

In seinem Verhalten gegen andere Körper gleicht das Phosphäthylumoxyd dem Oxyd des Teträthylammoniums, und verweisen wir zu dem Ende auf die ausführlichen Mittheilungen, welche der Eine von uns über diesen Gegenstand

gemacht hat*). Die Lösung zeigt in der That sämtliche Reactionen der Kalilauge, nur lösen sich die Niederschläge, wie Zinkoxydhydrat und Thonerde, nicht mit derselben Leichtigkeit. Die Einwirkung der Wärme veranlaßt eine eigenthümliche Umbildung, auf welche wir sogleich zurückkommen werden.

Mit Chlorwasserstoffsäure, mit Schwefelsäure, mit Salpetersäure bildet das Phosphäthylum krystallisirbare Salze; allein alle diese Verbindungen zeigen dieselbe Zerfließlichkeit, wie das Oxyd. Auch in Alkohol sind sie äußerst löslich, in Aether dagegen fast durchgehends unlöslich. Dagegen liefert die chlorwasserstoffsäure Lösung mit Platinchlorid und Goldchlorid schwer lösliche Niederschläge, welche sich trefflich zur Analyse eignen.

Phosphäthylum-Platinchlorid. — Dieses Salz fällt auf Zusatz von Platinchlorid zu mäfsig verdünnter Lösung der Chlorverbindung als blafs orangegelber Niederschlag, welcher schwer, aber ohne Zersetzung in kochendem Wasser löslich, unlöslich in Alkohol und Aether ist. Das Salz verändert sich nicht bei 100°.

- I. 0,1108 Grm. Platinsalz, mit kohlen-saurem Natrium gegläht, gaben 0,135 Grm. Chlorsilber und 0,0305 Grm. Platin.
- II. 0,5510 Grm. Platinsalz, auf dieselbe Weise behandelt, gaben 0,6710 Grm. Chlorsilber.
- III. 0,5535 Grm. Platinsalz gaben 0,1547 Grm. Platin.
- IV. 0,3180 Grm. Platinsalz gaben 0,089 Grm. Platin.

*) Diese Annalen LXXVIII, 264.

Der Formel $C_{16}H_{20}P\text{Cl}$, $P\text{tCl}_2 = \text{Ae}_4\text{P}\text{Cl}$, $P\text{tCl}_2$ entsprechen

	Theorie		Versuch			
			I.	II.	III.	IV.
1 Aeq. Phosphäthylum	147	41,75	—	—	—	—
3 „ Chlor . . .	106,5	30,23	30,14	30,12	—	—
1 „ Platin . . .	98,7	28,02	27,53	—	27,95	27,98
1 Aeq. Platinsalz . .	352,2	100,00.				

Phosphäthylum-Goldchlorid. — Krystallinischer Niederschlag, beim Vermischen der beiden Lösungen niederfallend. Aus siedendem Wasser schießt die Verbindung in schönen goldglänzenden Nadeln an.

0,317 Grm. Goldsalz, bei 100° getrocknet, lieferten beim Glühen 0,1275 Grm. Gold.

Diese Bestimmung führt zu der Formel $C_{16}H_{20}P\text{Cl}$, $\text{AuCl}_3 = \text{Ae}_4\text{P}\text{Cl}$, AuCl_3 , wie folgende Vergleichung zeigt.

	Theorie		Versuch
1 Aeq. Phosphäthylum	147	30,25	—
4 „ Chlor	142	29,22	—
1 „ Gold	197	40,53	40,22
1 „ Goldsalz	486	100,00.	

Einwirkung der Wärme auf das Phosphäthylumoxyd. Triäthylphosphinoxyd. — Die Spaltung, welche das Teträthylammoniumoxyd unter dem Einflusse der Wärme erleidet, ist bekannt; unter Entwicklung ölbildenden Gases und Wassers verwandelt sich dieser Körper in Triäthylamin



Wir erwarteten zuversichtlich eine analoge Umbildung des Phosphäthylumoxyds; allein der Versuch hat gezeigt, daß dieser Körper eine andere Zersetzung erleidet.

Unterwirft man frisch bereitetes Phosphäthylumoxyd der Destillation, so geht im Anfang nur Wasser über; wenn die Lösung eine gewisse Concentration erreicht hat, so entweicht plötzlich unter Aufschäumen ein brennbares, permanentes

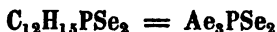
Gas, welches über Wasser aufgefangen werden kann. Dieses Gas enthält Kohle und Wasserstoff, keinen Phosphor. Es kann mit Bromwasser zusammengebracht werden, ohne die geringste Absorption zu erleiden. Dieser Versuch zeigt, daß das Gas kein Aethylen enthält; mit fast gleicher Sicherheit läßt sich daraus die Abwesenheit sämmtlicher Kohlenwasserstoffe C_nH_n erschließen. Die Gasentwicklung hört auf, lange ehe der ganze Inhalt der Retorte überdestillirt ist. Man beobachtet im Gegentheil, daß die Destillation nach der Gasentwicklung beinahe gänzlich nachläßt, und erst wieder anfängt, wenn die Temperatur über 200° gestiegen ist. Nun beginnt bei langsam zunehmender Hitze ein dickflüssiges, beinahe geruchloses Liquidum überzugehen. Bei etwa 240° zeigt sich ein constanter Siedepunkt, und was nunmehr destillirt, erstarrt in der Regel im Hals der Retorte zu strahlig-krySTALLINISCHER Masse. Schmilzt man diese Masse mittelst einer Lampe, so daß sie in die Vorlage fließt, so erstarrt sie oft schon nach einigen Augenblicken wieder krySTALLINISCH; oft aber ist sie selbst nach längerer Zeit nicht wieder fest geworden. Diese Substanz ist ganz außerordentlich zerfließlich; ein KrySTALL, nur Minuten lang der Luft ausgesetzt, verflüssigt sich vollständig. In Wasser löst sich dieser Körper in jedem Verhältniß, ebenso in Alkohol, weniger leicht in Aether. Die wässerige Lösung wird durch Kalilauge gefällt; die gelöste Substanz wird in diesem Falle in farblosen Oeltropfen ausgeschieden, welche selbst bei starker Concentration nicht fest werden und sich auf Zusatz einer verhältnißmäßigen kleinen Menge von Wasser leicht und schnell wieder lösen. In Säuren löst sich dieses Oel ebenfalls mit Leichtigkeit.

Man ersieht auf den ersten Blick, daß der in Frage stehende Körper mit dem durch die Einwirkung der Luft auf Triäthylphosphin entstehenden Product identisch ist. Eine genaue Vergleichung der Eigenschaften beider Verbindungen

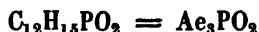
stellt diese Identität außer Zweifel. Man erkennt überdies leicht, daß die Substanz ein Oxydationsproduct ist. Kocht man Triäthylphosphin mit mäfsig concentrirter Salpetersäure und versetzt die stark eingedampfte Lösung mit Kali, so scheiden sich augenblicklich die charakteristischen, auf Zusatz von Wasser wieder verschwindenden Oeltropfen aus. Quecksilberoxyd wirkt bei gewöhnlicher Temperatur auf das Triäthylphosphin nicht ein; erhitzt man aber das Gemenge, so beobachtet man eine beträchtliche Wärmeentwicklung, während sich Quecksilber ausscheidet. Das gebildete Product hat alle die mehrfach beschriebenen Eigenschaften und legt sich nicht selten krystallinisch an den oberen Theil der Röhre. Mit Silberoxyd zeigen sich ganz ähnliche Erscheinungen. Mit Natrium erwärmt entwickelt das Oxydationsproduct augenblicklich wieder Triäthylphosphin.

Es ist schwer, den in Frage stehenden Körper in einem für die Analyse geeigneten Zustand zu erhalten. Kalihydrat zersetzt es nicht; destillirt man aber beide Substanzen, so geht die Verbindung nichtsdestoweniger wasserhaltig über, indem das Kalihydrat bei der Destillationstemperatur etwas Wasser verliert. Trennt man die Substanz vor der Destillation von dem Kalihydrat, so hat sie während des Manipulirens so viel Wasser angezogen, daß sie auch jetzt bei der Destillation nur unvollkommen krystallinisch erhalten wird. Bei der Destillation mit wasserfreier Phosphorsäure geht die Verbindung krystallinisch über; leider zerlegt sich aber in diesem Fall ein Theil unter Ausscheidung von Phosphor, welcher das Destillat verunreinigt. Es ist uns endlich nicht gelungen, den Körper in krystallinische Verbindungen überzuführen. Platinchlorid, salpetersaures Silber wurden vergeblich versucht. Man sieht, daß der Reindarstellung dieser Substanz ungewöhnliche Schwierigkeiten entgegen stehen. Diese Schwierigkeiten lassen sich ohne Zwei-

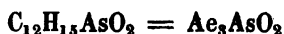
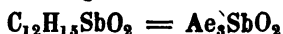
fel besiegen, allein wir glauben in dem weiter unten mitzu-
theilenden Verhalten des Triäthylphosphins gegen den Schwefel
und das Selen Anhaltspunkte gefunden zu haben, welche
einen sichern Rückschluss auf die Zusammensetzung des durch
Oxydationsprocesse aus der Phosphorbase gebildeten Products
erlauben. Die Analyse einer scharf gezeichneten Schwefel-
und Selenverbindung von der Zusammensetzung :



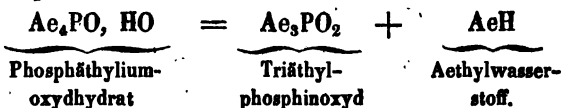
beweist hinlänglich, dass die in Frage stehende Verbindung das
entsprechende Oxyd, d. h. eine Verbindung von Triäthyl-
phosphin mit 2 Aeq. Sauerstoff ist :



ein Schluss, der überdies in der Existenz ähnlicher und ähn-
lich gebildeter Verbindungen in der Antimon- und Arsenreihe

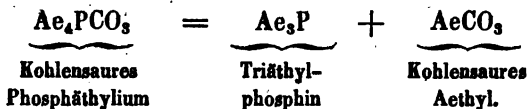


eine weitere Stütze findet. Die Bildung eines solchen Oxyds
aus dem Phosphäthylumoxyd erklärt sich ohne Schwierigkeit,
wenn man den sich entwickelnden Kohlenwasserstoff für
Aethylhydrür AeH gelten lässt, wofür alle Eigenschaften des-
selben sprechen.



Wir hätten gerne diese Gleichung durch eine Analyse
weiter begründet, allein nach mehrfachen Versuchen, den
Körper in hinreichender Menge rein zu erhalten, mussten
wir von diesem Vorsatze abstehen. Schon die Darstellung
größerer Mengen von Phosphäthylumoxydhydrat ist mühsam,
langwierig und kostspielig; allein es gesellt sich so vielen
Schwierigkeiten noch ein weiteres Hindernis hinzu, welches
uns auf den ersten Blick ganz räthselhaft erschien. Unter

gewissen Bedingungen liefert die Destillation des Phosphäthylumoxyds entweder kein, oder nur Spuren eines brennbaren Gases; ebenso findet die Bildung des krystallisirten Körpers entweder gar nicht, oder nur sehr unvollkommen statt. Wir haben uns überzeugt, dafs diefs immer der Fall ist, wenn die alkalische Lösung durch Aussetzen an der Luft eine beträchtliche Menge Kohlensäure angezogen hat. Statt des Aethylwasserstoffs und des Triäthylphosphinoxyds erhält man unter diesen Umständen die Phosphorbase, gemischt mit einem anderen, nicht phosphorhaltigen, flüssigen Product. Durch Lösen in Aether und Zusatz von Schwefel, welcher die Phosphorbase fixirt, läßt sich leicht eine Trennung bewerkstelligen. Nach dem Verdampfen des Aethers wird eine auf Wasser schwimmende, aromatische, brennbare Flüssigkeit erhalten. Wir hatten nicht mehr als ein Paar Tropfen dieses Oeles zu unserer Verfügung, so dafs jeder Gedanke an eine Analyse ausgeschlossen war; allein wir glauben uns nicht zu täuschen, wenn wir sie für Kohlensäureäther ansehen.



Triäthylphosphin-Chlorid, -Bromid und -Jodid. — Das Triäthylphosphinoxyd verwandelt sich durch Behandlung mit Chlor-, Brom- oder Jodwasserstoffsäure in die entsprechende Chlor-, Brom- und Jodverbindung, welche in ihren Eigenschaften dem Oxyde gleicht. Es sind diefs Flüssigkeiten, die im Exsiccator allmählig erstarren. Bei 100° schmelzen die Krystalle und fangen an sich zu verflüchtigen, obwohl der Siedepunkt sehr hoch liegt. Die Verbindungen des Triäthylphosphins mit Chlor, Brom und Jod lassen sich auch direct durch die Einwirkung der freien Elemente in wässriger oder alkoholischer Lösung auf die Phosphorbase

darstellen. Auf beiden Wegen erhält man nur schwierig ein reines Product.

Diese Verbindungen, sowie die Salze des Triäthylphosphinoxyds mit Schwefelsäure und Salpetersäure, welche im Exsiccator zu halb gummigem, halb krystallinischem Rückstand eintrocknen, haben unsere Aufmerksamkeit nur wenig in Anspruch genommen, da uns die Bildung eines schönen Schwefel- und Selenkörpers hinreichenden Aufschluss über die Verbindungsverhältnisse dieser Körperklasse im Allgemeinen gewährt haben.

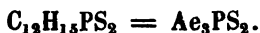
Triäthylphosphinsulfid. — Die bemerkenswerthen Erscheinungen, unter denen sich die Phosphorbase mit Schwefel vereinigt, sind bereits im Vorhergehenden erwähnt worden. Man erhält die Verbindung gleichfalls, wenn man das Triäthylphosphin mit Zinnober destillirt, der hierbei zu Quecksilbersulfür und selbst zu Metall reducirt wird. Durch Behandeln des Oxyds mittelst Schwefelwasserstoffs oder Schwefelammoniums wird die Verbindung nicht erhalten.

Der beste Weg, diesen schönen Körper darzustellen, ist dieser. In eine verdünnte Lösung von Triäthylphosphin in Aether trägt man allmählig Schwefelblumen ein. Bei jedem Zusatz wallt die Flüssigkeit auf und der Schwefel verschwindet vollkommen. Sobald ungelöst bleibender Schwefel die Vollendung der Reaction andeutet, verdampft man den Aether und behandelt das zurückbleibende Gemenge von Triäthylphosphinsulfid und Schwefel mit siedendem Wasser. Beim Erkalten scheidet sich die Verbindung in blendend weissen Krystallen von vollkommener Reinheit ab. Die Schwefelverbindung ist einer der schönsten Körper, mit denen wir im Laufe unserer Untersuchungen bekannt geworden sind. Seine Krystallisationsfähigkeit ist so groß, dass man beim langsamen Erkalten in einer Probirrhöhre nicht selten Krystalle von 5 bis 6 Zoll Länge erhält, die als Aggregat dünner ver-

tical stehender Nadeln die ganze Flüssigkeitssäule durchziehen. Der Unterschied der Löslichkeit der Schwefelverbindung in kaltem und siedendem Wasser ist sehr groß, so daß bei gewöhnlicher Temperatur nur eine geringe Quantität in Lösung bleibt. Versetzt man die kalte Lösung mit einem Alkali, so trübt sie sich und scheidet nach einigen Augenblicken kleine Krystalle aus. Die Schwefelverbindung gleicht also in dieser Beziehung dem Oxyd, das in alkalischem Wasser ebenfalls weniger löslich ist, als in reinem. Am auffallendsten ist diese Erscheinung, wenn man zu der siedend gesättigten wässerigen Lösung Kalilauge setzt; augenblicklich scheidet sich der Schwefelkörper in klaren Oeltropfen aus, welche bei sinkender Temperatur schnell zu sphärisch gruppirten Krystallen erstarren. Noch leichter als in Wasser löst sich die Verbindung in Alkohol und Aether; auch aus diesen Lösungen krystallisirt sie, ob wohl weniger schön als aus Wasser. Fast unbegrenzt ist ihre Löslichkeit in Schwefelkohlenstoff; aus dieser Lösung krystallisirt sie beim Verdampfen, aber unvollkommen. Der Schmelzpunkt des Triäthylphosphinsulfids liegt bei 94° ; es erstarrt bei 88° ; über den Siedepunkt des Wassers hinaus erhitzt, verflüchtigt sich die Verbindung rasch, unter Ausstofsung weißer Dämpfe und Verbreitung eines eigenthümlichen unangenehmen schwefelartigen Geruchs, welcher bei gewöhnlicher Temperatur nur wenig bemerkbar ist. Mit einer zur Lösung unzureichenden Menge Wassers zum Sieden erhitzt, steigt die Schwefelverbindung als klares Oel auf die Oberfläche der Flüssigkeit und verflüchtigt sich reichlich mit den entweichenden Wasserdämpfen.

Die Lösung des Triäthylphosphinsulfids hat keine Reaction auf Pflanzenfarben; doch scheint die Verbindung schwach basische Eigenschaften zu haben; sie löst sich leichter in Chlorwasserstoffsäure, besonders in concentrirter, als in

Wasser und die Lösung giebt mit Platinchlorid versetzt einen gelben Niederschlag, der indessen schnell harzartig zusammenklebt und Zeichen von Zersetzung, Bildung von Schwefelplatin u. s. w. kund giebt, so daß er sich zur Analyse nicht eignet. Auch in verdünnter Schwefelsäure und in Salpetersäure löst sich die Verbindung; concentrirte zerstört den Körper, rauchende unter Verpuffung. In wässriger Lösung wird die Schwefelverbindung weder von essigsaurem Blei noch von salpetersaurem Silber angegriffen; auch Quecksilberoxyd ist ohne alle Wirkung, selbst beim Sieden, dagegen erleidet sie in alkoholischer Lösung augenblickliche Zersetzung, unter Ausscheidung von Schwefelblei, Schwefelsilber und Schwefelquecksilber. Die von dem Niederschlag abfiltrirte und von überschüssigem Metall geeignet befreite Lösung enthält nunmehr das Triäthylphosphinoxid entweder frei, als Acetat oder Nitrat, woraus es durch Zusatz eines Alkalis in Gestalt von Oeltropfen gefällt wird. Natrium scheidet aus der Verbindung unter Bildung von Schwefelnatrium die Phosphorbase aus. Das Triäthylphosphinsulfid hat die Zusammensetzung:



- I. 0,1355 Grm. Substanz, mit einer Mischung von Kochsalz und chloresurem Kalium in einer Glasröhre verbrannt, gaben 0,219 Grm. schwefelsaures Baryum.
- II. 0,4007 Grm. Substanz gaben 0,623 Grm. schwefelsaures Baryum.

	Theorie		Versuch		
			I.	II.	Mittel
1 Aeq. Triäthylphosphin	118	78,67	—	—	—
2 „ Schwefel . . .	32	21,33	22,14	21,35	21,74
1 Aeq. Triäthylphosphinsulfid	150	100,00.			

Die Bildung dieser Schwefelverbindung geht so leicht von Statten und ihre Eigenschaften sind so characteristisch,

dafs wir Schwefelblumen nicht selten als Reagens auf die Phosphorbase benutzt haben.

Triäthylphosphinselenid. — Bei der Einwirkung des Selens auf das Triäthylphosphin wiederholen sich sämmtliche Erscheinungen, welche man bei dem Schwefel beobachtet. Nur ist die Reaction, wie sich dies erwarten läfst, minder kräftig.

Die Selenverbindung krystallisirt aus Wasser mit derselben Leichtigkeit, wie die Schwefelverbindung, allein die Lösung erleidet leicht an der Luft eine partielle Zersetzung. Selbst die trockenen Krystalle röthen sich. Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 112° ; sie verflüchtigt sich leicht, scheint aber auch hierbei theilweise zersetzt zu werden. Der Selenkörper enthält $C_{12}H_{18}PS_2 = Ae_3PS_2$. Bei der Analyse benutzten wir die grofse Leichtigkeit, mit welcher die Selenverbindung in alkoholischer Lösung von salpetersaurem Silber zerlegt wird.

0,378 Grm. Substanz gaben 0,557 Grm. Selensilber.

	Theorie		Versuch
1 Aeq. Triäthylphosphin . . .	118	59,9	—
2 „ Selen	79	40,1	39,45
<hr/>	<hr/>	<hr/>	
1 Aeq. Triäthylphosphinselenid	197	100,0.	

Noch haben wir zur vollständigeren Entwicklung der Geschichte der Phosphorbasen die Körper untersucht, welche sich durch die Einwirkung des Jodmethyls und des Jodamyls auf das Triäthylphosphin bilden; allein da sich die Producte dieser Reactionen in jeder Beziehung wie die reinen Aethylverbindungen verhalten, so haben wir kaum mehr als die analytischen Resultate anzuführen.

Phosphomethyltriäthylselenjodür. — Bei der Einwirkung des Jodmethyls auf das Triäthylphosphin wiederholen sich

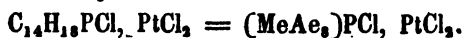
alle Erscheinungen, die wir bei dem entsprechenden Versuche mit Jodäthyl berichtet haben. Die Einwirkung ist nur noch rascher und kräftiger, so dass man eine explosionsartige Reaction zu befürchten hat, wenn man keinen Aether zusetzt.

Die gebildeten Krystalle enthalten $C_{14}H_{18}PJ=(MeAe_3)PJ$.

0,544 Grm. Salz, bei 100° getrocknet, gaben 0,491 Grm. Jodsilber.

	Theorie		Versuch
1 Aeq. Phosphomethyltriäthylum . . .	133	51,15	—
1 „ Jod	127	48,85	48,77
1 Aeq. Phosphomethyltriäthylumjodür	260	100,00.	

Wenn man die Lösung dieser Verbindung, welche in jeder Beziehung dem reinen Aethylkörper gleicht, mit Silberoxyd entjodet und die so erhaltene stark alkalische Lösung von Phosphomethyltriäthylumoxyd mit Chlorwasserstoffsäure versetzt und mit Platinchlorid fällt, so erhält man ein Platinsalz, welches in schönen Octaëdern krystallisirt, an denen die Würfelflächen besonders stark hervortreten. Das Salz ist in Alkohol und Aether unlöslich, löst sich aber aus siedendem Wasser umkrystallisiren. Es enthält :

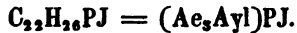


0,4297 Grm. Platinsalz, mit kohlensaurem Natrium erhitzt, lieferten 0,551 Grm. Chlorsilber und 0,127 Grm. Platin.

	Theorie		Versuch
1 Aeq. Phosphomethyltriäthylum	133	39,20	—
3 „ Chlor	106,5	31,49	31,72
1 „ Platin	98,7	29,31	29,55
1 Aeq. Platinsalz	338,2	100,00.	

Phosphamyltriäthylumjodür. — Das Jodamyl wirkt nur langsam auf die Phosphorbase. Aus einer Mischung der beiden Körper in Aether setzen sich nach einigen Tagen schöne

Krystalle ab, die man durch Auflösen in Alkohol und Füllen mit Aether reinigen kann. Sie enthalten :



0,577 Grm. Salz gaben 0,432 Grm. Jodsilber.

	Theorie		Versuch
1 Aeq. Phosphamyltriäthylum	189	59,80	—
1 „ Jod	127	40,20	40,45
1 Aeq. Jodür	316	100,00.	

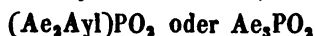
Behandlung dieser Verbindung mit Silberoxyd liefert das freie Phosphamyltriäthylumoxyd mit allen Eigenschaften, welche der Klasse angehören. Aus dem entsprechenden Chlorür fällt Platinchlorid eine in Prismen mit gerader Endfläche schön krystallisirte Verbindung, welche in Wasser ziemlich löslich, weniger löslich in Alkohol und unlöslich in Aether ist. Ihre Formel ist $C_{22}H_{26}PCl, PtCl_2 = (Ae_3Ayl)PCl, PtCl_2$.

0,3494 Grm. Platinsalz gaben 0,3873 Grm. Chlorsilber und 0,0880 Grm. Platin.

	Theorie		Versuch
1 Aeq. Phosphamyltriäthylum	189	47,94	—
3 „ Chlor	106,5	27,02	27,42
1 „ Platin	98,7	25,04	25,18
1 Aeq. Platinsalz	394,2	100,00.	

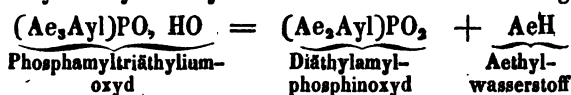
Einwirkung der Wärme auf das Phosphamyltriäthylumoxyd.

Erhitzt man dieses Oxyd, so entwickelt sich eine kleine Menge brennbaren Gases und gleichzeitig bildet sich eine bei etwa 280° siedende Flüssigkeit, welche offenbar dem Triäthylphosphinoxyd entspricht. Allein es lassen sich hier zwei Fälle denken; je nachdem man annimmt, daß bei dieser Zersetzung Aethyl oder Amyl eliminirt wird, muß diese Flüssigkeit



enthalten. Der höhere Siedepunkt der Verbindung und das Verhalten der correspondirenden Stickstoffbase, des Amyl-

teträthylammoniumoxyds, welches bei der Destillation in Diäthylamylamin und ölbildendes Gas zerfällt, sprechen zu Gunsten der ersten Ansicht. Hiernach schied sich auch in diesem Falle Aethylwasserstoff aus und die Zerlegung des Phosphamyltriäthylumoxyds müßte durch die Gleichung:



ausgedrückt werden. Experimentell bleibt die Frage vor der Hand unentschieden.

Versuche in der Methylreihe.

Die im vorhergehenden Abschnitte beschriebenen Versuche liefern ein hinreichend ausgeführtes Bild der Phosphorbasen. Wir dürfen uns daher bei der Beschreibung unserer Versuche mit den Methylkörpern kürzer fassen.

Trimethylphosphin. — Wir haben diesen merkwürdigen Körper nach demselben Verfahren erhalten, welches wir für die Darstellung der Aethylbase ausführlich beschrieben haben. Zinkmethyl und Phosphorchlorür liefern die Verbindung von Chlorzink und Trimethylphosphin, aus welcher man die Base mittelst Kali austreibt. Alle Vorsichtsmaßregeln, welche wir für die Darstellung der Aethylbase angegeben haben, gelten in erhöhtem Grade für den Methylkörper. Da das Zinkmethyl den Sauerstoff noch viel gieriger anzieht, so muß man den Kohlensäurestrom möglichst lang und stätig unterhalten. Die Einwirkung des Zinkmethyls auf Phosphorchlorür steht an Heftigkeit der Reaction zwischen wasserfreier Schwefelsäure und Aetzbaryt nicht nach. Man kann daher die Mischung nicht langsam genug vornehmen.

Bei der Austreibung des Trimethylphosphins aus der Zinkverbindung mittelst Kali ist Kühlung mit Eis absolut noth-

wendig, da dieser Körper ungleich flüchtiger ist, als die Aethylbase. Die Destillation muß in wasserstoffgefülltem Raume vorgenommen werden und der Strom des Gases möglichst langsam fließen, indem sonst trotz der sorgfältigsten Abkühlung eine beträchtliche Menge des Körpers in dem Wasserstoff verdampft, was schon des beinahe unerträglichen Geruchs der Methylbase halber zu vermeiden ist.

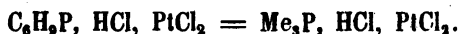
Das Trimethylphosphin ist eine farblose, durchsichtige, leicht bewegliche, das Licht stark brechende Flüssigkeit, von unbeschreiblichem Geruch, welche auf Wasser, in dem sie unlöslich ist, schwimmt. Der Siedepunkt der Flüssigkeit liegt zwischen 40° und 42° , was mit Paul Thénard's Beobachtung übereinstimmt. Das Trimethylphosphin zeigt eine noch weit größere Anziehung für den Sauerstoff, als die entsprechende Aethylbase. An der Luft raucht es und entzündet sich leicht. Destillirt man selbst frisch bereitete Base, so bekleidet sich die Retorte am Ende der Operation mit einem ähnlichen Netze von Krystallen, wie es bei der Destillation der Aethylbase beobachtet wurde. Diese Krystalle, welche eben so zerfließlich sind, lassen sich leicht in größerer Menge erhalten, wenn man die Methylbase einem langsamen Strome trockener Luft preisgibt. Sie sind, wie kaum erwähnt zu werden braucht, das Oxyd des Trimethylphosphins.

Gegen Chlor, Brom, Jod, Schwefel und Selen, endlich gegen die Säuren verhält sich das Trimethylphosphin wie die Aethylbase, nur sind die Wirkungen wo möglich noch rascher und kräftiger.

Wir haben uns begnügt, das aus Zinkmethyl dargestellte Trimethylphosphin durch eine Platinbestimmung zu identificiren.

Trimethylphosphin-Platinchlorid. — Die Lösung der Methylbase in Chlorwasserstoffsäure liefert mit Platinchlorid einen orangegelben, undeutlich krystallisirten Niederschlag, der, dem entsprechenden Aethylkörper ähnlich, sich bei 100°

zersetzt und deshalb für die Analyse über Schwefelsäure getrocknet werden muß. Er enthält :



0,4021 Grm. Platinsalz hinterließen 0,1402 Grm. Platin.

	Theorie		Versuch
1 Aeq. Trimethylphosphin . . .	76,0	26,94	—
1 „ Chlorwasserstoffsäure . . .	36,5	12,93	—
2 „ Chlor	71,0	25,16	—
1 „ Platin	98,7	34,97	34,86
<hr/>			
1 Aeq. Platinsalz	282,2	100,00.	

Phosphomethyljodür. — Weiße Krystallmasse, durch Einwirkung von Jodmethyl auf eine ätherische Lösung von Trimethylphosphin erhalten. Diese Verbindung, welche sich aus siedendem Alkohol besonders leicht umkrystallisiren läßt, ist das schönste Product der Reihe. Frisch bereitet zeigt es den Silberglanz des sublimirten Naphtalins. An der Luft röthet es sich langsam.

Die Zusammensetzung dieses Körpers ist durch die Formel $C_3H_{12}PJ = Me_4PJ$ ausgedrückt.

0,5455 Grm. Jodür gaben 0,5870 Grm. Jodsilber.

	Theorie		Versuch
1 Aeq. Phosphomethylum . . .	91	41,75	—
1 „ Jod	127	58,25	58,14
<hr/>			
1 Aeq. Jodür	218	100,00.	

Behandelt man die Lösung dieses Jodürs mit Silberoxyd, so erhält man die äußerst kaustische Lösung des Phosphomethylumoxyds.

Phosphomethylum - Platinchlorid. — Die Lösung dieses Oxyds mit Chlorwasserstoffsäure und Platinchlorid versetzt liefert ein schönes Platinsalz, welches aus siedendem Wasser in wohlausgebildeten Octaëdern anschießt; in Alkohol und Aether ist es unlöslich. Es enthält :



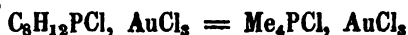
0,6365 Grm. Platinsalz gaben 0,2120 Grm. Platin.

	Theorie		Versuch
1 Aeq. Phosphomethylum	91,0	30,73	—
3 „ Chlor	106,5	35,95	—
1 „ Platin	98,7	33,32	33,30
1 Aeq. Platinsalz	296,2	100,00.	

Phosphomethylum-Goldchlorid. — Darstellung und Eigenschaften sind denen des entsprechenden Aethylkörpers vollkommen ähnlich.

0,3545 Grm. Goldsalz, bei 100° getrocknet, hinterließen nach dem Glühen 0,1630 Grm. Gold.

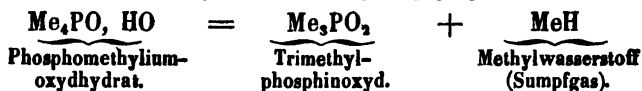
Der Formel



entsprechen folgende Werthe :

	Theorie		Versuch
1 Aeq. Phosphomethylum	91	21,17	—
4 „ Chlor	142	33,02	—
1 „ Gold	197	45,81	45,98
1 Aeq. Goldsalz	430	100,00.	

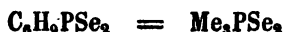
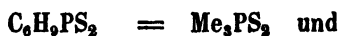
Einwirkung der Wärme auf das Phosphomethylumoxyd. Trimethylphosphinoxyd. — Dieselben Erscheinungen wie in der Aethylreihe, Bildung von Trimethylphosphinoxyd neben einem gasförmigen Kohlenwasserstoff, der, man kann nicht daran zweifeln, Methylwasserstoff (Sumpfgas) ist.



Die directe Bildung dieses Oxyds durch Sauerstoffaufnahme ist bereits erwähnt worden.

Trimethylphosphin-Sulfid und -Selenid. — Diese Verbindungen gleichen denen der Aethylreihe, nur sind sie löslicher und flüchtiger. Die Schwefelverbindung krystallisirt aus concentrirtester wässriger Lösung in dicken, wohl ausgebildeten

vierseitigen Prismen, welche bei 105° schmelzen. Die Selenverbindung krystallisirt gerade wie die Aethylverbindung; ihr Schmelzpunkt liegt bei 84° ; sie schwärzt sich, der Luft ausgesetzt, unter Abscheidung von Selen, hierbei entwickelt sich auffallend der Geruch des Mesitylens. Auch ohne Analyse kann man mit Sicherheit annehmen, dafs diese beiden Verbindungen



enthalten.

Schliesslich sei noch der Einwirkung des Jodäthyls und des Jodamyls auf das Trimethylphosphin kurz gedacht.

Phosphäthyltrimethyliumjodür bildet sich rasch bei der Einwirkung von Jodäthyl auf die ätherische Lösung der Methylbase. Die Verbindung, welche besonders aus siedendem Alkohol sehr schön krystallisirt, enthält $C_{10}H_{14}PJ = (Me_3Ae)PJ$.

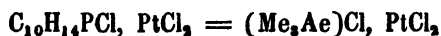
0,4435 Grm. Salz gaben 0,4403 Grm. Jodsilber.

	Theorie		Versuch
1 Aeq. Aethyltrimethylium	105	45,24	—
1 „ Jod	127	54,76	53,67
1 Aeq. Jodür	232	100,00.	

Phosphäthyltrimethylium-Platinchlorid. — Durch Behandlung mit Silberoxyd erhält man das kaustische Oxyd, welches mit Chlorwasserstoffsäure und Platinchlorid ein in Wasser ziemlich lösliches, in grossen, wohlausgebildeten Octaëdern krystallisirendes Platinsalz liefert.

0,5095 Grm. Platinsalz gaben 0,700 Grm. Chlorsilber und 0,1616 Grm. Platin.

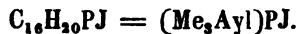
Die Formel



verlangt :

	Theorie		Versuch
1 Aeq. Aethyltrimethylium	105,0	33,86	—
3 „ Chlor	106,5	34,33	33,95
1 „ Platin	98,7	31,81	31,72
<hr/>			
1 Aeq. Platinsalz	310,2	100,00.	

Phosphamyltrimethyliumjodür. — Die Verbindung bildet sich nur langsam in ätherischer Lösung; sie ist außerordentlich löslich in Wasser. Enthält die ätherische Lösung der Phosphorbase oder das Jodäthyl die geringste Menge Feuchtigkeit, so scheidet sich die neue Verbindung als Syrup aus, der nur sehr allmähig erstarrt. Wird, obwohl nur schwierig, aus absolutem Alkohol in Nadeln erhalten. Ihre Zusammensetzung ist :



0,5495 Grm. Salz gaben 0,4700 Grm. Jodsilber.

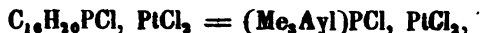
	Theorie		Versuch
1 Aeq. Amyltrimethylium	147	53,65	—
1 „ Jod	127	46,35	46,22
<hr/>			
1 Aeq. Jodür	274	100,00.	

Phosphamyltrimethylium-Platinchlorid. — Das mit Silberoxyd in Freiheit gesetzte Oxyd giebt mit Chlorwasserstoffsäure und Platinchlorid eine in Wasser sehr lösliche Verbindung, welche in prachtvollen tief orangegelben sphärisch gruppirten Nadeln anschießt. Sie läßt sich ohne Zersetzung umkrySTALLISIREN.

I. 0,8275 Grm. Platinsalz gaben 1,009 Grm. Chlorsilber und 0,231 Grm. Platin.

II. 0,2455 Grm. Platinsalz gaben 0,3010 Grm. Chlorsilber.

Diese Zahlen führen zu der Formel :



wie folgende Vergleichung zeigt :

	Theorie		Versuch	
	I.	II.	I.	II.
1 Aeq. Amyltrimethylium	147,0	41,74	—	—
3 „ Chlor	106,5	30,24	30,16	30,33
1 „ Platin	98,7	28,02	27,91	—
1 Aeq. Platinsalz	352,2	100,00.		

Die Analyse dieses Platinsalzes beschließt den experimentellen Theil unserer Arbeit. Zur leichteren Uebersicht geben wir noch folgende Zusammenstellung der untersuchten Verbindungen :

Methylreihe.

Trimethylphosphin	Me_3P
„ -Platinchlorid	$\text{Me}_3\text{P}, \text{HCl}, \text{PtCl}_2$
Trimethylphosphinoxyd	Me_3PO_2
„ sulfid	Me_3PS_2
„ selenid	Me_3PSe_2
Phosphomethyliumjodür	Me_4PJ
„ -Platinchlorid	$\text{Me}_4\text{PCl}, \text{PtCl}_2$
„ -Goldchlorid	$\text{Me}_4\text{PCl}, \text{AuCl}_3$
Phosphäthyltrimethyliumjodür	$(\text{Me}_3\text{Ae})\text{PJ}$
Phosphäthyltrimethylium-Platinchlorid	$(\text{Me}_3\text{Ae})\text{PCl}, \text{PtCl}_2$
Phosphäthyltrimethyliumjodür	$(\text{Me}_3\text{Ayl})\text{PJ}$
Phosphäthyltrimethylium-Platinchlorid	$(\text{Me}_3\text{Ayl})\text{PCl}, \text{PtCl}_2$

Aethylreihe.

Triäthylphosphin	Ae_3P
„ -Platinchlorid	$\text{Ae}_3\text{P}, \text{HCl}, \text{PtCl}_2$
Triäthylphosphinoxyd	Ae_3PO_2
„ sulfid	Ae_3PS_2
„ selenid	Ae_3PSe_2
Phosphäthyliumjodür	Ae_4PJ
Phosphäthylium - Platinchlorid	$\text{Ae}_4\text{PCl}, \text{PtCl}_2$

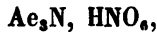
Phosphäthylum-Goldchlorid . . .	$Ae_4PbCl, AuCl_3$
Phosphomethyltriäthylumjodür . .	$(MeAe_3)PJ$
Phosphomethyltriäthylum-Platinchlorid	$(MeAe_3)PbCl, PtCl_2$
Phosphamyltriäthylumjodür . . .	$(Ae_3Ayl)PJ$
Phosphamyltriäthylum-Platinchlorid .	$(Ae_3Ayl)PbCl, PtCl_2.$

Indem man die in vorstehender Abhandlung gezeichneten Phosphorkörper nochmals überblickt, läßt sich kaum eine Vergleichung derselben mit den entsprechenden Verbindungen der Stickstoff-, Arsen- und Antimonreihe abweisen. Ob man die Zusammensetzung dieser Körpergruppen betrachtet, ob man ihre Eigenschaften ins Auge faßt, die schlagendsten Analogieen, ein fast vollkommener Parallelismus lassen sich nicht verkennen; dieselben Formeln, dieselben Verbindungsverhältnisse, dieselben Zersetzungen.

Diese Analogie spricht sich besonders deutlich in den Körpern aus, welche dem Ammoniumtypus angehören. In diesen seltsamen Verbindungen scheint der Stickstoff, der Phosphor, das Arsen und das Antimon absolut dieselbe Rolle zu spielen. Namentlich sind es die Oxyde dieser organischen Metalle, in denen die Analogie der Zusammensetzung eine Uebereinstimmung der Eigenschaften, — und zumal sehr hervorstechender Eigenschaften, — bedingt, welche sich fast in allen Richtungen verfolgen läßt. Begnügte man sich in der That, die Reactionen dieser Oxyde zu studiren, so wäre es schwer, so verschiedene Elemente, wie Stickstoff, Phosphor, Arsen und Antimon, in so gleichartigen Verbindungen zu vermuthen, und man könnte überdiess in den Fall kommen, diese Körper mit dem Kali oder Natron zu verwechseln, denen sie an kaustischer Energie nicht nachstehen. Nur das Verhalten der Oxyhydrate in der Wärme unter-

scheidet die Abkömmlinge des Stickstoffs von den entsprechenden Verbindungen in der Phosphor-, Arsen- und der Antimonreihe.

Betrachtet man auf der andern Seite die Verbindungen, welche dem Ammoniaktypus angehören, so erkennt man, wie der electropositive Character dieser Körper von dem Stickstoff aus gegen das Antimon hin an Intensität gewinnt. Dem Trimethylamin und dem Triäthylamin geht in der That die Fähigkeit ab, sich mit dem Sauerstoff, dem Chlor, dem Brom, dem Schwefel u. s. w. zu verbinden, welche den entsprechenden Gliedern der Phosphor-, Arsen- und Antimonreihe in so hohem Grade eigen ist. Das Triäthylamin vereinigt sich nur mit den Säuren zu Verbindungen von der Formel :

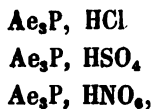


welches offenbar Ammoniumverbindungen sind.

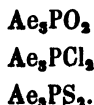
Die entsprechenden Ammonium-Glieder der Arsen- und Antimonreihe hat man bis jetzt noch nicht darstellen können. Das Triäthylarsin und das Triäthylstibin verbinden sich nur direct mit Sauerstoff, Chlor, Schwefel u. s. w. zu salzartigen Körpern von der Zusammensetzung :



In der Phosphorreihe endlich sind beide Klassen repräsentirt. Das Triäthylphosphin bildet sowohl die Analoga der Triäthylaminsalze, als auch die Körper, welche den Verbindungen des Triäthylarsins und Triäthylstibins entsprechen. Man hat zunächst die dem Ammoniumtypus angehörenden Verbindungen :



dann aber auch die Salze :



Die Phosphorverbindungen stehen also zwischen den Gliedern der Stickstoffreihe auf der einen und der Arsen- und Antimonreihe auf der andern Seite in der Mitte. Doch läßt es sich nicht verkennen, daß sie sich ihrem ganzen Verhalten nach eher den Arsen- und Antimonverbindungen anschmiegen, als den Verbindungen des Stickstoffs. Und dies kann nicht auffallen, wenn man die innigen Beziehungen zwischen Phosphor und Arsen nach anderen Richtungen hin verfolgt. Phosphor und Arsen bilden wohl characterisirte polybasische Säuren; die Säuren des Antimon sind bis jetzt kaum hinreichend untersucht, aber die Säuren des Stickstoffs, die so genau erforscht sind, hat man bis jetzt sämmtlich einbasisch befunden. Endlich scheint sich diese nähere Beziehung zwischen Phosphor, Arsen und Antimon auch bei der Betrachtung der Aequivalente dieser Körper herauszustellen. Zwischen den Aequivalenten des Phosphor und Arsens beobachtet man dieselbe Differenz, welche das Aeq. des Arsens von dem des Antimons unterscheidet.

	Differenz
Phosphor	31
Arsen	75
Antimon	120
	} 44
	} 45

Das Stickstoffäquivalent zeigt diese Beziehung nicht.

Die angedeutete relative Stellung der Elemente Stickstoff, Phosphor, Arsen und Antimon findet sich ebenfalls in dem Verhalten der Wasserstoffverbindungen

H_3N H_3P H_3As H_3Sb
ausgesprochen.

Das Ammoniak ist ein starkes Alkali, der Phosphorwasserstoff verbindet sich nur noch mit der Jod- und Bromwasserstoffsäure. In dem Arsen- und Antimonwasserstoff endlich ist die Fähigkeit, mit den Säuren Verbindungen einzugehen, vollkommen erloschen. In diesen Wasserstoffverbindungen ist in der That die Abstufung in dem chemischen Verhalten noch weit entschiedener gegeben, als in den trimethylirten und triäthylirten Abkömmlingen. Betrachtet man die beiden Endglieder der Reihe, das Ammoniak und den Antimonwasserstoff, so gestalten sich hier die Eigenschaften so verschieden, dafs man auf den ersten Blick nur noch mit einem Zusammensetzungsparallelismus zu thun zu haben scheint.

In den methylirten und äthylirten Abkömmlingen dieser Wasserstoffverbindungen ist der chemische Character im Allgemeinen aufserordentlich potenziert, und schon aus diesem Grunde müssen hier die Unterschiede der ursprünglichen Verbindungen minder scharf hervortreten.

Wir können diese Abhandlung nicht schliesen, ohne der unermüdlichen Hülfe zu gedenken, welche uns während dieser langwierigen Untersuchung bei den analytischen Bestimmungen von Herrn Dr. A. Leibius, bei den zahlreichen Darstellungen von den Herren William Perkin und Chr. Hofmann geleistet worden ist, für welche wir denselben zu lebhaftem Danke verpflichtet sind.

Schlacken-Analysen vom Hochofen zur Teichhütte bei Gittelde am Harz;

von Dr. *Th. Gerding.*

Durch Herrn Fr. Ulrich (früher Hüttengehülfe auf der Teichhütte bei Gittelde, jetzt zu Ocker) wurde ich ersucht, einige bei der dortigen Verhüttung von Eisensteinen abfallende Schlacken der Analyse zu unterwerfen, deren Resultate hier mitgetheilt werden mögen.

Die Eisensteine, welche die Teichhütte verschmilzt, sind, den Berichten des Herrn Ulrich zufolge, kalkige und kieselige Braun- und Spatheisensteine vom Iberge bei Grund, neben denen häufig Schwerspath bricht, ferner kieselige Spatheisensteine, weniger Braun- und Rotheisensteine aus den Gruben des Gegenthals bei Lautenthal, und schliesslich ein kalkiger Rotheisenstein mit häufigen Liasversteinerungen, aus der Gegend von Echte und Kohlefeld. — Besondere schlackenbildende Bestandtheile werden nicht zugesetzt, sondern man sucht durch eine zweckmäßige Gattirung der mannichfaltigen Eisensorten eine günstige Schlackenbildung zu erzielen. — Vor dem Schmelzen werden die gröberen Eisensteine einer Röstung, theils in freien Haufen, theils in einem Schachtofen unterworfen. Der Durchschnittsgehalt der Beschickung beträgt 37 pC., und man erzeugt, indem man mit kalter Luft und Holzkohlen arbeitet (welchen letzteren mitunter Holzscheite zugesetzt werden), ein weisses Roheisen, das mitunter sich dem Spiegeleisen nähert, und vorzügliches Stabeisen, sowie auch guten Stahl liefert. — Feinere Gufswaren lassen sich jedoch aus diesem Eisen nicht bereiten.

Besonders bemerkenswerth ist eine der bei diesem Hochofenprocess abfallenden krystallisirten Schlacken, grünlich-

graue Varietät, welche dem quadratischen Systeme angehört und deren spezifisches Gewicht 2,602 entspricht.

Zur Analyse wurden die am deutlichsten ausgeprägten Krystalle nebst den dieselben umgebenden kugelig-strahligen Portionen verwendet, welche sich durch concentrirte Chlorwasserstoffsäure, unter Abscheidung von gallertartiger Kieselsäure und Entwicklung von Schwefelwasserstoff, vollständig aufschließen ließen. Zur höheren Oxydation des nachgewiesenen Eisens und Mangans wurde ein wenig Salpetersäure zugesetzt, und nach dem Abdampfen zur Trockne, nach der Befeuchtung der trockenen Masse mit Chlorwasserstoffsäure und Verdünnung mit Wasser wurde die abgeschiedene Kieselerde abfiltrirt, mit den später gesammelten Mengen getrocknet, gegläht und gewogen. — Das Filtrat wurde nach mäßigem Eindampfen, zur Fällung von Thonerde, Eisenoxyd und Manganoxyd, mit einem geringen Ueberschufs von Ammoniak versetzt. Aus der von diesem Niederschlage abfiltrirten Flüssigkeit wurde die darin enthaltene Kalkerde durch oxalsaures Ammoniak gefällt. Der erhaltene Niederschlag wurde, nachdem derselbe unter gelinder Digestion sich vollständig abgesetzt hatte, abfiltrirt, gewaschen, getrocknet, gegläht, mit kohlensaurem Ammoniak benetzt, eingetrocknet und nach abermaligem gelindem Glühen als kohlen-saurer Kalk bestimmt. Die in der abfiltrirten Flüssigkeit enthaltene Talkerde wurde als phosphorsaure Ammoniak-Talkerde niedergeschlagen und nach bekannter Art in Form von phosphorsaurer Talkerde gewogen und daraus berechnet.

Der ursprünglich durch Fällung mit Ammoniak erhaltene Niederschlag (von Fe, Mn und Al) wurde in Chlorwasserstoffsäure gelöst, die Lösung zum Sieden erhitzt, mit vielem Wasser verdünnt, und dann allmähig, unter beständigem Umrühren, mit kohlen-saurem Natron neutralisirt. Die hierdurch gefällten Basen (Eisenoxyd und Thonerde) wurden nach

der bekannten Methode in Salzsäure aufgelöst und die Thonerde durch wiederholtes Ausziehen mit Kalilauge getrennt und mit Chlorammonium gefällt. Das auf diese Weise abgeschiedene Eisenoxyd wurde in Salzsäure gelöst und durch Titiren mit übermangansaurem Kali bestimmt.

Die vom Eisen- und Thonerdeniederschlage abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit unterchlorigsaurem Natron vermischt und das dadurch gefällte Manganoxydhydrat geglüht und so als Oxyd-Oxydul gewogen. — In der vom Manganoxydhydrat abfiltrirten Flüssigkeit wurde die noch vorhandene Talkerde nach bekannter Art gefällt und mit der früher erhaltenen größeren Menge bestimmt.

Von Kali und Natron zeigten sich bei der qualitativen Analyse nur unwesentliche Spuren. — Der Schwefelgehalt wurde aus einer besonders gewogenen Menge der Schlacke durch Umwandlung in Schwefelsäure und Fällung der so entstandenen Säure mittelst Chlorbaryum bestimmt und berechnet. — Außerdem mag noch erwähnt werden, dafs bei der Controle der Analyse für die Bestimmung der Thonerde und des Eisenoxysds noch ein anderes Verfahren angewendet wurde. Die durch Ammoniak gemeinschaftlich gefällten beiden Basen wurden zu dem Ende in Salzsäure gelöst und die Lösung wurde in zwei gleiche Theile getheilt. Aus dem einen Theile wurden wiederum beide Basen durch Ammoniak gefällt. Der Niederschlag wurde alsdann auf einem Filtrum gesammelt, nach dem Aussüfsen getrocknet, geglüht und gewogen. In dem andern Theile wurde das Eisen durch Titiren mit übermangansaurem Kali bestimmt, die betreffende Menge auf Eisenoxyd berechnet und so das Verhältnifs des Eisenoxysds zur Thonerde in dem Niederschlage ermittelt.

Als procentische Zusammensetzung der erwähnten Schlacke ergab sich demnach folgende :

Procentische Zusammensetzung	Sauerstoffmengen	
SiO ₂	44,65	23,62
Al ₂ O ₃	17,00	7,96
CaO	20,97	5,98
MgO	6,98	2,79
FeO	6,40	1,42
MnO	2,54	0,51
S	0,74	—
K u. Na	0,72	—
	100,00.	

Zur Analyse einer anderen Schlackenvarietät wurde ein etwas abweichendes Verfahren angewendet.

Diese bräunliche, *poröse* Schlacke ist sehr undeutlich krystallisirt und das spec. Gewicht derselben entspricht 2,482.

Nach der Abscheidung der Kieselsäure vermittelst Salzsäure wurde das Filtrat, wie früher angegeben worden ist, mit Ammoniak im Ueberschufs versetzt; der dadurch erhaltene Niederschlag von Thonerde, Eisenoxyd und Manganoxyd wurde in Salzsäure gelöst, während Kalkerde und Talkerde wie bei dem ersten Verfahren bestimmt wurden. Die salzsaure Lösung wurde zur Trennung der Thonerde wiederholt mit Kalilauge behandelt, und nachdem die alkalische Lösung von dem gefällten Eisen- und Manganoxyd abfiltrirt worden war, wurde die Thonerde aus der Lösung durch Chlorammonium gefällt.

Das ungelöste Eisenoxyd und Manganoxyd wurde nach vollständigem Auswaschen in Salzsäure gelöst, dann erhitzt und zur Trennung des Eisenoxyds vom Manganoxyd mit kohlen-saurem Natron annähernd gesättigt, mit essigsau-rem Ammoniak im Ueberschufs versetzt und nach gehöriger Verdün-nung einer dem Siedepunkt ziemlich nahen Temperatur ausgesetzt.

Das hierdurch gefällte Eisenoxyd wurde auf früher angeführte Weise bestimmt. Das in Lösung gebliebene essigsaure Manganoxydul wurde durch kohleensaures Natron ausgefällt und dann aus dem durch Glühen erhaltenen Manganoxydoxydul die Menge des Manganoxyduls berechnet. — Der Schwefelgehalt wurde, wie bei der ersten Analyse angegeben worden ist, bestimmt.

Procentische Zusammensetzung		Sauerstoffmengen
SiO ₂	44,00	23,28
Al ₂ O ₃	16,69	7,81
CaO	20,96	5,97
MgO	7,05	2,82
FeO	6,62	1,47
MnO	3,09	0,69
S	1,16	—
K u. Na	0,43	—
100,00.		

Die procentische Zusammensetzung der beiden Schlackenvarietäten ist, wie leicht ersichtlich, fast übereinstimmend. Fasst man nun die \bar{Al} und \bar{Si} als isomorph zusammen, so ergibt sich für die erste Schlacke das Sauerstoffverhältniß von R zu $\bar{Si} + \bar{Al}$, wie $11,70 : 31,62 = 2 : 5,4 = 3 : 8,1$. Hierfür läßt sich als einfachstes Verhältniß durch Zerlegung folgendes aufstellen :

$$\left. \begin{array}{l} 2 : 6 \\ + 1 : 2 \end{array} \right\} \text{ oder } \begin{array}{l} 6 : 18 \\ + 3 : 6 \end{array}, \text{ so daß die Schlacke}$$

demnach als eine Verbindung von einem Trisilicat mit Bisilicat betrachtet werden könnte, in welcher sich die Aequivalente der einatomigen Basen = 2 : 1 verhalten, und dieses würde der Formel $R_2\bar{Si}_2 + 6R\bar{Si}$ entsprechen.

Für die andere Schlackenvarietät, deren Zusammensetzung mit der ersten nahe übereinstimmt, stellt sich ziemlich eben dasselbe Verhältniß heraus, und mithin könnte bei jener Annahme der Isomorphie auch hierfür eben dieselbe Formel aufgestellt werden.

Nimmt man nun aber die $\bar{A}l$ als Basis an, so findet in der Zusammensetzung der ersten Schlacke das Sauerstoffverhältnifs von $\bar{R} : \bar{A}l : \bar{S}i = 11,70 : 7,96 : 23,62$ statt, oder nahezu $= 3 : 2 : 6$.

Für die zweite Schlacke ergibt sich das Sauerstoffverhältnifs von $\bar{R} : \bar{A}l : \bar{S}i = 10,95 : 7,81 : 23,28$, oder ebenfalls nahezu $= 3 : 2 : 6$. Demnach läfst sich für eine jede der beiden Schlackenvarietäten die Formel $3 \bar{R}\bar{S}i + 2 \bar{A}l\bar{S}i$ aufstellen.

Ueber ein neues Reagens auf Stickstoffbasen; von Dr. *Sonnenschein*.

Phosphormolybdänsäure giebt nach früher schon von mir mitgetheilten Beobachtungen in sauren Lösungen mit Ammoniaksalzen eine durch ihre Unlöslichkeit ausgezeichnete Verbindung*).

Fortgesetzte Untersuchungen über das Verhalten dieser Säure gegen andere dem Ammoniak entsprechende Körper haben ergeben, dafs sie sich gegen die übrigen stickstoffhaltenden Basen fast ohne Ausnahme ähnlich verhält.

Ehe ich näher zu den erlangten Resultaten übergehe, will ich hier noch einmal die practisch bewährteste Darstellungsweise einer das oben erwähnte Reagens enthaltenden Lösung angeben :

„Molybdänsaures Ammoniak wird durch c-phosphorsaures Natron gefällt, der wohl ausgewaschene gelbe Niederschlag

*) Journal f. pract. Chem. LVI, 5.

in Wasser suspendirt und mit kohlenurem Natron bis zur vollständigen Auflösung erwärmt. Diese wird bis zur Trockne abgedampft und dann zur vollständigen Verjagung des Ammoniaks geglüht. Ist hierbei die Molybdänsäure theilweise reducirt worden, so wird der geglühte Rückstand mit Salpetersäure befeuchtet und das Glühen wiederholt. Nun wird die erhaltene trockene Salzmasse mit Wasser erwärmt, Salpetersäure bis zur stark sauren Reaction zugefügt und dann mit so viel Wasser vermischt, dafs aus 1 Theil der trockenen Salzmasse 10 Theile Lösung entstehen. Diese nach dem Filtriren goldgelbe Flüssigkeit mufs möglichst geschützt vor dem Einflufs ammoniakalischer Dämpfe aufbewahrt werden.“

Setzt man zu einer solchen Lösung Ammoniak, irgend ein Alkaloid oder ein Salz derselben, so entsteht, auch wenn nur eine verschwindend geringe Menge verwendet wird, ein Niederschlag, der wie folgt beschaffen ist :

von Aethylammonium	hellgelb flockig,
Diäthylammonium	„ „
Triäthylammonium	„ „
Teträthylammonium	„ „
Mercuroteträthylammonium	„ „
Mercuramin	„ pulverig,
Methylammonium	„ flockig,
Dimethylammonium	„ „
Trimethylammonium	„ „
Tetramethylammonium	„ „
Amylammonium	„ „
Diamylammonium	„ „
Triamylammonium	„ „
Tetramylammonium	„ „
Mercurotetramylammonium .	„ „
Anilin	„ „
Morphium	„ „

von Narcotin	bräunlichgelb flockig,
Chinin	weißgelb "
Cinchonin	" "
Codein	bräunlichgelb voluminös,
Strychnin	weißgelb "
Brucin	ockergelb flockig,
Veratrin	hellgelb "
Jervin	" "
Aconitin	" "
Emetin	" "
Thein	" voluminös,
Theobromin	" "
Solanin	citrongelb pulverig,
Atropin	hellgelb flockig,
Colchicin	orange gelb "
Delphinin	graugelb voluminös,
Berberin	schmutziggelb flockig,
Chinolin	citrongelb "
Sinamin	schwefelgelb "
Daturin	hellgelb "
Coniin	" voluminös,
Nicotin	" "
Piperin	braungelb flockig.

Diese Niederschläge verhalten sich im Allgemeinen dem früher beschriebenen phosphormolybdänsauren Ammoniak analog. Sie sind in Wasser, Alkohol, Aether und verdünnten Mineralsäuren, mit Ausnahme der Phosphorsäure, bei gewöhnlicher Temperatur unlöslich oder sehr schwer löslich. Am unlöslichsten in verdünnter Salpetersäure. Concentrirte Salpetersäure löst sie theilweise beim Kochen zu einer klaren, beim Erkalten sich wieder trübenden Flüssigkeit auf.

Essigsäure ist bei gewöhnlicher Temperatur kaum von Einfluss, beim Kochen aber löst sie den Niederschlag auf und

scheidet ihn beim Erkalten wieder größtentheils ab. Zuweilen erhält der Niederschlag hierbei ein etwas verändertes Ansehen; so z. B. wird der ursprünglich hell gefärbte Morphiumniederschlag als braungelbes Pulver aus der Essigsäure wieder ausgeschieden.

In Oxalsäure ist der Niederschlag in der Kälte ebenfalls unlöslich, beim Kochen löslich, ohne beim Erkalten wieder ausgeschieden zu werden.

Weinsteinsäure und Citronensäure verhalten sich ähnlich, bei letzterer findet besonders leicht eine Reduction der Molybdänsäure statt.

In caustischen, kohlen sauren, borsäuren und phosphorsäuren Alkalien ist der Niederschlag, meistens unter Abscheidung des Alkaloids, leicht löslich, etwas schwieriger in essigsauren und weinsauren Alkalien.

Alkalische Erden und die Verbindungen derselben mit Kohlensäure, so wie Silberoxyd, Bleioxyd und deren kohlen saure Salze zersetzen den Niederschlag bei längerer Einwirkung unter Bildung eines phosphormolybdänsäuren Erd- oder Metalloxydsalzes und Abscheidung des Alkaloids. Hierdurch wird ein gutes Mittel geboten, aus dem Niederschlag das Alkaloid abzuscheiden.

Wie schon erwähnt entstehen die Niederschläge noch bei einer außerordentlichen Verdünnung der Alkaloidlösung. So z. B. bringt 0,000071 Grm. Strychnin in einem Cubikcentimeter Lösung des Reagens noch einen sehr deutlichen Niederschlag hervor. Der Umstand, daß die Niederschläge in verdünnter Salpetersäure, die etwas von dem Reagens gelöst enthält, unlöslich sind, macht es nach direct angestellten Versuchen möglich, Alkaloide *quantitativ* aus ihren Lösungen zu fällen, worüber ich noch das Nähere mittheilen werde.

Die meisten nicht stickstoffhaltenden organischen Verbindungen, wie Digitalin, Mekonin u. s. w., geben keine

Niederschläge; andere zu den Farbstoffen gezählte Körper geben zwar Niederschläge, jedoch sind dieselben von denen durch Basen hervorgebrachten sehr leicht zu unterscheiden. Aber auch einige stickstoffhaltende Körper verhalten sich gegen das Reagens indifferent. Zunächst alle Säuren, als: Cyanwasserstoffsäure, Hippursäure, Harnsäure u. s. w. Dann aber noch, nach den bis jetzt vorliegenden Beobachtungen: Harnstoff, Sinapolin und Asparagin.

Wollte man annehmen, daß der basischen Eigenschaft der in oben aufgezeichneter Reihe von Stickstoffverbindungen aufgeführten Körper das dem Ammoniak analoge Verhalten gegen das Reagens zuzuschreiben sei, so könnte die Nichtfällbarkeit des Harnstoffs und des Sinapolins auffallen, da beide ausgeprägtere basische Eigenschaften besitzen, als das in obiger Reihe befindliche Piperin.

Wird aber von dem Grade der Basität abgesehen und angenommen, daß nicht diese, sondern die Constitution der Stickstoffverbindungen das Verhalten gegen das Reagens bestimmt, daß nur Ammoniak-(Ammonium-)Basen Niederschläge hervorbringen, so könnte, wenn der Harnstoff als ein Amid betrachtet wird, die Abweichung im Verhalten durch die Annahme erklärt werden, daß die oben verzeichneten Basen zu den Ammoniakbasen gehören. Demnach muß Piperin, als aus einer Verbindung des mit dem Phenylamin isomeren Picolin mit einem andern bisher nicht genauer definirbaren Stoff bestehend, einen Niederschlag geben, während die Amide: Asparagin, Harnstoff und die Verbindungen derselben keine Niederschläge hervorbringen. Sinapolin gehört aber zu den Harnstoffverbindungen, da es nach den Untersuchungen von Hofmann und Cahours als Diallylharnstoff zu betrachten ist.

Das angegebene Verhalten giebt der erwähnten Verbindung eine ausgedehnte Anwendbarkeit in der Chemie.

Sie wird dadurch zunächst ein allgemeines Reagens auf Alkaloïde (nach oben, mit Ausschluss der Amide), welches vor den übrigen Reagentien dieser Art den Vorzug hat, dass es in sehr verdünnten und sauer reagirenden Auflösungen Niederschläge hervorbringt, und somit ein vortreffliches Mittel giebt, Auszüge organischer Körper auf ihren Alkaloïdgehalt zu prüfen, bei Körpern von zweifelhafter Natur sofort festzustellen, ob sie zu den Basen gehören u. s. w.

Aufser dem allgemeineren wissenschaftlichen Interesse, welches die Phosphormolybdänsäure nach den gegebenen Andeutungen darbietet, scheint dieselbe auch noch von practischer Bedeutung werden zu können durch ihre Anwendung bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen auf Alkaloïde.

Es ist genugsam bekannt, dass bei Untersuchungen dieser Art die Hauptschwierigkeit darin besteht, aus organischen Gemengen diese Körper so abzuscheiden, dass die specielle charakteristische Reaction damit vorgenommen werden kann. Diese Schwierigkeit wird bedeutend vermindert, wenn die Abscheidung des Alkaloïds aus einer sauren wässerigen Auflösung bewerkstelligt werden kann, weil hierbei von vorn herein Körper, als Eiweiss, Fette u. s. w., ausgeschlossen werden, welche bei dem weiteren Gange der Untersuchung hinderlich sein können. Da nun die Phosphormolybdänsäure die Benutzung solcher Lösungen gestattet, also bedeutende Vortheile vor den übrigen gebräuchlichen Scheidungsmitteln darzubieten schien, so habe ich zur Feststellung eines auf die Benutzung derselben basirten Untersuchungsganges verschiedene Versuche angestellt, von welchen ich einige hier mittheile :

I. Der zerstofsene Samen von *Colchicum autumnale* wurde mit Chlorwasserstoffsäure haltendem Wasser ausgezo-

gen, der Auszug im Wasserbade concentrirt, von der während des Abdampfens ausgeschiedenen braunen Masse abfiltrirt und nun so lange mit Phosphormolybdänsäure versetzt, als dadurch noch ein Niederschlag entstand. Dieser wurde mit Wasser, welches etwas Phosphormolybdänsäure enthielt, ausgewaschen und noch feucht mit kohlensaurem Baryt im Ueberschufs gemengt, die gewonnene Masse unter Umrühren im Wasserbade eingetrocknet und dann mit Aether ausgezogen.

Nach dem Verdunsten des ätherischen Auszuges blieb eine amorphe glänzende gelblich gefärbte Masse zurück, von bitterem kratzendem Geschmack, welche außerordentlich schwer krystallisirt erhalten werden konnte, dann aber ein Haufwerk von blumenkohlartigen Krystallen bildete. Dieser Körper übte eine außerordentliche reducirende Kraft auf Goldchlorid aus, als der Versuch gemacht wurde, ein Doppelsalz mit demselben darzustellen. Mit Jodtinctur entstand damit eine braunrothe Masse, starke Salpetersäure wurde dadurch violett gefärbt. Ein Kaninchen, welchem etwas von diesem Körper (Colchicin?) eingegeben wurde, starb, nachdem es sehr vermehrte Darmentleerung gehabt hatte, nach ungefähr 6 Stunden. Der Inhalt des Magens und der Gedärme wurde mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure ausgezogen, und mit dem erhaltenen Auszug wie mit dem aus dem Samen erhaltenen verfahren. Hierbei erhielt ich dieselbe in Aether und Alkohol lösliche Masse, welche sich gegen Jodtinctur und starke Salpetersäure vollständig eben so verhielt.

II. Ein Loth gepulverte Krähenaugen wurden mit verschiedenen organischen Substanzen, als Amylum, Zucker, Milch u. s. w. gemengt und das Gemenge mehrere Wochen stehen gelassen. Die in Fäulniß übergegangene Masse wurde mit Chlorwasserstoffsäure digerirt, das Filtrat mit Phosphormolybdänsäure gefällt und der Niederschlag durch Digestion

mit frisch gefälltem Bleioxydhydrat zersetzt, dann getrocknet und mit Alkohol behandelt. Nach dem Verdunsten desselben blieb eine krystallinische Masse zurück, in welcher sowohl Brucin als Strychnin auf die bekannte Weise dargethan werden konnte.

III. 60 Tropfen Opiumtinctur Pharmacop. Boruss. wurden mit organischen Körpern verschiedener Art gemengt. Nach mehrwöchentlichem Stehen wurde die Masse wie oben behandelt. Hierbei erhielt ich eine deutliche Reaction auf Morphin.

IV. Ein Gran Strychnin wurde mit vegetabilischen und animalischen Substanzen der verschiedensten Art gemengt. Die halbflüssige Masse blieb mehrere Monate stehen. Hierbei trat zuerst eine sehr starke Fäulnis ein, worauf die Masse allmählig eintrocknete, bis zuletzt eine stark verschimmelte trockene Substanz zurückblieb. Diese wurde mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure ausgezogen und der Auszug in zwei gleiche Theile getheilt. Der eine Theil wurde mit Phosphormolybdänsäure ohne Weiteres gefällt und der Niederschlag mit caustischer Baryterde im Ueberschufs gemengt und eingetrocknet. Die eingetrocknete Masse mit Alkohol behandelt lieferte eine Lösung, die, selbst braun gefärbt, einen bräunlich gefärbten Rückstand beim Verdunsten hinterliess, in welchem deutlich Krystalle wahrnehmbar waren. Diese gaben mit Schwefelsäure und chromsaurem Kali die bekannte Strychninreaction. — Der andere Theil der chlorwasserstoffsäuren Lösung wurde mit einer heissen Auflösung von Chlorblei so lange versetzt, als noch ein Niederschlag entstand. Nachdem dieser abfiltrirt und das überflüssige Blei aus der Lösung durch Schwefelwasserstoffgas entfernt worden war, entstand nach dem Filtriren eine helle Lösung, welche nach dem Verjagen des Schwefelwasserstoffs mit Phosphormolybdänsäure den reinen hellgelben Niederschlag gab, aus welchem wie

oben das Alkaloid ausgeschieden und in Alkohol gelöst wurde. Die Lösung war ungefärbter als bei dem vorhergehend befolgten Verfahren, und hinterließ fast ganz reine Strychninkrystalle, welche die bekannte Reaction auf eine ausgezeichnete Weise zeigten.

V. Ein Kaninchen wurde mit einer Strychninlösung, welche 1 Gran enthielt, getödtet. Der Cadaver wurde bis zur vollständigen Fäulnis liegen gelassen, und da hierbei alles zu einer fauligen Masse zergangen war, aus welcher sich keine bestimmten Theile mehr absondern ließen, so wurde das Ganze mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure behandelt und der Auszug mit Phosphormolybdänsäure gefällt. Der hierdurch erhaltene Niederschlag war sehr voluminös und durch theilweise Reduction der Molybdänsäure grünlich gefärbt. Nachdem er durch caustische Baryterde zersetzt war, wurde durch Alkohol eine sehr bitter schmeckende Auflösung erhalten, welche beim Verdunsten eine amorphe, zu einem durchscheinenden Firnifs eintrocknende Masse lieferte, mit welcher die Strychninreaction nicht deutlich erhalten werden konnte. Dieses war nur möglich, nachdem der Rückstand mehreremal mit Aether behandelt worden und die erhaltenen Auszüge wieder verdunstet waren. Hierbei wurde eine dem Leim ähnliche Substanz als in Aether unlöslich ausgeschieden.

VI. Da nun nach dem Vorhergehenden der durch das Reagens in einem Auszug organischer Körper entstandene Niederschlag neben dem Alkaloid auch noch fremdartige färbende Stoffe, und, wie directe Versuche bestätigten, auch noch Leim enthalten kann *), so wird es in manchen Fällen nöthig, das aus dem Niederschlag abgeschiedene Alkaloid vor Anstellung

*) Leim wird durch Molybdänsäure vollständig aus seinen Lösungen gefällt.

der speciellen Reaction zu reinigen. Der hierbei zu befolgende Weg wird durch die jedesmaligen Umstände bedingt. Manchmal ist es nützlich, vor Anwendung des Reagens die färbenden fremden Stoffe durch ein Metallsalz zu fällen, meistens aber ist es vorzuziehen, ohne Rücksicht auf die durch Chlorwasserstoffsäure ausgezogenen färbenden Substanzen, das Alkaloïd durch das Reagens zu fällen, es aus dem Niederschlag durch eine Basis abzuscheiden und dann erst zu reinigen, welches bei den in Aether löslichen am besten durch dieses Lösungsmittel geschieht.

VII. Mit Berücksichtigung der angeführten Thatsachen kann nun folgender Gang zur Abscheidung von Alkaloïden aus organischen Gemengen befolgt werden :

Das Gemenge wird mit Wasser, welches mit Salzsäure stark angesäuert worden ist, wiederholt ausgezogen, der Auszug bei 30° bis zur Consistenz eines dünnen Syrups abgedampft, dann mit Wasser verdünnt und nach mehrstündigem Stehenlassen an einem kühlen Orte filtrirt. Die filtrirte Flüssigkeit wird mit Phosphormolybdänsäure im Ueberschufs versetzt, der Niederschlag filtrirt, mit Wasser, dem etwas Phosphormolybdänsäure und Salpetersäure zugesetzt worden, ausgewaschen und dann nach vollständigem Auswaschen noch feucht in einen Kolben gespült. Jetzt wird caustischer Baryt bis zur alkalischen Reaction hinzugesetzt, und nachdem der Kolben mit einem Entwicklungsrohr versehen worden, welches mit einem salzsäurehaltenden Kugelapparat in Verbindung steht, anfangs gelinde, dann stärker erhitzt. Ammoniak und die etwa vorhandenen flüchtigen Alkaloïde werden ausgetrieben, an die Salzsäure gebunden und können nun auf eine passende Weise untersucht werden. Der Rückstand in dem Kolben wird vorsichtig bis zur Trockne eingedampft, nachdem vorher durch einen Strom von Kohlensäure die überschüssige Baryterde

gefällt worden, und dann mit starkem Alkohol ausgezogen. Beim Verdunsten des Alkohols bleibt das Alkaloid nun entweder in einem so reinen Zustande zurück, dafs die speciellen Reactionen damit angestellt werden können, oder es mufs vorher noch durch wiederholtes Auflösen in Alkohol oder Aether gereinigt werden.

Aufser den hier mitgetheilten haben vielfach in meinem Laboratorium wiederholte Versuche die Zweckmäfsigkeit der angegebenen Verfahrungsweise und besonders die Brauchbarkeit der Phosphormolybdänsäure als Fällungsmittel für Alkaloide ergeben, so dafs ich auf dieselbe als ein bei chemischen Untersuchungen in vielen Fällen sehr schätzbares Hilfsmittel aufmerksam mache.

Untersuchung einiger Sorten württembergischer Weine aus den Jahren 1783, 1811, 1846, 1854, 1855 und 1856 ;

von Dr. *Paul Bronner* in Stuttgart.

Die neuere chemische Literatur ist reich an Arbeiten über eine grofse Zahl europäischer und aufseuropäischer Weine. Die meisten dieser Untersuchungen haben spanische, französische, ungarische und Rhein-Weine zum Gegenstand; über württembergische Weine ist mir dagegen keine vollständigere Arbeit bekannt geworden, wohl aber sind Bestimmungen des spec. Gewichts, des Zucker- und Säuregehalts

von *Weinmosten* vorhanden. Es schien mir deshalb kein ganz unnützes Unternehmen zu sein, württembergische Weine aus guten Lagen auf ihren Alkohol-, Säure-, Extract- und Zuckergehalt zu untersuchen.

Das Material ist mir aus dem Keller der königl. Hofkammer zur Verfügung gestellt worden. Nr. 3 ist in Flaschen, alle übrigen in Fässern.

Durch diese Untersuchung suchte ich mir zugleich Gewissheit zu verschaffen, ob die Balling'sche saccharometrische Weinprobe hinreichend genaue Resultate gebe, um wenigstens für die Praxis — namentlich die *Weinveredlung* — anwendbar zu sein. Die unten folgende Tabelle enthält nun :

a. Das spec. Gewicht des frischen Weins, bei 12°,5 R. = 15°,6 C.

b. Das spec. Gewicht des auf etwa $\frac{1}{4}$ eingekochten und mit Wasser wieder bis zum anfänglichen Volumen verdünnten Weins.

c. Den Alkoholgehalt, durch Destillation bestimmt. 100 CC. Wein wurden unter Zusatz von etwas Kreide (um die etwa vorhandene Essigsäure zurückzuhalten) auf etwa $\frac{1}{4}$ abdestillirt, das Destillat mit Wasser wieder auf 100 CC. gebracht und von diesem Gemisch bei 15°,6 C. das spec. Gewicht bestimmt. Offenbar hat der so erhaltene verdünnte Weingeist genau denselben Gehalt an absolutem Alkohol, wie der Wein. Die Tabelle von Drinkwater (Muspratt's technische Chemie, S. 271) giebt die dem spec. Gewicht entsprechenden Gewichtsprocente an absolutem Alkohol an. Ich wählte die Drinkwater'schen Bestimmungen, weil diese durch die Zahlen von Fownes (daselbst S. 281) vollkommen bestätigt worden sind, während die Tabelle von Meifsner mit den Beobachtungen Anderer weniger genau übereinstimmt.

d. Den Alkoholgehalt, durch Rechnung aus a und b gefunden. Bekanntlich drückt, wenn a und b die oben angegebene Bedeutung haben, $1 + a - b$ das spec. Gewicht eines Weingeistes aus, der denselben Gehalt an absolutem Alkohol besitzt, wie der Wein. Die Zahlen c und d mußten also übereinstimmen; da dieß bei vier Bestimmungen hinreichend genau der Fall war, habe ich das fernere Destilliren unterlassen.

e. Den Alkoholgehalt, nach Balling's Formeln berechnet. Bezeichnet m die Saccharometeranzeige des frischen Weins, n die des gekochten und wieder auf sein ursprüngliches Volumen gebrachten, c die Attenuationsdifferenz, so ist der Alkoholgehalt $A = (n - m) c$. (Balling, Weinbereitung, S. 112.)

f. Den Extractgehalt, direct bestimmt. 20 Cubikcentimeter Wein wurden im Wasserbad eingedampft, der Rückstand noch zwei Stunden lang der Temperatur des kochenden Wassers ausgesetzt, unter eine Glasglocke über concentrirte Schwefelsäure gebracht und nach 6 bis 8 Stunden die Menge des Extracts bestimmt.

g. Den Extractgehalt nach Balling. Die Saccharometeranzeige n des gekochten Weins ist zugleich der Extractgehalt.

h. Die Menge des Zuckers, oder, richtiger gesagt, die Menge sämmtlicher auf alkalische Kupferlösung reducirend einwirkender Substanzen des Weins, als wasserfreier Traubenzucker berechnet. Zur Erkennung der Beendigung der Reaction mußte die Kersting'sche Probe (Blutlaugensalzpapier und verdünnte Säure) zu Hülfe genommen werden, da die überstehende Flüssigkeit stets gelblich oder bräunlich gefärbt war. Nur bei ziemlichem Ueberschuß an caustischer Natronlauge konnten übereinstimmende Resultate erlangt wer-

den. Bei alledem ist die Bestimmung des Zuckers die am wenigsten sichere. Siehe ferner unten.

i. Die Menge der freien Säure, als Weinsäurehydrat berechnet. Die Bestimmung geschah durch Titriren mit verdünnter kohlenstofffreier Natronlauge, die auf Zehntel-Normalkleesäure gestellt war. Jeder Cubikcentimeter dieses Zehntel-Normalnatrons entsprach daher 0,0075 Grm. Weinsäurehydrat. Die Beendigung der Reaction ist, der dunkelen Färbung wegen, die der Wein annimmt, nicht mit Lackmuspapier, sondern nur mit Lackmuspapier zu erkennen.

k. Das spec. Gewicht des Weinmosts, aus welchem der Wein entstanden ist, nach Balling, durch Berechnung gefunden. Hierzu diene die Formel $p = \frac{n - m}{q - 1} + n$, wobei n und m die bei e angegebene Bedeutung haben, q den Attenuationsquotienten vorstellt. Da jedoch im Traubensaft auch Weinstein enthalten ist, der bei der Gährung und dem Lagern sich zum größten Theil ausscheidet, so ist, um dem Einfluß desselben auf Vergrößerung des spec. Gewichts des Weinmosts einigermaßen Rechnung zu tragen (nach Balling, S. 115), etwa 0,5 zu obigem Werth von p zu addiren. Die so erhaltenen Saccharometerprocente wurden nach Tabelle IV in Balling's Gährungschemie in spec. Gewichte umgewandelt.

l. Das spec. Gewicht des Weinmosts durch Beobachtung an der Kinzelbach'schen Mostwage in den betreffenden Jahrgängen bestimmt.

Nr.	Spec. Gewicht d. fri- schen Weins	Alkohol in Gewichts- procenten			Extract in pC.		Zucker in pC. h. als was- serfreier Trauben- zucker	Freie Säure in pC. i. als Wein- säure- hydrat	Spec. Gewicht des Weinmosts	
		a. d. fri- schen Weins	b. d. ge- koch- ten Weins	c. durch Destil- lation a. u. b.	d. durch Rechn. a. u. b.	e. nach Balling's Formeln			f. direct bestimmt	g. nach Balling
1.	1783r	0,9971	1,0065		6,69	2,25	0,18	0,70		
2.	1811r	0,9971	1,0093		7,23		0,20	0,77	1,0810	94°=1,094
3.	1846r	0,9944	1,0092	9,20	9,05		0,21	0,58	1,0784	92°=1,092
4.	1854r	0,9941	1,0086		8,84		0,13	0,67	1,0756	86°=1,086
5.	1855r	0,9938	1,0079	8,55	8,55	1,98	0,09	0,73	1,0679	80°=1,080
6.	1855r	0,9944	1,0070		7,50		0,11	0,69	1,0724	87°=1,087
7.	1855r	0,9944	1,0078	7,92	8,06		0,16	0,65	1,0725	82°=1,082
8.	1855r	0,9951	1,0084		7,99		0,20	0,69	1,0767	80°=1,080
9.	1855r	0,9980	1,0115		8,13	2,82	0,16	0,90	1,0702	79°=1,079
10.	1856r	0,9981	1,0105		7,37		0,13	0,75	1,0767	80°=1,080
11.	1856r	0,9982	1,0117	8,80	8,13		0,11	0,70	1,0788	92°=1,092
12.	1856r	0,9937	1,0084		8,98		0,13	0,83	1,0766	84°=1,084
13.	1856r	0,9941	1,0083		8,62		0,13	0,83		

Aus dieser Zusammenstellung lassen sich nun, wie mir scheint, folgende Schlüsse ziehen :

a) *In Bezug auf die Weine selbst.*

Die rothen Weine haben ein entschieden größeres spec. Gewicht und damit zusammenhängend einen größeren Extractgehalt, als die weissen. Bei Nr. 1 und 2 ist das spec. Gewicht durch das Alter und die damit verbundene Concentration (in den Fässern) größer geworden, als es ursprünglich war.

Auffallend ist der geringe Alkoholgehalt der beiden ältesten Weinsorten 1 und 2; ohne Zweifel war derselbe ursprünglich größer, denn nur stärkere Weine konnten sich so lange Zeit gut erhalten. Der Alkoholgehalt hat also durch das Zehren bedeutend abgenommen; es verhalten sich demnach die Wände der Fässer durchaus nicht in gleicher Weise zum Wein, wie die Thierblase (in den bekannten Sömmering'schen Versuchen). Es wäre durch Versuche zu entscheiden, ob dem Zehren durch äußerliches Ueberziehen der Fässer mit Wasserglas entgegengewirkt werden könnte, ohne dadurch der Qualität des Holzes zu schaden, d. h. ohne es zum „Ersticken“ zu disponiren.

Wenn man von Nr. 1 und 2, als abnormen Qualitäten, absieht, so erkennt man, dafs die besseren württembergischen Weine einen Gehalt an freier Säure zwischen 0,5 und 0,8 pC. und einen Alkoholgehalt von über 8 Gewichtsprocenten zeigen. Beim Veredeln der Weine ist demnach hierauf Rücksicht zu nehmen.

Der sogenannte Zucker macht nur einen kleinen Theil des Extracts aus, in obigen Weinen höchstens $\frac{1}{11}$ desselben. Uebrigens scheint es mir zweifelhaft, ob der Körper, welcher auf alkalische Kupferlösung reducirend wirkt, wirklich Zucker ist; denn es ist auffallend, dafs sich eine so geringe Zucker-

menge neben einer verhältnißmäfsig bedeutenden Menge hefebildender Stoffe, die in jedem nicht *sehr* alten Wein immer noch vorhanden sind, unzersetzt hätte erhalten sollen. Setzt man nämlich zu abgelagerten Weinen (denen sogar durch mehrmalige Schönung ein beträchtlicher Theil ihrer hefebildenden Substanzen entzogen worden sein kann) käuflichen Traubenzucker (d. h. mittelst Schwefelsäure bereiteten Stärkezucker) zu, so geräth der Wein bei geeigneter Temperatur früher oder später in erneuerte Gährung. Nr. 4 enthielt noch so viel hefebildende Stoffe, dafs $\frac{1}{6}$ seines Gewichts an Traubenzucker, den ich innerhalb 10 Tagen nach und nach zusetzte, vollständig vergohr; möglich, dafs die gährungerregende Kraft des Weins dadurch nicht erschöpft war, denn ich führte den Versuch nicht zu Ende:

b) *In Bezug auf die Untersuchungsmethoden.*

Die Zahlen c und d stimmen, wie zu erwarten stand, gut überein. Die Zahlen e nach Balling's Formeln sind dagegen, mit Ausnahme von Nr. 3, sämmtlich zu hoch. Der Unterschied ist jedoch unbedeutend und nicht gröfser, als der Unterschied zwischen d und denjenigen Zahlen, die man bei Zugrundelegung der Meifsner'schen Tabelle statt der Drinkwater'schen erhalten haben würde. Man wird daher, wenigstens für die Praxis, die durch ihre grofse Einfachheit sich auszeichnende Untersuchungsmethode Balling's wohl anwenden können.

Die Uebereinstimmung zwischen f und g ist ebenfalls vollkommen befriedigend. Eine genaue directe Bestimmung des Extractgehalts ist äufserst zeitraubend; sobald nämlich das Extract Syrupconsistenz angenommen hat, hält es mit grofser Hartnäckigkeit Wasser zurück, so dafs nur eine über 100° steigende Temperatur oder mehrstündiges Erhitzen im Wasserbad und darauf folgendes längeres Verweilen über Schwefelsäure

zu constanten Zahlen führt. Es wird deshalb der Extractgehalt zweckmäßiger nach Balling, als direct, bestimmt werden.

Zwischen den Zahlen *k* und *l* ist jedoch keine Uebereinstimmung zu bemerken. Offenbar ist der Einfluss der im Traubensaft enthaltenen hefebildenden Stoffe auf Vergrößerung seines spec. Gewichts kein geringer; diesen hat Balling jedoch nicht oder nicht genügend berücksichtigt. Ueberhaupt dürfte die Richtigkeit einiger in Balling's Werk aufgeführter Zahlen bezweifelt werden müssen; dort ist z. B. S. 112 bis 116 angegeben, dass ein rother Melniker Wein von 9,016 Gewichtsprocenten Alkohol und 2,35 pC. Extract eine ursprüngliche Mostconcentration von 19,175 pC. — d. h. ein spec. Gewicht von $1,079 = 79^{\circ}$ — gehabt habe. Diefs ist jedoch sicherlich viel zu wenig; denn Nr. 3 und Nr. 11, die beiden einzigen der von mir untersuchten Weine, die einen gleich hohen Alkoholgehalt und nahezu denselben Extractgehalt besitzen, zeigten 92° und 94° (an der Kinzelbach'schen Wage). Ferner soll weißer Czernoseker Wein von 9,80 Gewichtsprocenten Alkohol- und 2,12 pC. Extractgehalt nur einer ursprünglichen Mostconcentration von 20,26 pC. entsprechen. Diefs ist ebenfalls zu niedrig; denn wenn der ganze Extractrückstand aus Zucker bestanden hätte, so wären $20,26 - 2,12 = 18,14$ pC. Zucker in der Gärung verschwunden und diese hätten im günstigsten Falle 9,25 pC. Alkohol liefern können; war aber kein Zucker im Extract enthalten, so war im Most nur $20,26 - 2,12 = 18,14$ pC. Zucker vorhanden, der bei vollständiger Vergärung und ohne allen Verlust höchstens 9,25 pC. Alkohol, aber niemals 9,80 pC. liefern konnte.

Man sieht, dass die für die Praxis allerdings nicht sehr wichtige, aber wissenschaftlich interessante Aufgabe: aus

einem gegebenen Wein dessen ursprüngliche Mostconcentration zu bestimmen, noch nicht gelöst ist.

In Bezug auf die von Kletzinsky in der Wiener medicinischen Wochenschrift 1855 aufgestellte Behauptung, daß die Menge der Phosphorsäure im Wein ein ganz richtiges Maß zur Beurtheilung der Güte der Weine abgebe, besser noch als die Menge des Extracts und Alkohols, untersuchte ich Nr. 1 auf seinen Phosphorsäuregehalt. 100 Cubikcentimeter Wein wurden mit Salmiak und Ammoniak vermischt, wodurch jedoch nicht reine phosphorsaure Ammoniak-Magnesia, sondern ein Gemenge derselben mit einem flockigen dunkelrothbraunen Niederschlag *) abgeschieden wurde, der, gewaschen und geglüht, 0,067 Grm. wog. Diefs beträgt, als reine phosphorsaure Ammoniak - Magnesia betrachtet, nahe 0,07 pC., eine Menge, die so gering ist, daß eine fernere Bestimmung der Phosphorsäure in den übrigen Weinsorten als sehr überflüssig erscheinen mußte.

Der Gehalt an Asche in Nr. 1 betrug 0,25 pC.

Stuttgart, im Juni 1857.

Ueber die näheren Bestandtheile des Scammoniums; von Dr. *Franz Keller* in Speyer.

Unter dem Collectivbegriffe „Harze“ pflegt man in der organischen Chemie eine Menge von Körpern verschiedenster Natur zu vereinigen, welche nur den einen gemeinschaft-

*) Ein Beweis, daß der Wein früher roth gewesen und nur durch das Alter weiß oder vielmehr gelb geworden war.

lichen Gattungscharacter haben, das man, etwa mit Ausnahme der aus ätherischen Oelen durch einfache Oxydation oder Wasserstoffsubstitution entstandenen Harze, über ihren chemischen Grundbestand wenig mehr als gar Nichts weiß. Schon die Verschiedenheit der Bildung und Gewinnung deutet auf wohl eben so verschiedene Constitution hin. Während die einen als normale Absonderungen zu betrachten sind, werden andere erst durch Einschnitte in Stengel und Wurzel gewonnen, sind sonach Säfte, welche noch zur Ernährung der Pflanze bestimmt sind. Wieder andere bilden sich erst durch den einfachen Stich oder die Einimpfung von fermentartigen Stoffen durch Insecten, namentlich der Coccus- und Aphisarten auf verschiedenen Pflanzentheilen. Der s. g. Honigthau scheint ebenfalls nichts anderes zu sein, als die durch massenhafte Anhäufung von Blattläusen und Verletzung der Blätter entstandene zuckerhaltige Ausschwitzung.

Es hat nicht an Versuchen gefehlt, die Menge verschiedenster Harze nach gewissen Grundsätzen zu ordnen, von denen jeder den Character der herrschenden chemischen Zeitrichtung an sich trug. So z. B. hat Unverdorben sie nach ihrem Verhalten zu Basen in stark, mäsig- und schwach-electronegative und in indifferente Harze eingetheilt. Johnston hat die Radicale zu bestimmen gesucht, welche den Harzgruppen zu Grunde liegen, und so die schwefelhaltigen der Ferulaarten von den schwefelfreien getrennt. Wenn auch seine Systematik der Harze, die er sämmtlich auf zwei Typen von der Formel $C_{40}H_{32}O_x$ und $C_{40}H_{24}O_x$ zurückführen will, einseitig genannt werden muß, so gebührt ihm doch das große Verdienst, durch gute Elementaranalysen der rein dargestellten Harze sichere Anhaltspunkte für spätere Untersuchungen geliefert zu haben. Namentlich sind es einige wenige s. g. Harze mit hohem Sauerstoffgehalte, welche schon früher die Vermuthung erweckten, das sie zerlegbare

Atomgruppen enthielten. Als die erste Arbeit in dieser Richtung veröffentlichte Dr. G. Kayser die in diesen Annalen Bd. LI enthaltene Untersuchung über das Jalappenharz, zunächst über das in Aether unlösliche Harz der Wurzel von *Convolvulus schiedeanus*. Er erkannte, daß dieses Harz durch Behandeln mit Alkalien unter Aufnahme von Wasser in eine Säure übergeführt und durch Salzsäure in einen neutralen ölartigen Körper und in Zucker gespalten wird. Er stellte sonach das von ihm Rhodeoretin genannte Harz in die damals noch sehr kleine Reihe von Glucosiden.

Später unterwarf Dr. W. Mayer (diese Annalen LXXXII) dieses Harz einer wiederholten Untersuchung, welche zur Aufstellung einer rationelleren Formel für das später von ihm Convolvulin genannte Harz, so wie zu einer genaueren Einsicht in die Bildung der Glucosidsäure und deren Spaltung führte. In einer anderen Abhandlung macht uns Dr. Mayer mit dem in Aether löslichen Harze von *Convolvulus orizabensis*, dem Jalappin, bekannt, welches er ebenfalls als ein Glucosid erkannte und dessen Spaltungsproducte nach ihm homolog sind.

Die vorliegende Arbeit gilt einem anderen sog. Harze aus der Familie der Convolvulaceen, dem Scammonium, welches sich ebenfalls als ein Glucosid erwies, das den beiden genannten Harzen wenigstens in seiner elementaren Zusammensetzung homolog zu sein scheint.

Das Scammonium wird bekanntlich durch Einschnitte in die Wurzel von *Convolvulus Scammonia* L., welche namentlich in Kleinasien cultivirt wird, und Ausfließenlassen des weißen Milchsaftes gewonnen. Auch von *Periploca Secamone* L. soll ein Theil des in den Handel gebrachten Harzes stammen. Ueberhaupt läßt die pharmaceutische Waarenkunde für eine genauere Unterscheidung der Scammoniumsorten und ihrer eigentlichen Abstammung noch Manches zu wünschen übrig.

Durch Austrocknen desselben an der Sonne erhält man das sog. Jungfernsammonium, *Sc. virgineum*, *Sc. in lacrymis*. Nach Landerer's Mittheilungen wird in vielen Gegenden (Smyrna) die Wurzel (samt Stengel und Blättern?) ausgekocht und das Extract in einem Kessel erkalten lassen. Das reine Harz schwimmt oben an und bildet die beste Sorte, während die unteren Schichten als geringere Qualität ebenfalls in den Handel kommen. Als so gewonnenes Harz scheinen die in manchen Apotheken sich findenden, von Blasenräumen durchsetzten halbverkohlten Massen betrachtet werden zu müssen, deren Wirksamkeit sehr in Frage zu stellen ist. Nach dem bekannten Droguisten Hasselquist kommt das beste Scammonium aus der Umgebung von Aleppo.

Nach Russel liefert eine Wurzel in 12 Stunden zwei Drachmen Harz, so dafs bei dem hohen Preise selbst schlechter, mit Brodteig, Kalk u. a. Stoffen verfälschter Waare, zu dem gegenwärtigen enormen Preise von 24 Gulden per Pfund die Arbeit gewifs als eine recht lohnende erscheinen mufs.

Ich hatte Gelegenheit, bei der nachstehenden Untersuchung sehr verschiedene Sorten von Harz kennen zu lernen; unter anderen kamen mir muschelige Stücke von hellgrauer Farbe, von grofser Härte, nur an der Oberfläche mit hellem Harz überstrichen, vor, welche an Weingeist kaum 20 pC. abgaben, und deren unlöslicher Rückstand fast ganz aus Stärkmehl bestand.

Ein sehr reines Harz erhielt ich durch die Bassermann'sche Handlung in Mannheim in hellgrauen bestaubten Stücken unter der Bezeichnung Jungfernsammonium. Auf dem Bruch glänzend, grünlich-schwarz. Beim Befeuchten mit Wasser auf der Oberfläche matt werdend, mit Wasser zusammengerieben eine Emulsion gebend. Es erweichte schnell auf der Zunge und hinterliefs einen kratzenden Geschmack im Halse.

Seine purgirende Wirkung war schon in kleinen Dosen bemerkbar.

Beim Zerreiben verbreitete es einen eigenthümlichen Brodgeruch.

In Weingeist und Aether mit Zurücklassung eines geringen erdigen Rückstandes löslich. Eine andere Sorte von mehr brauner Farbe und mattem Bruch enthielt viel Chlorophyll, was die Reinigung sehr erschwerte. Zur Darstellung des reinen Harzes wurde dasselbe gepulvert, mit Alkohol unter Zusatz von frisch ausgeglühter Knochenkohle ausgekocht, die filtrirte Lösung mit Wasser bis zu anfangender Trübung versetzt und noch ein- oder zweimal mit Knochenkohle behandelt, bis die Lösung völlig farblos erschien.

Nach dem Abdestilliren des Alkohols hinterblieb beim weiteren Verdunsten im Wasserbad unter Wasserzusatz ein nur schwach gelblich gefärbtes, weichflüssiges Harz, welches beim Ausziehen mit einem Glasstabe den schönsten Seidenglanz zeigte. Es wurde wiederholt mit Wasser ausgekocht und im Wasserbade zur Trockne gebracht, wobei es brüchig und durchsichtig wurde und leicht gepulvert werden konnte. Das Pulver erschien vollkommen weifs.

Ich zog diese Behandlung einer Auflösung in Aether vor, da ich mich überzeugte, dafs dem Harze kleine Mengen von Aether hartnäckig anhafteten, wie dies auch von Pelouze und Strecker bei der Gerbsäure beobachtet worden.

Zur Vorbereitung für die Analyse wurde das Harz längere Zeit im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, bis es 3 Tage über nicht mehr an Gewicht abnahm.

Die Verbrennung geschah mit der von Prof. v. Liebig für sehr kohlenstoffreiche Körper empfohlenen Mischung von chromsaurem Bleioxyd mit $\frac{1}{6}$ seines Gewichtes von doppeltchromsaurem Kali.

0,1942 Grm. Harz gaben 0,404 CO₂ und 0,146 HO.

0,1624 Grm. Harz lieferten 0,3375 CO₂ und 0,1224 HO.

Hieraus berechnet sich die im weiteren Verlaufe der Untersuchung zu rechtfertigende Formel :

	berechnet		gefunden		Mittel d. Analysen
C	76 = 456	56,78	56,69	56,67	56,65
H	67 = 67	8,34	8,34	8,42	8,39
O	35 = 280	34,88	—	—	34,96
	803	100,00			100,00.

Johnston stellte für das Scammonium die Formel C₄₀H₃₃O₂₀ auf; die von ihm erhaltenen Resultate, nach dem dermaligen Kohlenstoffäquivalent zu 6 (H=1) berechnet, sind folgende :

	berechnet		Mittel der Analysen
C	40 = 240	55,42	54,69
H	33 = 33	7,69	7,72
O	20 = 160	36,89	36,59
		433.	

Kohlenstoff und Wasserstoff sind sonach zu nieder, Sauerstoff zu hoch gefunden. Die verdoppelte Formel : C₈₀H₆₆O₄₀ mit der obigen verglichen würde 41 O erfordern, sonach gegenüber obigen Resultaten um 6 Aeq. Sauerstoff und 4 Aeq. Kohlenstoff zu hoch erscheinen.

Da mir Johnston's Originalabhandlung in den Philosophical Transactions nicht zu Gebote steht, muß ich mich auf die Vermuthung beschränken, daß das Harz vor der Analyse auf 100° erhitzt oder geschmolzen wurde.

Trägt man reines Scammonium in eine kochende Barytlösung ein, so wird es unter Entwicklung eines aromatischen, an Hopfenöl erinnernden Geruches zu einer klaren Flüssigkeit gelöst, aus welcher das Harz durch Salzsäure nicht wieder gefällt wird. Man entfernt den Baryt durch vorsichtigen Zusatz von verdünnter Schwefelsäure und kocht ihn

zur Beseitigung kleiner Mengen überschüssig zugesetzter Schwefelsäure mit frisch gefälltem aufgeschlämmtem Bleioxyd. Aus der filtrirten Lösung ist eine kleine Menge gelösten Bleis mit Schwefelwasserstoff abzuscheiden. Man erhält so eine stark saure Flüssigkeit, welche beim Abdampfen im Wasserbad eine amorphe, rissige, gummiartige Masse, ohne Spuren von Krystallisation, darstellt. Läßt man dieselbe kurze Zeit stehen, so scheiden sich sternförmige Gruppen eines fetten Körpers ab, welcher im Wasser unlöslich ist und daher leicht abgeschieden werden kann.

Das Scammonium geht sonach durch Kochen mit Alkalien in eine Säure über, welche ich als *Scammoninsäure* bezeichnen will. Neutrale Metallsalze geben mit derselben keine Fällung, basisch-essigsäures Bleioxyd erzeugt einen voluminösen Niederschlag.

Ich zog es vor, statt der Säure, die ohnehin wegen ihrer sehr hygroscopischen Eigenschaften und ihrer großen Neigung, sich zu zersetzen, keine genauen Resultate versprach, ihr Bleisalz zu analysiren. Zu diesem Behufe wurde eine Lösung von Scammoninsäure mit einem kleinen Ueberschuss von Ammoniak versetzt und mit neutralem essigsäurem Bleioxyd ausgefällt. Der flockige, leicht sich absetzende Niederschlag wurde wiederholt in verdünnter Essigsäure gelöst und wieder mit der kleinsten Menge von Ammoniak abgeschieden. Auf dem Filter läßt er sich nicht gut auswaschen, da er nach und nach zu einer harzigen Masse zusammensinkt, die schwer vom Papier zu entfernen ist, daher wurde er durch öfteres Decantiren gereinigt. Der über Schwefelsäure ausgetrocknete Niederschlag konnte ohne Gewichtsverlust auf 120 bis 130° erhitzt werden.

0,4775 Grm. gaben 0,6052 CO₂ und 0,2250 HO.

0,552 Grm. lieferten 0,2478 PbO, SO₂ = 0,181 PbO.

0,227 Grm. lieferten 0,0752 PbO.

Hieraus berechnet sich unter Annahme derselben Anzahl von Kohlenstoffäquivalenten wie im Harze nachstehende Formel :

	berechnet	gefunden *)
C 76 = 456	34,77	34,55
H 64 = 64	4,88	5,23
O 43 = 344	26,29	26,86
4 PbO = 446,4	34,06	33,36
	<hr/>	<hr/>
	1310,4	100,00.

Freilich ist es nur diese eine Analyse, die ich vorläufig zur Aufstellung der Formel benutzen kann; doch war die Verbrennung ziemlich befriedigend, nur die Differenz der Bleiverbindung läßt den Sauerstoff wechselnd erscheinen. Wenn man bedenkt, wie schwer es ist, nicht krystallisirende Bleiverbindungen mit organischen Körpern von constanter Zusammensetzung zu erhalten, scheint es allerdings gerathener, andere Salze zur Bestimmung des Aequivalentes zu benutzen. Dennoch zeigt obige Analyse zur Genüge, daß bei dem Uebergang des Scammonins in die Glucosidsäure nicht einfach die Elemente des Wassers aufgenommen werden, sondern daß ein nothwendig mit Wasserzersetzung verbundener Eintritt von Sauerstoff stattfindet.

Es ergibt sich hieraus, daß das wasserfreie Scammonin unter Aufnahme von 11 Aequivalenten Sauerstoff in eine Säure übergegangen ist, welche 4 Aequivalente Basis sättigt, sonach noch 4 Wasser mehr besitzt. Die vierbasische Natur möchte sich theils aus der Aufnahme von 4 Aequivalenten Wasser zur Ueberführung der 2 Aequivalente Kohlenhydrat

*) Besser stimmt allerdings die Formel : $C_{76}H_{64}O_{43} = C_{76}H_{64}O_{33} + O_{10}$, wobei sich als Endproduct der Zersetzung nach Abzug aller anderen Factoren $C_4H_4O_{12} = 4 (C_2HO_3) =$ Ameisensäure ergeben würde.

(Dextrin?) $C_{24}H_{30}O_{20}$ in Zucker $C_{24}H_{24}O_{24}$, oder durch die zweibasische, darin enthaltene Scammonolsäure und die den Elementen nach darin befindlichen 2 Aeq. Buttersäure erklären.

Versetzt man die Lösung der Glucosidsäure oder eine Auflösung des Harzes in Kalilauge mit einem Ueberschuss von Schwefelsäure und kocht mit der Vorsicht, dafs man das verdampfende Wasser fortwährend erneuert, da sonst leicht Bräunung der Flüssigkeit eintritt, so trübt sich dieselbe bald; es scheiden sich zahlreiche Oeltröpfchen auf der Oberfläche ab und es entweicht viel flüchtige Säure mit dem eigenthümlichen, von Mayer bei dem Jalappaharz ebenfalls bemerkten Geruch nach Johannisbrod. Nach dem Erkalten findet man die ölige Schichte zu einer strahlig-krySTALLINISCHEN Masse von starkem Seidenglanz erstarrt, welche sich ringförmig an die Wandungen des Gefäßes angelegt hat.

Durch wiederholtes Auswaschen mit heißem Wasser erhält man sie rein; ihr Schmelzpunkt liegt bei 55 bis 56° C.; in Wasser ist sie nicht löslich, wohl aber in Alkohol und Aether; ihre Lösungen reagiren entschieden sauer. Aus Alkohol krystallisirt dieselbe in mikroskopischen Nadeln mit breiter Basis; sie zeigen eine matte Farbe und sind wohl das Hydrat der Säure.

Die mehrmals in heißem Wasser umgeschmolzene Säure im Vacuo über Schwefelsäure getrocknet, zeigte beim Erwärmen in einem Luftstrom von 100° keine Gewichtsabnahme.

Mit der oben erwähnten Mischung verbrannt lieferten :

0,184 Grm. 0,473 CO₂ und 0,198 HO.
 0,197 Grm. 0,504 CO₂ und 0,240 HO.
 0,167 Grm. 0,43 CO₂ und 0,223 HO.

Als die hierzu passende Formel erscheint :

	berechnet		gefunden			Mittel d. Analysen
C	36 = 216	70,13	70,01	69,74	70,28	70,01
H	36 = 36	11,68	11,95	12,03	12,06	12,00
O	7 = 56	18,19	—	—	—	17,99
	<hr/>					
	308.					

Das Barytsalz gab folgende Daten :

0,113 Grm. gaben 0,048 BaOCO_2 = 32,92 pC. BaO

0,117 " " 0,059 BaOSO_3 = 33,33 " "

0,106 " " 0,054 BaOSO_3 = 33,39 " "

sonach im Mittel 33,21 pC., entsprechend einem Aequivalente von 310,6, die Säure als zweibasisch angenommen.

Ich nenne diese Säure, deren Salze noch einer genaueren Untersuchung bedürfen, ihrer jedenfalls nahen Beziehungen zu der Jalappinol- und Convolvulinolsäure wegen *Scammonolsäure*. Die zweibasische Natur wird noch wahrscheinlicher durch eine andere Reihe von Salzen einer zweiten Darstellung, welche im Mittel 20,54 pC. Baryt ergaben.

Behufs Darstellung des Barytsalzes setzt man zu einer warmen weingeistigen Lösung von Scammonolsäure Barytwasser bis zum Vorwalten der alkalischen Reaction. Es erfolgt ein reichlicher voluminöser Niederschlag, der in Wasser so gut wie unlöslich ist, von kochendem Alkohol aber leicht aufgenommen wird. Kocht man zu lange, so dafs sich viel Weingeist verflüchtigt, so scheiden sich saure Salze ab, welche ein heftiges Stofsen bewirken, so dafs der Inhalt des Kolbens leicht herausgeschleudert wird.

Man mufs durch einen erwärmten Trichter filtriren, da bei schon geringer Temperaturerniedrigung das Salz sich ausscheidet. Das beim Erkalten der weingeistigen Lösung erhaltene Salz wird durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt. Der Niederschlag schwindet beim Trocknen bedeutend und stellt dann eine talkartig glänzende blätterige Masse dar.

In der schwefelsäurehaltigen Flüssigkeit, aus welcher sich die feste Säure abgeschieden hat, ist Zucker mit der Trommer'schen Probe in reichlicher Menge nachzuweisen. Das Kupferoxydul fällt ganz besonders schön aus. Ich versuchte seine quantitative Bestimmung, um weitere Anhaltspunkte zur Feststellung des Aequivalents zu gewinnen.

0,454 Grm. reinstes Harz wurden in Kalilauge gelöst, mit Schwefelsäure unter aller Vorsicht längere Zeit im Kochen erhalten, nach 24stündigem Stehen von der ausgeschiedenen Säure getrennt und mit einer frisch bereiteten alkalischen Kupferlösung versetzt.

Die aufgelösten 1,2475 Grm. Kupfervitriol, entsprechend 0,001 Aequivalent oder 0,18 Zucker, wurden auf 100 CC. verdünnt, die Lösung des Harzes auf eben so viel. 10 CC. der Kupferlösung entsprechen 0,018 Zucker. Es wurden verbraucht für 10 CC. Kupferlösung :

im Mittel 8,5 CC.,

sonach $8,5 : 0,018 = 100 : X = 0,210$,

folglich sind in obigen 0,454 Harz 46,2 pC. Zucker enthalten oder daraus gebildet worden, was für ein Kohlenhydrat von der Formel $C_{12}H_{10}O_{10}$ auf ein Aequivalent von 350, für Fruchtzucker ein Aequivalent von 388, oder bei der Annahme von 2 Zucker auf 776 (gefunden 803), auf das Harz andeutet.

Auch die Menge der flüchtigen Säure wurde zu bestimmen gesucht, welche beim Kochen der alkalischen Harzlösung mit Schwefelsäure entsteht. Mayer erwähnt des Geruchs nach Siliqua, der bei der Zersetzung der Glucosidsäure des Jalappenharzes mit Säuren auftritt, doch war die Menge nicht bedeutend genug (circa 1 pC. der aus dem Harze dargestellten Jalappinsäure), um sie näher zu untersuchen, oder bei Aufstellung der Formel in Rechnung zu bringen.

Die Bestimmung des Silbersalzes gab 55,339 pC. Silber, sie ist sonach Buttersäure, für welche die Rechnung 55,38 pC. verlangt. Kocht man nicht mit sehr verdünnter Säure, so geht eine kleine Menge von schwefliger Säure über, welche später beim Sättigen mit Barytwasser kleine, normal ausgebildete rhombische Tafeln von Schwerspath erzeugt, die mit den Krystallen des buttersauren Baryts gemengt sind und beim Umkrystallisiren leicht davon getrennt werden können.

Der buttersaure Baryt ist bekanntlich schwer krystallisirbar. Ich erhielt in der dicken Mutterlauge, welche nach allen Seiten hin rechtwinkelige Krystallskelette zeigte, deutliche Tetraëder mit gerade abgestumpften Ecken, eine Form, welche bis jetzt nicht angegeben wurde.

0,608 Grm. Harz wurde in Kalilauge gelöst und die flüchtige Säure unter guter Abkühlung aufgefangen. Das Destillat forderte zu seiner Sättigung 3,7 CC. einer Barytlösung, wovon 92 CC. zur Sättigung 10 CC. einer Schwefelsäure von 0,679 SO_3 erforderlich waren, sonach entsprechen obige 3,7 CC. = 0,0273 SO_3 = 0,0539 wasserfreier Buttersäure. In 100 Theilen des Harzes sind sonach enthalten circa 10 pC. Buttersäurehydrat, was auf ein Aequivalent von 888 hindeutet.

Ein anderer Versuch gab freilich 406, aber immerhin nahe genug, um zu erkennen, dafs in dem Gesamtgewicht des Harzes nur 1 Aeq. Zucker und $\frac{1}{2}$ Aeq. Buttersäure, oder von ersterem 2, von letzterem 1 Aeq. enthalten ist.

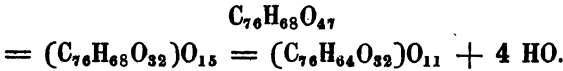
Fassen wir die Resultate der vorstehenden Untersuchung zusammen, so ergibt sich im Wesentlichen Folgendes :

Das sogenannte Scammonium enthält ein Kohlenhydrat ($\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_{10}$ Dextrin?), gepaart mit mehreren Säuren. Die Zusammensetzung dieses Glucosides im reinen Zustande, das Scammonin, kann dargestellt werden durch die Formel :



Beim Kochen mit caustischen Alkalien entsteht aus dem Glucoside eine Säure, die Scammoninsäure, welche bei gleichen Kohlenstoffäquivalenten sich von dem wasserfreien Harze durch ein plus von 4 Wasserstoff und 11 Sauerstoff, sonach durch einen Mehrgehalt von 4 Wasser und 7 Sauerstoff unterscheidet. Vier von diesen Wasseräquivalenten sind durch Metalloxyd verträglich.

Ihre Zusammensetzung ist :

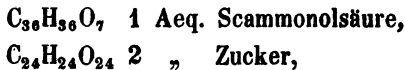


Durch Einwirkung verdünnter Mineralsäuren auf die Glucosidsäure oder die alkalische Harzlösung spaltet sich dieselbe in eine neue Säure, die Scammonolsäure,



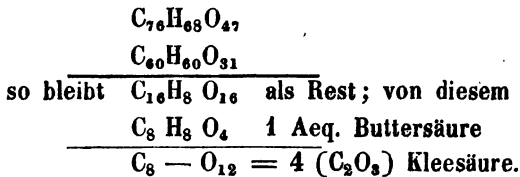
und in Zucker. Außerdem bildet sich eine flüchtige Säure, welche als Buttersäure erkannt wurde.

Stellen wir die erhaltenen Spaltungsproducte zusammen, so bilden



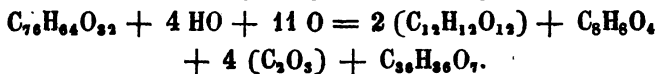
ein Atomcomplex von $C_{60}H_{60}O_{31}$.

Ziehen wir denselben von der wasserhaltigen Scammoninsäure ab,



*) Ich hatte anfangs die Formel $C_{76}H_{64}O_{35}$ aufgestellt, aber das von Mayer für das Convolvulin und Jalappin aufgestellte Schema $C_nH_{n-12}O_{32}$ veranlafte mich zu dieser Aenderung, die später durch die Analyse der Scammoninsäure gerechtfertigt erschien.

Der Procefs der Spaltung ist daher folgender :



Die Nachweisung der Kleesäure ist mir bis jetzt noch nicht gelungen.

Eine genauere Erkenntnifs der Constitution des Scammoniumharzes ist nicht allein von allgemein theoretisch-chemischem und pflanzenphysiologischem Interesse, sondern auch von pharmakodynamischem Werthe, da es gleich dem Jalappenharz zu den kräftigsten Purgirmitteln gehört. Die Bestandtheile für sich können die Ursache dieser Wirkung nicht wohl sein; die Scammonolsäure so wenig, wie die Buttersäure, noch weniger der Zucker; oder wäre die Zersetzung, die das Harz in Berührung mit dem Magensaft oder dem Speichelfermente erleidet, ein Moment des Anstosses zur beschleunigten Verdauung? Immerhin ist die Sache weiterer Versuche werth.

Vorliegende Untersuchungen werden noch ihre weitere Vervollständigung finden durch die Darstellung der Oxydationsproducte des Scammoniums mit Salpetersäure (der bis jetzt erhaltene Körper hat in seinen physikalischen Eigenschaften mit der Ipomsäure große Aehnlichkeit); ferner durch das Verhalten des Harzes zu anderen Oxydationsmitteln, wie der Mischung von Braunstein und Schwefelsäure. Vorläufige Versuche gaben als saures Product Ameisensäure (aus dem Zucker?), ein noch nicht näher untersuchtes Aldehyd und einen neutralen, fettartigen, mit Wasserdämpfen übergelenden Körper, von dem auch kleine Mengen beim Erhitzen von Harz mit sehr concentrirter Kalilösung erhalten werden.

Ueber das Frangulin;

von Dr. *Arthur Casselmann.*

(Mitgetheilt aus dem Laboratorium des Prof. Zwenger in Marburg.)

Die *Cortex Rhamni Frangulae* ist in neuerer Zeit sowohl in chemischer, wie in pharmacologischer Hinsicht mehrfach untersucht worden. Nach diesen Untersuchungen enthält diese Rinde aufser verschiedenen Salzen, Gerb- und Extractivstoffen, einen gelben krystallisirbaren Farbstoff, dessen Eigenschaften, Zusammensetzung und Zersetzungsproducte, soweit es mir möglich war, dieselben zu erforschen, vorzugsweise in der vorliegenden Abhandlung beschrieben werden sollen. Da nämlich die medicinische Wirkung der Cort. Rhamni frangulae eine grofse Analogie mit der der Rhabarberwurzel zeigt, und da ferner vor nicht langer Zeit der Farbstoff in der Rhabarberwurzel, die *Chrysophansäure**), als das eigentlich wirksame Princip erkannt worden ist, so glaubte ich annehmen zu dürfen, dafs beide Farbstoffe identisch seien, und von dieser naheliegenden Idee ausgehend, habe ich die Untersuchung dieser Rinde unternommen und vor allen Dingen die Natur dieses Farbstoffs zu erkennen und festzustellen versucht.

Dieser Farbstoff ist zuerst in Biswanger's Schrift**) über *Rhamnus frangula* und *cathartica* erwähnt. Er bezeichnet denselben als einen von Buchner jun. entdeckten und vorläufig Rhamnoxanthin benannten Farbstoff. Ein weiteres

*) Neues Repertorium für Pharmacie von Buchner, V. Bd., 8. und 9. Heft, S. 392. (Schroff's Versuche über die wirksamen Bestandtheile der Rhabarberwurzel.)

**) Pharmacologische Studien über *Rhamnus frangula* und *Rhamnus cathartica*. München 1850.

Eingehen auf die Eigenschaften und die chemische Zusammensetzung dieses gelben krystallisirbaren Farbstoffs ist vom Verfasser gänzlich vermieden.

Von Buchner*) selbst erschien weit später, wie obige Abhandlung, eine Mittheilung über diesen Farbstoff, wonach er fand, daß ein längere Zeit im pharmacognostischen Cabinet der Universität München aufbewahrtes Stück Wurzelrinde von *Rhamnus frangula* das weiße Stück Papier, worin es eingewickelt, gelb gefärbt hatte. Der Ursache nachforschend, bemerkte er, daß die innere Fläche der Rinde mit einer Menge prächtig goldgelber, seidenartig glänzender Kryställchen bedeckt war. Dieselben für einen eigenthümlichen Farbstoff haltend, versuchte er durch Extraction der Rinde mit Alkohol und mehrfache Behandlung des alkoholischen Extracts mit Aether denselben rein darzustellen. Allein dieses Verfahren sowohl, wie das, ihn vermittelt Sublimation auf Art der Benzoësäure zu erhalten, führte zu keinem günstigen Resultat, so daß ich annehmen darf, daß er denselben niemals ganz rein erhalten hat, zu welchem Schluss die Thatsache berechtigt, daß er bei Aufzählung der Eigenschaften der leichten Löslichkeit des Farbstoffs in Alkohol und Aether erwähnt, eine Thatsache, die nur dann eintritt, wenn fremde Beimengungen, hier insbesondere harzige Stoffe, die leichte Auflöslichkeit des reinen Farbstoffs bedingen.

Buchner hat selbst von diesem unreinen Farbstoff nur so geringe Quantitäten erhalten, daß er die chemischen Eigenschaften nicht einmal genau hat studiren können und auf eine spätere Zeit vertrösten zu müssen geglaubt hat.

Schließlich giebt er an, daß der Farbstoff nicht allein in der Wurzel, sondern, wenn auch in geringerer Menge, in der Stammesrinde vorkäme.

*) Diese Annalen LXXXVII, 218. 1853.

Diese letztere, der Gegenstand meiner Untersuchung, ist seitdem auch von mehreren Andern der Untersuchung unterworfen worden, doch bis jetzt ohne besondern Erfolg. So stellte Dr. Winckler*) in Darmstadt aus der Rinde ein weingeistiges Extract dar. Hinsichtlich der Gewinnung des Farbstoffs zog er die Rinde mit Ammoniak aus und fällte mit Salzsäure, eine Methode, welche ich ebenfalls angewendet habe. Winckler fand hierbei zwei Farbstoffe, der eine, durch Aether ausziehbar, wäre Buchner's „Rhamnoxanthin“, der zweite sei in Aether unlöslich und von dunkelblauer (?) Farbe. Durch wiederholtes Lösen in Aether kann nach ihm der Farbstoff gereinigt (?) werden, mit welcher Methode jedoch ein sehr großer Verlust an Material verbunden sei. Eine Sublimation wollte Winckler nicht gelingen.

Aus vorliegenden Thatsachen geht zur Genüge hervor, daß der Reindarstellung des krystallisirbaren Farbstoffs keine geringen Schwierigkeiten in dem Wege standen, um genug Material zur Untersuchung der Eigenschaften, Zusammensetzung u. s. w. u. s. w. zu erhalten.

Vor Allem lag die Schwierigkeit darin, diesen krystallisirbaren Farbstoff von einem zweiten zu trennen, welcher amorpher harziger Natur ist. Außerdem kommt der krystallisirbare Farbstoff nicht in jeder Rinde vor, vorzugsweise aber in der älteren Rinde der Zweige, während die jüngere frischere denselben in so geringem Mafse enthält, daß gar oft alle Arbeit vergebens ist, wie ich dies leider im Anfang öfters erfuhr. Dagegen fand sich hierbei mehr von dem amorphen, harzigen Farbstoff vor, der möglicherweise durch die Zeit und äußere Einflüsse in krystallisirbaren Farbstoff übergehen kann. In dieser Ansicht bestärkt mich besonders der Umstand, daß die Ausbeute von der älteren, so zu

*) Archiv der Pharmac. Decemberheft 1856, S. 335.

sagen bei den Materialisten abgelagerten Rinde am größten war.

Ehe ich zu meinen eigenen Arbeiten übergehe, sei es mir erlaubt, hier kurz anzuführen, daß Kane in den Beeren der *Rhamnus cathartica* und *tinctoria* ein Zersetzungsproduct eines eigenthümlichen Farbstoffs (Rhamneïn, Chrysorhamnin) entdeckt hat, das er Xanthorhamnin nannte. Um jede Verwechslung zu vermeiden wegen der Aehnlichkeit der Namen, habe ich für den Farbstoff, der zuerst *rein* von mir aus *Cort. Rhamni frangulae* dargestellt worden ist (im unreinen Zustand von Buchner dargestellt „Rhamnoxanthin“ genannt), den Namen „*Frangulin*“ gewählt, und glaube, daß dieser Name um so passender ist, als dieser Farbstoff der *Rhamnus frangula* eigenthümlich zu sein scheint.

Frangulin.

Darstellung. Zur Gewinnung des Frangulins verfährt man folgendermaßen : Die zerkleinerte Rinde wird mehrmals mit ammoniakhaltigem Wasser kochend ausgezogen, wozu man am besten die zinnerne Destillirblase eines Dampfapparats benutzen kann. Die dunkelroth gefärbten Colaturen versetzt man mit Salzsäure und läßt ruhig absetzen. Beim ersten Auszug dauert dießs gewöhnlich mehrere Wochen, bei den folgenden nur etliche Tage. Die schwarzbraunen Niederschläge werden abfiltrirt, ausgewaschen und unter Zusatz von neutralem essigs. Bleioxyd mit 80grädigem Alkohol kochend behandelt. In Alkohol löst sich beinahe der ganze Niederschlag mit intensiv braungelber Farbe auf. Durch essigsäures Bleioxyd werden Verunreinigungen, Gerbstoff u. s. w. niedergeschlagen, während die Lösung, die noch heiß filtrirt wird, den Farbstoff in Auflösung enthält. Diese Lösung versetzt man nun am einfachsten mit Wasser bis zur starken Trübung, erhitzt, bis dieselbe wieder verschwunden, und läßt ruhig stehen. Nach

mehreren Wochen setzt sich dann meist schon etwas krystallinisch das Frangulin ab, welches so lange aus siedendem Alkohol umkrystallisirt wird, bis es sich aus der noch heißen Lösung mit Seidenglanz ausscheidet. Nur auf diese Weise gelingt es, den hartnäckig anhängenden amorphen harzigen Farbstoff zu entfernen, wobei jedoch ein großer Verlust an Material kaum zu vermeiden ist.

Eine zweite Methode, die rascher zum Ziele führt und zum Theil den Verlust des Alkohols vermeidet, welcher letztere bei obiger Methode durch Verdünnen mit Wasser so gut wie verloren geht, besteht darin, die alkoholische Lösung nach Abfiltration vom essigsäuren Bleiniederschlag mit Bleioxydhydrat, oder in dessen Ermangelung mit basisch-essigsäurem Bleioxyd zu schütteln, wodurch alles Frangulin gefällt wird. Der ausgewaschene, abfiltrirte Niederschlag wird am besten mit sehr verdünntem Weingeist übergossen und vermittelt Einleiten eines starken Stromes von Schwefelwasserstoffgas zersetzt. Das gebildete Schwefelblei hält, wenn nun dieser Brei mit kochendem Alkohol ausgezogen wird, den meisten harzigen Farbstoff zurück. Die so erhaltene Lösung wird mit wenig Wasser verdünnt und das sich absetzende Frangulin durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Bei dieser Methode ist jedoch der Uebelstand zu berücksichtigen, daß beim Einleiten von überschüssigem Schwefelwasserstoffgas, was nicht zu vermeiden ist, dieses sich leicht zersetzt und Schwefel abscheidet, welcher letztere von kochendem Alkohol gelöst, beim Erkalten in farblosen Nadeln mit dem Frangulin sich ausscheidet und so nicht allein zu Verunreinigungen des Präparats selbst, sondern auch zu Täuschungen Veranlassung geben kann.

Eigenschaften. Das reine Frangulin bildet citronengelbe krystallinische Massen mit mattem Seidenglanz. Unter dem Mikroskop erscheint es in hellgelben, durchsichtigen, qua-

dratischen Tafeln. Es schmilzt bei ungefähr $+ 249^{\circ} \text{C.}$, indem es unter Entwicklung von gelben Dämpfen und theilweiser Zersetzung anfängt, in goldgelben, mikroskopischen Nadeln zu sublimiren. Es ist ohne Geruch und Geschmack, in Wasser fest und ganz unlöslich, dagegen vollständig löslich in 160 Theilen 80procentigem warmem Alkohol, aus welcher Lösung es sich beim Erkalten beinahe vollständig krystallinisch wieder ausscheidet, sogleich aber beim Verdünnen mit Wasser. Kalter Aether löst fast gar nichts, kochender nur eine geringe Menge, dagegen löst es sich wieder in kochenden fetten Oelen, Benzol und Terpentinöl.

Concentrirte Schwefelsäure löst es schon in der Kälte mit dunkelrubinrother Farbe, die beim Erhitzen in braun übergeht; auf Zusatz von Wasser wird es wieder gelb gefällt. In concentrirter Salpetersäure löst es sich beim Kochen vollständig auf, beim Erkalten scheidet es sich, ohne verändert zu werden, in goldgelben mikroskopischen Nadeln wieder aus. Von rauchender Salpetersäure wird es in der Kälte wenig, in der Wärme dagegen in der Weise verändert, daß sich neben Oxalsäure eine in goldgelben, mikroskopischen Nadeln krystallisirende Nitroverbindung, die ich „Nitrofrangulinsäure“ nennen will, bildet.

Alkalien lösen das Frangulin mit prachtvoll purpurrother Farbe auf, Ammoniak in der Kälte erst nach einiger Zeit, sogleich beim Erwärmen. Aus diesen Lösungen wird es durch Säuren wieder gelb gefällt. Metallsalze fällen es nicht, dagegen die meisten Metalloxydhydrate, zum Theil schön gefärbte Lacke damit bildend. Trotz aller Vorsicht ist es mir nicht möglich gewesen, mit Basen eine bestimmte chemische Verbindung zu erzielen.

Zur Elementaranalyse wurde das nach verschiedenen Darstellungsmethoden gewonnene Frangulin genommen. Die Analyse selbst wurde nach Liebig's Methode mit chrom-

saurem Bleioxyd ausgeführt und das Frangulin dazu bei + 100° C. im Wasserbade getrocknet.

- I. 0,141 Grm. Substanz gaben 0,2965 Kohlensäure und 0,0695 Wasser.
 II. 0,1612 Grm. Substanz gaben 0,337 Kohlensäure und 0,0723 Wasser.
 III. 0,132 Grm. Substanz gaben 0,277 Kohlensäure und 0,06 Wasser.

Darnach besteht das *Frangulin* in 100 Theilen :

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	57,35	57,01	57,22
Wasserstoff	4,92	4,99	5,04
Sauerstoff	37,73	38,00	37,74
	100,00	100,00	100,00.

Daraus berechnet sich für das Frangulin als die einfachste Formel $C^{12}H^6O^6$, wie folgende Zusammenstellung zeigt :

	Berechnet		Gefunden		
			I.	II.	III.
Kohlenstoff	12 = 72	57,1	57,35	57,01	57,22
Wasserstoff	6 = 6	4,7	4,92	4,99	5,04
Sauerstoff	6 = 48	38,0	37,73	38,00	37,74
	126		100,00	100,00	100,00.

Die Eigenschaften des Frangulins zeigen in der That die größte Aehnlichkeit mit der Chrysophansäure, von der es sich aber in folgenden Punkten unterscheidet :

1) durch seine verschiedene Löslichkeit in Alkohol und Aether, in welchem letzteren sich die Chrysophansäure leichter löst;

2) daß es in der Kälte von concentrirter Salpetersäure nicht gelöst wird, wie die Chrysophansäure, ferner, daß es beim Erhitzen damit unverändert bleibt, während die Chrysophansäure in einen rothen Körper verwandelt wird;

3) dafs die Chrysophansäure nicht, wie das Frangulin, mit rauchender Salpetersäure die erwähnte Nitrofrangulinsäure bildet;

4) dafs das Frangulin eine andere Krystallform zeigt und endlich

5) dafs vor allen Dingen die chemische Formel des Frangulins eine ganz andere ist. Die Chrysophansäure besteht bekanntlich aus $C^{10}H^{4}O^5$.

Es geht demnach positiv hieraus hervor, dafs, so grofse Aehnlichkeit das *Frangulin* auch mit der *Chrysophansäure* zeigt, es doch ein ganz anderer, wesentlich verschiedener Körper ist.

Nitrofrangulinsäure.

Darstellung. Wie schon erwähnt, wird die Nitrofrangulinsäure aus dem Frangulin auf die Weise dargestellt, dafs man das letztere mit rauchender Salpetersäure vorsichtig in der Wärme behandelt. Die Flüssigkeit schäumt unter *reichlicher* Entwicklung von untersalpetersauren Dämpfen heftig auf. Nach dem Erkalten scheiden sich meist goldgelbe, glänzende Krystalle, auf der Oberfläche der Flüssigkeit schwimmend, sowie kleine weifse (Oxalsäure) am Boden des Gefäfses aus. Bei der Darstellung ist wesentlich darauf Rücksicht zu nehmen, dafs die Einwirkung der Salpetersäure nicht zu heftig erfolge und die Temperatur zu sehr erhöht werde, weil sonst alle gebildete Nitrofrangulinsäure in Oxalsäure umgewandelt wird. Man verdünnt die so erhaltene Flüssigkeit nebst Krystallen mit Wasser, dampft *vorsichtig* auf dem Wasserbade bis beinahe zur Trockne ein, bringt den so erhaltenen breiigen Rückstand auf ein Filter und wäscht so lange mit destillirtem Wasser aus, bis die ablaufenden Tropfen dunkelroth gefärbt erscheinen. Diefs erfolgt, sobald als alle freie Salpetersäure und Oxalsäure ausgewaschen ist.

Zur Reinigung löst man sie entweder in kochendem Wasser, womit sie eine dunkelblutrothe Flüssigkeit bildet, und setzt derselben etwas Salz- oder Salpetersäure zu, um die Ausscheidung rascher zu bewirken. Nach längerer Zeit scheidet sie sich in gelben nadelförmigen mikroskopischen Krystallen aus. Oder man löst sie in Alkohol, in dessen geringster Menge sie sich mit dunkelrother Farbe löst und setzt der Lösung etwas Säure zu. Indessen dauert bei diesen Methoden die vollständige Auskrystallisation oft Monate lang. Die am meisten zu empfehlende Methode ist drittens die, dass man das Silbersalz darstellt, dessen Bereitung ich weiter unten angeben werde, dieses in kochendem Wasser oder Alkohol löst, durch Salzsäure zersetzt und die Lösung vom gebildeten Chlorsilber durch Filtration trennt. Nach einiger Zeit scheidet sich die Nitrofrangulinsäure nach dieser Methode erhalten rascher und schöner, aus Alkohol in orangerother mikroskopischen Nadeln in Gestalt eines Filzes auf der Oberfläche der Flüssigkeit, aus Wasser in kleinen gelben Krystallen aus, die unter dem Mikroskop an Gestalt den rhombischen Tafeln gleichen.

Diese verschieden gefärbten und krystallisirten Formen der Nitrofrangulinsäure sind jedoch hinsichtlich ihrer chemischen Zusammensetzung gleich, so dass dieselben also nicht von einem verschiedenen Wassergehalt, wie ich anfänglich glaubte, abhängig sind.

Eigenschaften. Die reine Nitrofrangulinsäure krystallisirt, wie eben erwähnt, entweder aus Wasser in kleinen gelben Krystallen, oder aus Alkohol in langen seideglänzenden, sternförmig gruppirten orangerother Nadeln. Ihr Geschmack ist bitterlich adstringirend, den Speichel purpurroth färbend, ohne Geruch. Beim Erhitzen verpufft sie, eine schwer verbrennbare Kohle zurücklassend. In kaltem Wasser ist sie wenig, dagegen vollständig in kochendem Wasser mit dunkel

carmoisinrother Farbe löslich, aus welcher Lösung sie sich beim Erkalten langsam in krystallinischen Flocken wieder ausscheidet, auf Zusatz von Säuren rascher. Die geringste Menge von Alkohol und Aether bewirkt sofort eine dunkelrothe Lösung. Beim Verdunsten der Lösung bleibt die Säure gelb zurück. Concentrirte Säuren wirken kalt kaum darauf ein. Von concentrirter Schwefelsäure wird sie hellgelb, beim Erhitzen rothbraun gefärbt. Von concentrirter Salpetersäure wird sie gelöst und krystallisirt sie aus dieser Lösung in goldgelben mikroskopischen Nadeln wieder aus. Alkalien lösen sie mit violettrother Farbe. Die Baryt-, Strontian- und Kalksalze geben mit einer Lösung der Nitrofrangulinsäure feuerroth gefärbte Niederschläge, eben so verhalten sich die Cadmium- und Bleisalze, am ausgezeichnetsten sind die Kupfer- und Silberverbindungen. Wird durch eine heisse Lösung der Säure in Wasser anhaltend Schwefelwasserstoffgas geleitet, so geht die dunkelrothe Lösung sehr bald unter Abscheidung von Schwefel in veilchenblau über, welche Farbe durch zugesetztes Alkali noch erhöht wird. Auf Zusatz von Salzsäure entsteht ein veilchenblauer Niederschlag.

Zur Elementaranalyse wurde die Säure bei $+ 100^{\circ}$ C. getrocknet und mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt.

a) *Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung.*

- I. 0,24 Grm. Substanz gaben 0,344 Kohlensäure und 0,046 Wasser.
- II. 0,2535 Grm. Substanz gaben 0,360 Kohlensäure und 0,042 Wasser.
- III. 0,176 Grm. der aus Alkohol in orangeröthen Nadeln krystallisirten Säure gaben 0,2496 Kohlensäure und 0,033 Wasser.

Diese Resultate entsprechen in 100 Theilen :

Kohlenstoff	39,0	38,6	38,6
Wasserstoff	2,1	1,9	2,0.

b) Stickstoffbestimmung.

Da die Erfahrung gelehrt, daß in dem Falle, wo der Stickstoff als Untersalpetersäure in eine Verbindung eingetreten, was ich bei der Nitrofrangulinsäure annehmen konnte, die Bestimmung des Stickstoffgehaltes der Verbindung mißglückt, wenn man die Methode mittelst Glühen mit Natronkalk und Bestimmung als Platinsalmiak anwendet, weil hierbei nicht der ganze Stickstoffgehalt der Verbindung als Ammoniak frei wird, so mußte ich eine andere Methode versuchen und wählte hierzu die sogenannte Bunsen'sche Methode, welche im Wesentlichen auf der genauen Ausmittelung des Verhältnisses der Kohlensäure zum Stickgas beruht. Man verbrennt zu dem Ende die Substanz mit Kupferoxyd in einer zugeschmolzenen, schwer schmelzbaren Glasröhre, durch welche vorher längere Zeit Wasserstoff geleitet und dann leer gepumpt ist, öffnet sie vorsichtig unter Quecksilber und läßt die gasförmigen Verbrennungsproducte, Kohlensäure und Stickgas, in eine vorher genau calibrierte, mit Quecksilber gefüllte Eudiometer-röhre aufsteigen. Hat man sich nun Volumen, Temperatur und Barometerstand gemerkt, so bringt man vorsichtig eine Aetzkalikugel zu dem Gasgemenge, die Absorption der Kohlensäure erfolgt und der Rückstand muß reines Stickgas sein.

Da nun 2 Volumina Stickgas gleich sind 1 Atom Stickstoff und ferner 2 Volumen Kohlensäure einem Atom Kohlenstoff entsprechen, so kann man leicht, da der Kohlenstoffgehalt der Säure bekannt ist, den Stickstoffgehalt aus der Differenz der beiden berechnen.

Auf die angegebene Weise führte ich zwei Stickstoffanalysen im Gaszimmer des Hrn. Prof. Dr. Kolbe, welcher so freundlich war, mir dasselbe zu Gebote zu stellen, aus. Zu der einen nahm ich die aus Alkohol krystallisirte Säure, zu der andern das Silbersalz.

I. Reine Säure.

	Beobachtetes Vol.	Temp.	Barom.	Höhd. Quecksilbersäule über der Wanne	Corr. Vol. bei 0° C. u. 1000 ^{mm} Druck
1) Anfängl. Volum (feucht)	169,0	6,2	744,3	404,2	82,7
2) Nach Absorpt. d. CO ² (trocken)	27,1	5,4	732,7	406,0	9,4

II. Silbersalz.

1) Anfängl. Volum (feucht)	172,1	5,4	732,6	407,3	82,9
2) Nach Absorpt. d. CO ² (trocken)	27,7	2,4	743,7	407,2	9,9

Nach dieser Stickstoffbestimmung ergibt sich aus dem Verhältniß der Kohlensäure zum Stickgas, dafs auf 8 Atome Kohlenstoff 1 Atom Stickgas kommt. Mithin besteht die Nitrofrangulinsäure in 100 Theilen :

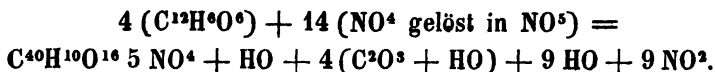
	I.	II.	III.
Kohlenstoff	39,0	38,6	38,6
Wasserstoff	2,1	1,9	2,0
Stickstoff	11,4	11,4	11,4
Sauerstoff	47,5	48,1	48,0
	100,0	100,0	100,0

Daraus berechnet sich folgende Formel : C⁴⁰H¹¹N⁵O³⁷, wie folgende Zusammenstellung zeigt :

	Berechnet		Gefunden
Kohlenstoff	40 = 240	38,8	39,0
Wasserstoff	11 = 11	1,7	1,9
Stickstoff	5 = 70	11,3	11,4
Sauerstoff	37 = 296	47,9	47,7
	617	99,7	100,0

Nimmt man die Nitrofrangulinsäure als eine einbasische Säure an, wie aus der folgenden Untersuchung des Silbersalzes hervorgeht, so wäre die rationelle Formel für dieselbe C⁴⁰H¹⁰O¹⁶ 5 NO⁴ + HO.

Die Bildung der Nitrofrangulinsäure aus dem Frangulin kann demnach durch folgende Gleichung anschaulich gemacht werden :



Von Verbindungen der Nitrofrangulinsäure mit Metallen will ich die beiden ausgezeichnetsten, die Silber- und Kupferverbindung, welche ich darstellte und der näheren Untersuchung unterwarf, anführen.

Nitrofrangulinsaures Silberoxyd.

Darstellung. Dieses Salz kann auf doppelte Weise bereitet werden. Entweder setzt man zu der heißen Lösung der Nitrofrangulinsäure in Wasser eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd im Ueberschufs, worauf sogleich, oder, war die Lösung sehr heiß, erst nach einiger Zeit ein schön zinnoberrother Niederschlag entsteht; oder man löst die Säure in verdünntem Alkohol und setzt eine concentrirte Lösung von salpetersaurem Silberoxyd hinzu. Da man nur wenig Alkohol zur Lösung bedarf, so entsteht hierbei sofort der zinnoberrothe Niederschlag der neuen Verbindung, die man durch Auflösen in kochendem Wasser, Filtration und langsame Erkaltung schön krystallisirt erhält.

Eigenschaften. Das nitrofrangulinsäure Silberoxyd krystallisirt in zinnoberrothen, prismatischen Nadeln mit mattem Seidenglanz, löst sich leicht in Alkohol und Aether mit dunkelrubinrother Farbe, wenig in kaltem, dagegen vollkommen in heißem Wasser. Für sich erhitzt verpufft es unter heftiger Detonation, weshalb bei der Analyse die Bestimmung des Silberoxydgehaltes durch bloßes Glühen in Porcellanschälchen nicht ausgeführt werden konnte.

Zur Analyse wurde die Verbindung bei $+ 100^{\circ}$ C. getrocknet und mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt.

a) *Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung.*

- I. 0,247 Grm. Substanz gaben 0,298 Kohlensäure und 0,0343 Wasser.
- II. 0,23 Grm. Substanz gaben 0,2792 Kohlensäure und 0,0332 Wasser.
- III. 0,3065 Grm. Substanz gaben 0,37 CO² und 0,0392 Wasser.
- IV. 0,2045 Grm. Substanz gaben 0,2466 Kohlensäure und 0,0304 Wasser.
- V. 0,202 Grm. Substanz gaben 0,247 Kohlensäure und 0,029 Wasser.

Diese Resultate entsprechen in 100 Theilen :

	I.	II.	III.	IV.	V.
Kohlenstoff	32,8	33,0	32,8	32,8	32,9
Wasserstoff	1,5	1,6	1,2	1,6	1,5.

b) *Silberoxydbestimmung.*

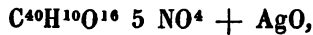
Zu diesem Zweck löste ich das nitrofrangulinsäure Silberoxyd von verschiedenen Bereitungsarten entweder in kochendem Wasser, zersetzte mit Salzsäure, filtrirte vom Niederschlage rasch ab und wusch so lange mit heißem Wasser aus, bis jede Spur Säure verschwunden, oder ich löste in verdünntem Alkohol, zersetzte mit Salzsäure, filtrirte und wusch mit Alkohol rein aus. Das erhaltene Chlorsilber wurde vorsichtig getrocknet und gegläht.

- I. 0,5172 Grm. Substanz gaben bei +100° C. getrocknet 0,1026 AgCl, welche gleich sind 0,07292 AgO.
- II. 0,968 Grm. Substanz gaben 0,192 AgCl, welche gleich sind 0,1552 AgO.
- III. 0,7563 Grm. Substanz gaben 0,15 AgCl, welche gleich sind 0,1212 AgO.

Darnach besteht das nitrofrangulinsäure Silberoxyd in 100 Theilen :

	I.	II.	III.	IV.	V.
Kohlenstoff	32,8	33,0	32,8	32,8	32,9
Wasserstoff	1,5	1,6	1,2	1,6	1,5
Stickstoff	9,6	9,6	9,6		
Sauerstoff	40,1	39,8	40,4		
Silberoxyd	16,0	16,0	16,0		
	100,0	100,0	100,0.		

Daraus berechnet sich für das Silbersalz die Formel :



wie folgende Zusammenstellung zeigt :

	Atome	At.-Gew.	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	40	240	33,1	33,0
Wasserstoff	10	10	1,3	1,5
Stickstoff	5	70	9,6	9,6
Sauerstoff	36	288	39,7	39,9
Silberoxyd	1	116	16,0	16,0
		724	99,7	100,0.

Nitrofrangulinsaures Kupferoxyd.

Darstellung. Man erhält diese Verbindung *nur* auf diese Weise, dafs man zu essigsaurer Kupferoxydlösung eine alkoholische Lösung der Säure setzt. Alsdann scheidet sich die Verbindung mit veilchenblauer Farbe, die seidenglanzartiges Schillern zeigt, aus, ohne dafs unter dem Mikroscope deutliche Krystallformen erkannt werden können. Setzt man umgekehrt die essigsäure Kupferoxydlösung zur Lösung der Säure, so scheidet sich ein Salz in rothen Flocken aus, was ebenfalls geschieht, wenn die Säure statt in Alkohol in Wasser gelöst war. Leider konnte ich diefs rothe Salz wegen Mangel an Material der Analyse nicht unterwerfen und mußte dieselbe auf das ersterwähnte Salz beschränken, von welchem mir auch nur eine geringe Menge zu Gebote stand.

Eigenschaften. Dieß so bereitete nitrofrangulinsäure Kupferoxyd ist ein Körper von dunkel violettrother Farbe, der sich in Wasser äußerst wenig, etwas mehr in Alkohol und Aether, leicht in Essigsäure mit veilchenblauer Farbe löst. Die Lösung wird auf Zusatz von concentrirter Salzsäure durch Freiwerden von Nitrofrangulinsäure roth. Beim Erhitzen verpufft es mit bei weitem stärkerer Detonation, als das Silbersalz.

Zur Analyse wurde das Salz wie die früheren bei $+100^{\circ}$ C. getrocknet und mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt. Die Kupferbestimmung mußte ich durch anhaltendes Kochen des Salzes mit reiner Aetzlauge vornehmen.

a) *Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung.*

0,16 Grm. Substanz gaben 0,218 Kohlensäure und 0,027 Wasser, welche in 100 Theilen entsprechen :

Kohlenstoff	37,1
Wasserstoff	1,8

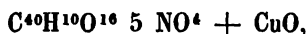
b) *Kupferoxydbestimmung.*

0,664 Grm. Substanz gaben 0,044 Cu.

Darnach besteht das Kupfersalz in 100 Theilen :

Kohlenstoff	37,1
Wasserstoff	1,8
Stickstoff	10,8
Sauerstoff	43,7
Kupferoxyd	6,6
	<hr/> 100,0

woraus sich folgende Formel berechnet :



wie folgende Zusammenstellung zeigt :

	Atome	At.-Gew.	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	40	240	37,0	37,1
Wasserstoff	10	10	1,5	1,8
Stickstoff	5	70	10,8	10,8
Sauerstoff	36	288	44,4	43,7
Kupferoxyd	1	39,7	6,1	6,6
		<hr/> 647,7	<hr/> 99,8	<hr/> 100,0

Aus vorstehender Untersuchung geht demnach hervor :

1) dafs der in der Faulbaumrinde enthaltene eigenthümliche Stoff nicht, wie ich anfänglich vermuthete, mit der in der Rhabarberwurzel vorkommenden Chrysophansäure identisch sei, sondern dafs er einen neuen eigenthümlichen Körper darstelle, welchem ich den Namen „*Frangulin*“ gegeben habe und der nach der Formel $C^{12}H^{10}O^6$ zusammengesetzt ist. Diese Zusammensetzung des Frangulins steht in naher Beziehung zu der Zusammensetzung der Farbstoffe des Krapps.



Der wesentliche Unterschied liegt daher im Kohlenstoffgehalt.

2) dafs der Farbstoff, den Buchner in Händen gehabt hat, nicht *rein* gewesen ist, und endlich

3) dafs das Frangulin mit rauchender Salpetersäure behandelt eine neue Nitroverbindung, nach der Formel $C^{40}H^{10}O^{16} 5 NO^4 + HO$ bildet, die sich namentlich dadurch auszeichnet, dafs sie mit schweren Metalloxyden schön krystallisirbare Salze bildet.

Ob aber das Frangulin das wirklich wirksame Princip der *Cortex Rhamni frangulae* sei, diese Frage zu unterscheiden liegt nicht dem Chemiker ob, sondern mufs erst durch weitere pharmakologische Versuche festgestellt werden.

Indem ich hiermit diese kleine Abhandlung beschliesse, sei es mir erlaubt, meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Zwenger, für seinen gütigen Rath und Anleitung meinen innigsten Dank abzustatten.



Ueber neue Verbindungen des Siliciums; von H. Buff und F. Wöhler.

(Aus dem VII. Bd. der Abhandl. der K. Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen.)

Die Untersuchungen über das Siliciumwasserstoffgas, die wir in dem CIII. Bd. dieser Annalen, S. 218 publicirt haben, veranlafsten uns zu Versuchen, diese merkwürdige Verbindung auch ohne Mitwirkung des electricischen Stroms hervorzu- bringen. Diese Versuche führten nicht zum Ziel, sie führten aber zur Entdeckung einer Reihe anderer neuer Siliciumver- bindungen, die wir in dem Folgenden beschreiben wollen.

1. *Siliciumchlorür-Chlorwasserstoff*, $\text{Si}^2\text{Cl}^3 + 2 \text{HCl}$. — Es ist eine flüchtige Flüssigkeit, und entsteht, wenn man kry- stallinisches Silicium bis noch nicht zum Glühen in einem Strom von Chlorwasserstoffgas erhitzt. Man schüttet das Silicium in ein langes Glasrohr, worin man es der ganzen Länge nach ausbreitet, verbindet das eine Ende mit einem Entwicklungsapparat für getrocknetes Chlorwasserstoffgas, das andere mit einem langschenkeligen, Uförmig gebogenen Rohr, das man durch ein Gemenge von gestofsenem Eis und Kochsalz abgekühlt erhält, und versehen mit einem Gas- ableitungsrohr, dessen Mündung trichterförmig erweitert ist. Letztere taucht in ein großes Gefäß mit Wasser, abgekühlt bis zu 0°.

Sobald der Apparat mit Salzsäuregas erfüllt ist, umlegt man das Rohr mit glühenden Kohlen und erhitzt es bis noch nicht zum sichtbaren Glühen. Es ist wichtig, die Temperatur auf diesem niedrigsten erforderlichen Grad zu erhalten, weil bei höherer viel gewöhnliches Siliciumchlorid gebildet wird. Das Gas wird nun sehr leicht zersetzt und fortwährend gehen

Blasen von entzündbarem Wasserstoffgas durch das vorgeschlagene Wasser, indem sich nun zugleich durch Zersetzung von nicht condensirtem, mit dem Wasserstoffgas weggeführtem Chlorür eine weißse Substanz in Menge abscheidet, welche die Mündung der Röhre verstopfen würde, wenn sie nicht erweitert wäre, oder wenn man sie nicht, wie es auch dann noch nothwendig wird, durch Einführung eines gebogenen Platindrahtes offen erhielt. Diese Substanz ist ein neues Siliciumoxyd, das man hierbei in Menge als Nebenproduct gewinnt. Um es unzersetzt zu erhalten, muß das Wasser fortwährend 0° kalt sein, oder es muß mit neuem vertauscht werden, wenn es sich zu erwärmen anfängt.

Nach beendigter Operation findet man das Chlorür in dem URohr angesammelt. Es ist gewöhnlich trübe und, wie es scheint, stets ein Gemenge von mehreren Verbindungen. Man unterwirft es daher einer fractionirten Destillation, indem man den einen Schenkel des URohrs mit einem Kork verschließt und den anderen mit einer gebogenen Gasröhre versieht, die in ein mit Eis abgekühltes, an einer Stelle verengtes und daher leicht zuschmelzbares Rohr führt. Auch kann man als Condensationsgefäß bei der Bereitung eine kleine tubulirte Retorte anwenden, deren Hals schmal ausgezogen und abwärts gebogen ist und aus der dann die Rectification um so leichter geschehen kann. Diese geschah im Wasserbade mit eingesenktem Thermometer. Das Sieden begann gewöhnlich bei 28° bis 30°, die Temperatur stieg aber rasch bis zu 40° bis 43°, wobei sie sich am längsten erhielt. Die dabei übergelassene Portion, die den größten Theil ausmachte, fingen wir für sich auf. Wir halten sie für das Hauptproduct. Zuletzt erhöhte sich der Siedepunkt bis über 60°, einmal selbst bis zu 92°. Auf dieses letztere Product kommen wir weiter unten zurück.

Das Siliciumchlorür, wie wir es der Kürze wegen nennen wollen, ist ein farbloses Liquidum, sehr leicht beweglich, von sehr reizendem Geruch, an der Luft stark rauchend und Alles mit einem weissen Hauch belegend. Sein Siedepunkt ist 42° , sein spec. Gewicht 1,65. Doch können beide Zahlen nicht auf Genauigkeit Anspruch machen, sie sind nur als Approximationen zu betrachten und müssen mit Anwendung gröfserer Mengen Materials, als uns zu Gebote stand, genauer festgestellt werden. Den electricischen Strom leitet es durchaus nicht. Sein Dampf ist so leicht entzündlich wie Aetherdampf, und es brennt dann mit schwach leuchtender grünlicher Flamme unter Verbreitung von Dämpfen von Kieselsäure und Chlorwasserstoffsäure von selbst fort. Läßt man einige Tropfen in einem Verpuffungsrohr über Quecksilber zu Sauerstoffgas treten und darin abdunsten, so läßt sich das Gasgemenge durch den electricischen Funken leicht entzünden und explodirt sehr heftig mit weifsem Feuer, indem sich die innere Wand des Rohrs mit weifser Kieselsäure belegt. Das rückständige Gas ist rauchend und enthält Siliciumchlorid und Chlorwasserstoffgas. Diese Verbrennungen beruhen also darauf, dafs die Hälfte des Siliciums zu Kieselsäure oxydirt wird.

Wird der Dampf des Chlorürs durch ein enges glühendes Rohr geleitet, so wird es sehr leicht zersetzt in amorphes Silicium, welches als brauner Spiegel das ganze innere Rohr auskleidet, und in Siliciumchlorid und Chlorwasserstoffgas. Aus diesem Verhalten ist zu ersehen, warum man bei seiner Bereitung Glühhitze vermeiden mufs.

Wird der Dampf des Chlorürs über schmelzendes Aluminium geleitet, so wird er mit grofser Leichtigkeit zersetzt, es wird eine Menge Wasserstoffgas frei, es sublimirt sich Aluminiumchlorid und das übrige Aluminium findet man nachher mit einer leicht ablösbaren Rinde von schwarzem

krystallinischem Silicium bedeckt. Die innere Wand des Rohrs ist außerdem mit dunkelbraunem amorphem Silicium belegt von der durch die Hitze für sich bewirkten Zersetzung eines Theils des Chlorürs. Dieses Verhalten war es, welches uns die wahre Zusammensetzung des Chlorürs verrieth, das wir anfangs nach den Analysen für Si^2Cl^5 zu halten geneigt waren, indem die 2 Wasserstoffäquivalente, die nur 0,9 pC. ausmachen, das relative Verhältniß zwischen Chlor und Silicium nach Procenten kaum merklich ändern. Diese Zusammensetzung erklärte auch, warum wir es nicht erhalten konnten, als wir den Dampf des gewöhnlichen Chlorids, SiCl^3 , über erhitztes Silicium leiteten.

Mit Wasser zersetzt sich das Chlorür momentan und unter starker Erhitzung in Chlorwasserstoffsäure und weisses Oxyd, sehr verschieden im Ansehen von Kieselsäure durch seine weisse, nicht gelatinöse Beschaffenheit. Stellt man eine kleine Schaafe voll Chlorür über eine Wasserfläche und überdeckt beide mit einer Glocke, so ist es nach kurzer Zeit verschwunden und die Wasserfläche mit einer dicken Rinde von Oxyd bedeckt.

Von absolutem Alkohol und von Aether wird das Gas des Chlorürs, wie wir es einige Mal bei der Bereitung versuchten, in großer Menge und ohne Abscheidung von Oxyd absorbirt. Diese Lösungen rauchten an der Luft und hinterließen beim freiwilligen Verdunsten über Schwefelsäure und Kalkhydrat ein theils weisses erdiges, theils durchscheinendes Oxyd, welches aber eine Aethylverbindung (Kieselsäureäther?) zu enthalten schien. Die Alkohollösung gestand nach einiger Zeit zu einer durchscheinenden Gallerte.

Die Analysen dieses Chlorürs waren wegen seiner Flüchtigkeit und leichten Zersetzbarkeit mit der Feuchtigkeit der Luft nicht ohne Schwierigkeiten. Mehrere derselben, die wir unangeführt lassen, gaben schlecht stimmende Resultate,

weil das angewandte Material, wie wir erst später fanden, Chlorid beigemischt enthielt, für dessen vollständige Abwesenheit auch bei den folgenden Analysen wir keine sichere Garantie haben.

I. 0,672 Grm. Chlorür, mit Wasser zersetzt, das Oxyd abfiltrirt, die Lösung zur Verwandlung des aufgelöst gebliebenen Oxyds in Kieselsäure mit Ammoniak schwach alkalisch und dann mit Salpetersäure sauer gemacht und mit salpetersaurem Silber gefällt, gaben 2,209 Grm. geschmolzenes Chlorsilber.

II. 1,069 Grm. Chlorür, in verdünntem Ammoniak gelöst, die Lösung im Wasserbade zur Trockne verdunstet, die Masse mit Wasser behandelt, die Kieselsäure abfiltrirt und die Lösung mit Silber gefällt, gaben 3,490 Grm. geschmolzenes Chlorsilber (die Kieselsäure ging verloren).

III. 1,463 Grm. Chlorür, mit Ammoniak zersetzt, abgedampft und die Salzmasse bis zur Verflüchtigung des Salmiaks vorsichtig erhitzt, gaben 0,601 Grm. Kieselsäure.

IV. 2,513 Grm. auf dieselbe Art behandelt, gaben 1,016 Grm. Kieselsäure.

Verglichen mit der aus diesen Analysen abgeleiteten Formel geben die obigen Data folgende Zahlen :

		Gefunden			
	Theorie	I.	II.	III.	IV.
Si ²	19,180	—	—	19,30	18,98
Cl ¹⁵	79,919	81,26	80,70	—	—
H ²	0,901	—	—	—	—

Die zur Analyse I genommene Portion war zwischen 45° und 50° übergegangen, sie enthielt also wahrscheinlich Chlorid, dessen Siedepunkt 59° ist und welches 83,33 pC. Chlor enthält. Nach dem gefundenen Chlorgehalt könnte sie 39,3 pC. Chlorid enthalten haben, was wir nur anführen, um zu zeigen, daß dem Chlorür eine bedeutende Menge Chlorid

beigemengt sein kann, ohne dafs das Verhältnifs der procentischen Zusammensetzung dadurch bedeutend geändert wird.

2. *Siliciumbromür-Bromwasserstoff*, $\text{Si}^2\text{Br}^3 + 2 \text{HBr}$. — Es wurde mit Anwendung von Bromwasserstoffgas auf dieselbe Weise dargestellt wie das Chlorür und bildete sich unter denselben Erscheinungen. Es war anfangs gelb gefärbt durch etwas freies Brom, welches durch Behandeln mit Quecksilber weggenommen wurde.

Es ist ein farbloses, an der Luft sehr stark rauchendes Liquidum. Nach einer approximativen Wägung ist sein spec. Gewicht 2,5. In Wasser umgibt es sich augenblicklich mit einer Hülle von Oxyd, die das übrige eine Zeit lang vor der Zersetzung schützt.

2,560 Grm. Bromür gaben 0,471 Kieselsäure, entsprechend einem Gehalt von 8,63 pC. Silicium. Nach der obigen Formel müfste es 9,76 enthalten. Das Bromid enthält 8,3. Es enthielt also wahrscheinlich von diesem beigemengt.

3. *Siliciumjodür - Jodwasserstoff*, $\text{Si}^2\text{I}^3 + 2 \text{HI}$. — Die Darstellung geschah wie bei den beiden anderen Verbindungen, nur war hier ein Recipient nicht nöthig, da sich das Jodür als fester, weniger flüchtiger Körper schon in dem absichtlich lang gelassenem Ende des Glührohrs condensirte.

Das Jodür bildet eine dunkelrothe, spröde Masse, die an der Luft stark raucht und dabei anfangs lebhaft zinnberroth, zuletzt schneeweifs wird. Es ist leicht schmelzbar und erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Stärker erhitzt geräth es ins Sieden und destillirt über. Ob, wie es schien, sein Gas gefärbt ist, konnten wir nicht mit Sicherheit sehen. Von Wasser, worin es sich augenblicklich zinnberroth färbt, wird es nur langsam zersetzt. In Schwefelkohlenstoff ist es in grofser Menge mit blutrother Farbe löslich. Wird diese Lösung durch Destillation concentrirt, so scheidet es sich beim Erkalten in dunkelrothen Krystallen aus.

I. Zur Bestimmung des Siliciumgehalts wurden 2,379 Grm. Jodür in Wasser gelöst, zur Trockne verdunstet und der Rückstand geglüht. Gaben 0,316 Kieselsäure.

II. Zur gleichzeitigen Bestimmung des Siliciums und des Jods wurden 2,513 Grm. von einer anderen Bereitung in reiner Natronlauge aufgelöst, bereitet durch Oxydation von Natrium auf Wasser. Die Auflösung des Jodürs fand bis auf die letzten Antheile unter Wasserstoffgasentwicklung statt. Die Flüssigkeit wurde mit gewaschenem Kohlensäuregas gesättigt und dadurch ein großer Theil der Kieselsäure gefällt, die sich leicht abfiltriren und auswaschen liefs und nach dem Glühen 0,208 wog. Die abfiltrirte Lösung wurde vollständig mit Silberlösung ausgefällt, aus dem Niederschlage das kohlen-saure Silber durch verdünnte Salpetersäure ausgezogen und das Jodsilber geschmolzen. Es wog 4,440. Die von demselben abfiltrirte Flüssigkeit wurde zur Trockne verdunstet, der Rückstand nahe bei Glühhitze geschmolzen, die Masse in verdünnter Salpetersäure gelöst und die Kieselsäure abfiltrirt. Sie wog 0,091. Die ganze Menge der Kieselsäure also 0,299.

	Theorie	Gefunden	
		I.	II.
Si ²	6,26	6,22	5,59
I ⁵	93,44	—	94,11
H ²	0,30	—	—

Das Siliciumjodid, SiI⁵, enthält 94,72 Jod und 5,28 Silicium.

Höchst wahrscheinlich existirt auch eine entsprechende Fluorverbindung. Wir haben darüber keine Versuche gemacht in Betracht der voraussichtlichen Schwierigkeiten wegen der anzuwendenden Gefäße und der Gefahr, mit Flußsäuredämpfen zu operiren.

Ehe wir wußten, daß diese Verbindungen Wasserstoff

enthalten, erhitzen wir Silicium in Fluorkieselgas bis zum Glühen. Es war ohne alle Einwirkung. Dasselbe Resultat erhielten wir, als wir Silicium in dem Dampf von Cyanwasserstoff und in Schwefelwasserstoffgas theils bis zum nahen, theils bis zum vollen Glühen erhitzen. Auch war Schwefelwasserstoffgas ohne Wirkung auf das Chlorür.

4. *Siliciumoxyhydrat*, $\text{Si}^2\text{O}^3 + 2 \text{HO}$. — Es entsteht bei der Zersetzung der vorhergehenden Verbindungen mit Wasser. Man erhält es, wie oben erwähnt, am leichtesten als Nebenproduct bei der Bereitung des Chlorürs, indem man das mit letzterem gesättigte Wasserstoffgas und überschüssige Salzsäuregas in Wasser leitet. Dieses muß bis zu 0° abgekühlt erhalten werden, weil sich das Oxyd bei gewöhnlicher Temperatur mit dem Wasser zu zersetzen anfängt. Nachdem man es abfiltrirt hat, wäscht man es mit eiskaltem Wasser aus, legt das Filtrum zwischen Löschpapier, preßt es allmähig stark aus und läßt es dann bei gewöhnlicher Temperatur am besten über Schwefelsäure trocknen.

Das Siliciumoxyhydrat ist ein schneeweißes, amorphes Körper. Es ist sehr leicht und voluminös und schwimmt auf Wasser. In Aether sinkt es unter. Von Alkalien, sowohl caustischen als kohlen-sauren, selbst von Ammoniak wird es unter schäumender Wasserstoffgasentwicklung zu kiesel-saurem Alkali aufgelöst. Säuren, selbst concentrirte Salpetersäure, sind ohne Wirkung darauf; nur von Flußsäure wird es unter lebhafter Wasserstoffentwicklung aufgelöst. Es kann bis 300° erhitzt werden, ohne Wasser zu verlieren oder sich sonst zu verändern. Stärker erhitzt entzündet es sich und verglimmt lebhaft und mit phosphorescirendem Licht, indem sich zugleich Wasserstoffgas entwickelt, das sich mit Explosion entzündet. In Sauerstoffgas erhitzt verbrennt es mit glänzender Feuererscheinung. In einem bedeckten Tiegel erhitzt verbrennt es ebenfalls, aber die zurückbleibende Kieselerde ist dann mehr

oder weniger braun von amorphem Silicium und die Wände des Tiegels findet man mit einem Beschlag von Kieselsäure belegt. Bei näherer Untersuchung dieses Verhaltens zeigte es sich, daß dieses Hydrat beim Erhitzen in der That Siliciumwasserstoffgas entwickelt, aber leider erst bei einer Temperatur, wobei dieses selbst wieder großentheils zersetzt wird. In einer Röhre erhitzt entwickelt es ein an der Luft rauchendes Gas, das sich aber wegen des beigemengten Wasserstoffgases an der Luft nicht von selbst entzündet. Angezündet verbrennt es aber unter Abscheidung von Kieselsäure. Die Kieselsäure in der Röhre ist braun von Silicium. Als das Hydrat in einem Strom von Wasserstoffgas getrocknet und zum Glühen erhitzt und das weggehende Gas durch eine enge, an einer Stelle glühende Röhre geleitet wurde, belegte sich diese hier mit einem braunen Spiegel von Silicium, und das Gas, angezündet, verbrannte unter Ablagerung eines Hauchs von Kieselsäure auf einer dagegen gehaltenen Glasfläche. Die im Rohr zurückbleibende Kieselsäure war durch Silicium braun gefärbt, und die innere Wand des Rohrs selbst war mit einer dünnen Lage von braunem Silicium belegt. $3 \text{ Aeq. Oxyd} = 3 (\text{Si}^2\text{O}^3 + 2 \text{HO})$ könnten 5 SiO^2 , 5 H und 1 SiH geben, vorausgesetzt, daß das Siliciumwasserstoffgas wirklich diese Zusammensetzung hätte.

Das Siliciumoxydhydrat ist in Wasser etwas löslich. Das bei seiner Bereitung davon abfiltrirte saure Wasser befindet sich fortwährend wie in einer Gährung und ist mit aufsteigenden Bläschen von Wasserstoffgas erfüllt, das sich nach und nach in solcher Menge entwickelt, daß von einem verschlossenen Gefäß der Stöpsel abgeschleudert wird. Noch rascher geht diese Zersetzung beim Erwärmen vor sich. Mit Ammoniak vermischt entwickelt diese Lösung sogleich lebhaft Wasserstoffgas. Sie wirkt, wie die folgenden Reactionen

zeigen, kräftig reducirend, behält aber diese Eigenschaft nur kurze Zeit.

Mit Goldchlorid vermischt beginnt nach wenigen Augenblicken die Abscheidung von metallischem Gold, das die Glaswände vergoldet.

Aus Palladiumchlorürlösung fällt sie augenblicklich ein schwarzes Pulver, wahrscheinlich ein Gemenge von Metall und kieselsaurem Palladiumoxydul.

Silberlösung fällt daraus zuerst Chlorsilber, dann kommt ein dunkelbrauner Niederschlag, wahrscheinlich identisch, obgleich dunkler an Farbe, mit dem braunen Körper, in den das gewaschene Oxyd in Substanz beim Uebergießen mit Silberlösung verwandelt wird. Uebergießt man diesen braunen Körper mit Ammoniak, so wird er sogleich schwarz. Letztere schwarze Substanz ist ohne Zweifel kieselsaures Silberoxydul. Es ist in Ammoniak unlöslich und wird von Salpetersäure nur schwer zersetzt, unter Abscheidung von Kieselsäure. Beim Glühen wird es grau. Nun mit Salpetersäure erhitzt wird es in bräunlichgelbes kieselsaures Silberoxyd verwandelt, das selbst durch kochende Säure nicht verändert wird. Vor dem Löthrohr wird es von Borax mit gelber, bläulich-schillernder Farbe aufgelöst.

Wird das oxydhaltige saure Wasser mit einem Kupferoxydsalz und dann allmählig mit Alkali vermischt, so wird gelbes Kupferoxydulhydrat gefällt.

Aus seleniger Säure reducirt es rothes Selen, aus einer Lösung von telluriger Säure in Salzsäure graues Tellur, aus Quecksilberchloridlösung krystallinisch-schimmerndes Chlorür, das mit einem Ueberschufs der Lösung in Berührung gelassen allmählig zu grauem Metall wird.

Mit schwefliger Säure vermischt trübt sie sich allmählig und scheidet weißen Schwefel aus.

Eine Lösung von übermangansaurem Kali wird dadurch augenblicklich entfärbt.

Sie ist dagegen ohne Wirkung auf Chromsäure, Platin-, Iridium- und Indiglösung.

Die vielen Analysen, die wir von dem Siliciumoxydhydrat machten, gaben uns anfangs sehr abweichende Resultate, weil wir mit Kieselsäure gemengte Präparate anwandten und wir noch nicht die Umstände kannten, unter denen es rein erhalten wird. Den Siliciumgehalt bestimmten wir aus der Kieselsäuremenge, die eine gegebene, bei 150° getrocknete Quantität bei der Oxydation lieferte; der Wassergehalt wurde nach Art einer organischen Analyse durch Glühen mit Kupferoxyd und Ansammlung des Wassers in einem Chlorcalciumrohr bestimmt.

- I. 0,1067 Grm. Oxyd gaben 0,1157 Kieselsäure.
- II. 0,1869 Grm. von anderer Bereitung gaben 0,2025 Kieselsäure.
- III. 0,1715 Grm. gaben 0,181 Kieselsäure.
- IV. 0,2605 Grm. gaben 0,0565 Wasser.
- V. 0,495 Grm. von anderer Bereitung gaben 0,1055 Wasser.

Diese Data geben für 100 Th. :

	Theorie	I u. IV.	II u. V.	III.
Si ²	50,35	50,98	50,99	49,62
O ³	28,37	27,34	27,68	29,05
2 HO	21,28	21,68	21,33	21,33.

Wir glauben, daß durch die gefundenen Zahlen die Annahme der Formel $\text{Si}^2\text{O}^3 + 2 \text{HO}$ gerechtfertigt wird; auch kann das Oxyd nicht anders zusammengesetzt sein, wenn das Chlorür, woraus es entsteht, die Zusammensetzung hat, die wir auf den Grund unserer Analysen angenommen haben. Indessen haben wir einige Beobachtungen gemacht, die es sehr wahrscheinlich machen, daß es ein an Silicium noch

reicherer Chlorür und folglich auch ein diesem entsprechendes niedrigeres Oxyd giebt. Alle unsere Bemühungen, hierüber positive Gewißheit zu erlangen, waren bis jetzt fruchtlos; jedoch hoffen wir diese Frage, sobald wir wieder im Besitz von Silicium sind, durch fernere Versuche noch beantworten zu können, deren Vornahme um so mehr von Wichtigkeit ist, als sie die immer noch nicht entschiedene Frage, ob die Kieselsäure SiO^3 oder SiO^2 ist, zur Entscheidung zu bringen versprechen.

Wie man aus der obigen Aufstellung sieht, wurde in zwei der dort angeführten Analysen der Siliciumgehalt um 0,63 und 0,64 pC. zu hoch gefunden, während er durch die möglichen Fehlerquellen eher zu niedrig werden müßte. Wir haben aber selbst Arten von Oxyd analysirt, die einen noch höheren Gehalt von Silicium gaben. Sie sind auffallend dadurch characterisirt, daß sie lebhafter verbrennen, und zwar mit rother Flamme, und daß sie selbst bei vollem Luftzutritt keine weiße, sondern eine durch unverbranntes Silicium mehr oder weniger braun gefärbte Kieselsäure geben, so daß sie zur vollständigen Oxydation bei der Analyse durch Ammoniak in Kieselsäure verwandelt werden mußten.

- I. 0,306 Grm. von einem solchen Oxyd gaben durch Glühen 0,340 Kieselsäure = 51,96 pC. Silicium.
- II. 0,2785 Grm. von demselben mit Ammoniak oxydirt, gaben 0,3125 Kieselsäure = 52,75 pC. Silicium.
- III. 0,2262 Grm. von anderer Bereitung gaben durch Glühen 0,2462 Kieselsäure = 51,14 pC. Silicium.
- IV. 0,3005 Grm. von derselben Bereitung, mit Ammoniak oxydirt, gaben 0,3360 Kieselsäure = 52,54 pC. Silicium.
- V. 0,2852 Grm. gaben 0,0625 Wasser.
- VI. 0,2605 Grm. gaben 0,0565 Wasser.

In der folgenden Aufstellung lassen wir die Analysen I und III weg, weil die zurückgebliebene Kieselsäure von

unverbranntem Silicium braun gefärbt war, obgleich die eine fast vollkommen mit der theoretischen Zahl stimmt.

	Theorie	II u. V.	IV u. VI.
Si ³	51,99	52,75	52,54
O ⁴	26,70	25,34	25,78
3 HO	21,31	21,91	21,68.

Diese Formel $\text{Si}^3\text{O}^4 + 3 \text{HO}$ würde sich in $\text{SiO} + \text{Si}^2\text{O}^3 + 3 \text{HO}$ auflösen lassen, also in eine Oxyd-Oxydulverbindung. Indessen sind wir weit entfernt, sie als sicher ausgemacht anzunehmen, zumal der gefundene Siliciumgehalt auch hier wieder höher ist, als der berechnete; aber so viel scheint aus diesen Thatsachen mit Gewifsheit hervorzugehen, dafs es ein Siliciumoxydul giebt, welches in allen Arten von Oxyd enthalten ist, deren Siliciumgehalt über 50,35 pC. geht. Es scheint, dafs vorzugsweise dieses Oxydul es ist, welches sich in Wasser löst und die oben erwähnten Reductionerscheinungen bewirkt, wie aus folgendem Versuch hervorgeht, der auch zeigt, wie schwierig es ist, ein Oxyd von constanter Zusammensetzung zu erhalten. Ein Theil des Oxyds, welches über 52 pC. Silicium gegeben hatte, wurde von Neuem mit Wasser vermischt und auf einem Filtrum mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur so lange ausgewaschen, bis Silberlösung in der ablaufenden Flüssigkeit nicht mehr, wie anfangs, einen braunen Niederschlag, sondern nur noch eine bräunliche Färbung hervorbrachte.

0,200 Grm. von diesem wieder bei 150° getrockneten Oxyd gaben beim Glühen, wobei es noch mit Flamme verbrannte, 0,2088 weifse Kieselsäure, entsprechend 49,05 pC. Silicium.

Diesem an Silicium reicheren Oxyd mufs ein Chlorür entsprechen, aus dem es entstanden ist, denn alles Oxyd, welches uns zu diesen Versuchen diente, war aus Chlorür gebildet. Es ist zu vermuthen, dafs dieses Chlorür viel flüchtiger sein

müßte, als das oben beschriebene, da es bei den Bereitungsoperationen, ungeachtet der Abkühlung des Condensationsgefäßes *) bis -15° , von den Gasen so leicht bis in das vorgeschlagene Wasser fortgeführt wird. Eine Beobachtung macht es sogar wahrscheinlich, daß dieses Chlorür bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig ist. Als wir nämlich zur Bereitung des Chlorürs *amorphes Silicium* **) anwandten, und zwar in ansehnlicher Menge, wurde das darüber geleitete Chlorwasserstoffgas ebenfalls noch unter der Glühhitze und unter fortwährendem Freiwerden von Wasserstoffgas sehr leicht zersetzt; aber in dem bis zu -15° abgekühlten URohr hatte sich kaum ein Tropfen liquides Chlorür angesammelt, während sich dagegen in dem vorgeschlagenen Wasser eine große Menge weißes Oxyd gebildet hatte. Dieses Oxyd war unter allen bis dahin erhaltenen das am lebhaftesten verbrennende und das, welches beim Verbrennen stets eine braungefärbte Kieselsäure gab; es war dasselbe, welches bei der Analyse 52,75 pC. Silicium gab.

Mit dieser Vermuthung, daß es ein an Silicium reicheres, sehr flüchtiges oder gasförmiges Chlorür gebe, welches dem anderen mehr oder weniger beigemischt ist und dadurch dessen Siedepunkt bis auf 28° erniedrigen kann, steht eine

*) Als wir einmal zwei URöhren hinter einander und beide in Eis und Salz stehend anwandten, blieb die zweite ganz leer, obgleich sich in dem vorgeschlagenen Wasser eine große Menge Oxyd gebildet hatte.

**) Das amorphe Silicium läßt sich ebenfalls in einem Thontiegel darstellen. Es ist dabei vortheilhaft, das Fluorkieselnatrium mit etwa gleich viel geglühtem Kochsalz zu vermischen. Das Salzgemenge mit dem in kleine Stücke zerschnittenen Natrium wird dann in einen zuvor zum Glühen erhitzten Tiegel geschüttet und bedeckt bis zum schwachen Glühen erhitzt. Nach dem Erkalten wird die Masse mit salzsäurehaltigem Wasser ausgekocht und das Silicium zuletzt noch mit Flußsäure gereinigt.

Beobachtung in anscheinendem Widerspruch, die wir nicht unerwähnt lassen dürfen, obgleich wir sie nur ein Mal gemacht haben. Wir hatten bei noch nicht zum Glühen gehender Hitze aus ungefähr 30 Grm. krystallinischen Siliciums das Chlorür bereitet, das wir aus der kleinen Retorte, worin es condensirt worden war, einer fractionirten Destillation unterwarfen. Das Sieden begann schon bei 28°, dann stieg die Temperatur, wie früher, rasch bis auf 42°, wobei sie am längsten stehen blieb. Sie erhöhte sich dann bis zu 48°, bis wohin eben so viel als bis 42° überdestillirt war. Dann stieg sie fortwährend bis zu 92°, wo dann nur noch wenig Flüssigkeit übrig war. In Folge des Wechsels der Vorlage kühlte sich die Retorte zufällig etwas ab, so daß sie sich mit Luft erfüllte, und als nun von Neuem erhitzt wurde, trat eine heftige Explosion ein mit rothem Feuer, und die ganze innere Wand der Retorte belegte sich mit braunem Silicium. Zum Glück war noch eine kleine Menge Flüssigkeit in der Retorte zurückgeblieben, so daß noch ein Versuch damit gemacht werden konnte. An der Luft bildete sie weißere Nebel, als das gewöhnliche Chlorür. Als sie in einem offenen Schälchen zum Sieden erhitzt wurde, mit der Vorsicht, daß die Flamme der Spirituslampe nicht mit dem Dampf in Berührung kommen konnte, entzündete sich derselbe von selbst und brannte mit rother funkelnder Flamme und Verbreitung saurer Dämpfe von selbst fort, indem sich die ganze Oberfläche der Schaafe mit einer braunen Lage von Kieselsäure und Silicium belegte. Als in die Flamme eine Porcellanfläche gehalten wurde, belegte sie sich mit demselben dicken braunen Beschlag. Daß das Gas dieses Chlorürs wirklich die merkwürdige Eigenschaft hat, sich an der Luft von selbst zu entzünden, wurde auch noch dadurch bestätigt, daß der letzte Tropfen in der Retorte, so wie er durch Erhitzen von Außen verflüchtigt wurde, dieselbe heftige Explosion unter

rother Feuererscheinung und Ablagerung von braunem Silicium hervorbrachte, wie sie das erste Mal zufällig statt fand. Fast sieht es aus, als ob dieses selbstentzündliche Chlorür eine Verbindung mit Siliciumwasserstoff wäre, oder bei seinem Siedepunkt dieses Gas bildete.

Ueber einige neue Salicylverbindungen, und die Jodverbindungen einiger organischen Säureradicale;
nach A. Cahours *).

Bertagnini's Versuche**), nach welchen sich bei Einwirkung von Chloracetyl auf Benzoylwasserstoff in verschlossenen Gefäßen Zimmtsäure bildet, veranlaßten Cahours, zu untersuchen, ob bei der Einwirkung von Chloracetyl auf Salicylwasserstoff Cumarsäure entstehe (die Cumarsäure $C_{18}H_8O_6$ steht zu dem Salicylwasserstoff $C_{14}H_6O_4$ in derselben Beziehung, wie die Zimmtsäure $C_{18}H_8O_4$ zu dem Benzoylwasserstoff $C_{14}H_6O_2$). Diese Erwartung fand sich jedoch nicht bestätigt. Chloracetyl wirkt auf Salicylwasserstoff bei dem Erwärmen lebhaft ein, Chlorwasserstoff entwickelt sich und man erhält eine schöne krystallisirte Substanz, die indessen sich ganz neutral verhält. Dieselbe löst sich nicht in verdünntem wässerigem Kali oder Ammoniak; selbst festes Kalihydrat und wasserfreier Baryt wirken auf sie beim Erhitzen nicht ein, eben so wenig wie eine alkoholische Kalilösung. Diese neutrale Substanz ist unlöslich in Wasser,

*) Compt. rend. XLIV, 1252.

**) Diese Annalen C, 125.

wenig löslich in kaltem Alkohol, reichlicher löslich in siedendem Alkohol, aus welcher Lösung sie sich bei dem Erkalten fast vollständig in schönen Nadeln abscheidet. Chlor, Brom und rauchende Salpetersäure wirken auf diese Substanz energisch ein, unter Bildung krystallisirbarer Substitutionsproducte. Die neutrale Substanz ergab die Zusammensetzung $C_{18}H_8O_6$:

	gefunden		berechnet
Kohlenstoff	65,91	65,72	65,85
Wasserstoff	4,81	4,89	4,78
Sauerstoff	—	—	29,37,

und ist somit isomer mit der Cumarsäure; Cahours bezeichnet sie als *Acetosalicyl*.

Unter denselben Umständen wird die Benzoësäure durch Einwirkung von Chloracetyl zu einer anderen isomeren Substanz, der s. g. wasserfreien Essigsäure-Benzoësäure, welche bei Einwirkung von Wasser zu Essigsäure- und Benzoësäurehydrat zerfällt.

Das Acetosalicyl hat eine bemerkenswerthe Beständigkeit; selbst wenn es bei dunkeler Rothglühhitze über wasserfreien Baryt destillirt wird, erleidet es keine Veränderung. (So behandeltes Acetosalicyl ergab 65,05 pC. Kohlenstoff und 4,82 pC. Wasserstoff.)

Schon früher*) hatte Cahours gezeigt, dass bei Einwirkung von Chlorbenzoyl auf Salicylwasserstoff ein ähnlicher krystallisirbarer Körper, das auch bei der trockenen Destillation des benzoësauren Kupferoxyds entstehende Parasalicyl sich bildet.

Die Chlorverbindungen des Cumyls, des Anisyls und des Succinyls verhalten sich ähnlich und bilden entsprechende

*) Diese Annalen LXXVIII, 228.

neutrale Verbindungen, die Cahours als *Cumosalicyl*, *Aniso-salicyl* und *Succinosalicyl* bezeichnet.

Die Jodverbindungen der sauerstoffhaltigen Radicale der Säuren $C_nH_nO_4$ bilden sich bei Destillation von Jodphosphor mit wasserfreiem essigsaurem, buttersaurem oder valeriansaurem Kali; man erhält auf diese Art bräunliche, an der Luft rauchende Flüssigkeiten, die durch Rectification und Schütteln mit Quecksilber fast farblos werden. Das *Jodacetyl* $C_4H_5O_2J$ siedet zwischen 104 und 105°, hat ein hohes spec. Gewicht, sinkt in Wasser unter und zersetzt sich in Berührung damit zu Essigsäure und Jodwasserstoff; es wirkt auf Alkohol lebhaft unter Bildung von Essigäther ein. Das *Jodbutyryl* $C_8H_7O_2J$ siedet zwischen 146 und 148°, das *Jodvaleryl* $C_{10}H_9O_2J$ bei 168°; letztere Verbindungen sind schwere Flüssigkeiten, die sich mit Wasser und Alkohol entsprechend wie das Jodacetyl zersetzen.

Ueber Parabenzol; nach A. H. Church *).

In der leichten Steinkohlen-Naphta fand Church stets auch einen Gehalt an einem bei 97° siedenden Kohlenwasserstoff, welcher letztere sich bei genauerer Untersuchung als ein dem Benzol isomerer Körper auswies. Das *Parabenzol*, wie Church diesen Kohlenwasserstoff nennt, siedet im reinen Zustand ganz constant bei 97°,5, wird bei — 20° noch

*) Phil. Mag. [4] XIII, 415.

nicht fest, riecht schwach lauchartig und unangenehmer als reines Benzol; die Zusammensetzung ergab sich :

	gefunden			berechnet
Kohlenstoff	92,26	92,29	C ₁₂	92,31
Wasserstoff	7,69	7,68	H ₈	7,69.

Wird Parabenzol allmählig in kleinen Portionen kalt gehaltener reiner Salpetersäure von 1,5 spec. Gewicht zugesetzt so lange es sich noch sofort auflöst, die Lösung eine Stunde stehen gelassen und dann in Wasser gegossen, so scheidet sich ein schweres Oel aus, welches mit Wasser und dann mit verdünntem wässrigem kohlen-saurem Natron gewaschen und mittelst Chlorcalcium getrocknet orangegelb, aromatisch und dem aus gewöhnlichem Benzol dargestellten Nitrobenzol mindestens sehr ähnlich riechend ist und auch constant bei der Siedetemperatur dieses Nitrobenzols (213° C.) kocht. — Bei tropfenweisem Zusatz von 2 Vol. Parabenzol zu einer Mischung von 2 Vol. rauchender Schwefelsäure und 3 Vol. starker Salpetersäure löste sich zuerst der Kohlenwasserstoff vollständig auf, zuletzt zeigte sich eine orange-farbene Oelschichte der Säuremischung aufschwimmend. Das Ganze wurde während einiger Zeit gekocht, die durch Wasser ausgefällte Nitroverbindung noch einmal mit einer Mischung von rauchender Schwefel- und Salpetersäure behandelt, und durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser und aus Alkohol gereinigt. Aus der Lösung in siedendem Wasser, von welchem sie nur in geringer Menge aufgenommen wird, scheidet sich diese Nitroverbindung in langen biegsamen weissen Nadeln ab, aus säurehaltiger Lösung in langen harten glänzenden Nadeln; sie schmilzt im reinen Zustand bei 88° C. und erstarrt bei 86° (denselben Schmelz- und Erstarrungspunkt fand Church auch für Dinitrobenzol, das aus gewöhnlichem Benzol dargestellt und durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt war; nur aus Alkohol umkrystallisirtes Dinitro-

benzol ergab den Schmelzpunkt $85^{\circ},5$ und den Erstarrungspunkt $83^{\circ},5$).

Bei mehrtägigem Zusammenlassen von 1 Vol. Parabenzol mit 4 Vol. rauchender Schwefelsäure bildete sich eine röthliche Lösung; nach dem Verdünnen derselben mit Wasser, Neutralisiren mit Baryt und Concentriren des Filtrats im leeren Raume wurde ein, nur Spuren von krystallinischer Structur zeigendes, gummiartiges, in Aether unlösliches, in absolutem Alkohol nur sehr wenig lösliches Barytsalz erhalten, welches 51,03 pC. schwefelsauren Baryt ergab; der Formel $C_{12}H_5Ba\ 2\ SO_3$ entsprechen 51,22 pC. schwefelsaurer Baryt. Das aus dem Barytsalz durch Zersetzung mit schwefelsaurem Kupfer dargestellte Kupfersalz war sehr leicht löslich in Wasser und liefs sich nur als eine durchscheinende amorphe bläuliche Masse erhalten, die, unter 100° getrocknet, 16,51 pC. Kupfer enthielt; der Formel $C_{12}H_5Cu\ 2\ SO_3$ entsprechen 16,79 pC. Kupfer. Die aus dem Kupfersalz mittelst Schwefelwasserstoff abgeschiedene freie Säure krystallisirte bei dem Verdunsten der wässerigen Lösung im leeren Raume schwierig in kleinen, nur wenig zerfließlichen Prismen. — Die von dem Parabenzol gebildete Sulfosäure ist somit auch von der gewöhnlichen Sulfobenzolsäure verschieden (letztere bildet zerfließliche Krystalle; ihr Barytsalz krystallisirt in perlglänzenden Blättchen; ihr Kupfersalz bildet Krystalle, die weniger löslich sind und erst gegen 170° wasserfrei werden), während die Nitrosubstitutionsproducte des Parabenzols mit denen des gewöhnlichen Benzols identisch zu sein scheinen.

Church erinnert noch daran, dafs aus Kümmelöl bereitetes und durch Rectification über Natrium gereinigtes Cymol nach seiner Bestimmung bei $170^{\circ},7$ siedet, während das aus Campher durch Einwirkung von geschmolzenem Chlorzink entstehende isomere Camphogen bei etwa 175° siedet. Er fand, dafs das Cymol durch Behandlung mit concentrirter Schwefel-

säure in der Wärme und Abscheiden mittelst Wasser nicht nur den Geruch (wie schon Gerhardt angegeben), sondern auch den Siedepunkt (175 bis 176°) des Camphogens annimmt.

Ueber die Einwirkung des Chlors auf Alkohol;
nach A. Lieben *).

Chlorgas wurde in 80procentigen Alkohol, unter Vermeidung von Temperaturerhöhung eingeleitet und die saure Flüssigkeit mit einer mäfsig concentrirten Lösung von Chlorcalcium geschüttelt; es schied sich ein Oel ab, welches nach dem Entwässern mittelst Chlorcalcium bei der fractionirten Destillation gröfstentheils zwischen 170 und 185° überging. Diese Portion gab nach wiederholter Rectification ein in Wasser unlösliches, angenehm und aromatisch riechendes Oel von 1,1383 spec. Gewicht bei 14°, welches durch Aetzkaliösung nicht angegriffen wurde, mit heller rufsender und grün gesäumter Flamme brannte, und dessen Zusammensetzung der Formel $C_{12}H_{12}Cl_2O_4$ entsprach, wonach Lieben es als *zweifach-gechlortes Acetal* $\left. \begin{matrix} C_4H_2Cl_2 \\ (C_4H_5)_2 \end{matrix} \right\} O_4$ betrachtet; auch die Dampfdichte der Verbindung (6,45 gefunden; 6,46 berechnet) entsprach dieser Formel.

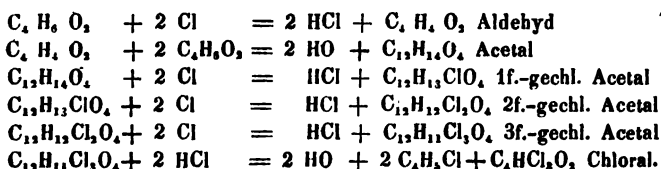
Die unter 170° übergegangenen Portionen des ölartigen Products wurden vereinigt und in der Wärme mit Aetzkaliösung behandelt; es schied sich ein Oel ab, welches nach

*) Compt. rend. XLIV, 1345.

der Reinigung durch fractionirte Rectification angenehm ätherartig roch, das spec. Gewicht 1,0195, die Dampfdichte 5,38, den Siedepunkt 150 bis 160° und die Zusammensetzung $C_{12}H_{13}ClO_4$ ergab; Lieben betrachtet dasselbe als *einfachgechlortes Acetal* $\left. \begin{matrix} C_4H_5Cl \\ (C_4H_5)_2 \end{matrix} \right\} O_4$.

Nach früheren Untersuchungen von Dumas, deren Resultate der letztere an Lieben mittheilte, giebt sehr concentrirter Alkohol bei der Einwirkung von Chlor einen Körper von der Zusammensetzung des *dreifachgechlorten Acetals* $C_{12}H_{11}Cl_3O_4 = \left. \begin{matrix} C_4HCl_3 \\ (C_4H_5)_2 \end{matrix} \right\} O_4$. — Lieben selbst fand, das nach Einwirkung von Chlor auf sehr verdünnten Alkohol, dessen Temperatur man steigen läßt, bei der Destillation Aldehyd, Ameisensäureäther, Essigäther, Acetal und einfachgechlortes Acetal übergehen (die Anwesenheit des Acetals unter den Producten der Einwirkung des Chlors auf Alkohol war schon von Stas nachgewiesen worden), und das in dem sauren Rückstand außer Salzsäure auch eine nicht flüchtige Säure, wahrscheinlich Glycolsäure, enthalten ist.

Bei der Einwirkung von Chlor auf Alkohol erhält man also, außer Aldehyd, Acetal und chlorhaltige Substitutionsproducte desselben, die um so reicher an Chlor sind, je concentrirter der angewendete Alkohol war. Die Bildung dieser Producte, und zuletzt die des Chlorals, erklären die Formeln :

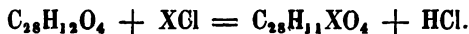


Zwischen dem dreifachgechlorten Acetal und dem Chloral findet dieselbe Beziehung statt, wie zwischen dem Acetal und dem Aldehyd.

Ueber die Copulation des Benzöins mit Säure- gruppen;

nach N. Zinin *).

Nach Zinin wirken die Chlorverbindungen der Säureradicalen leicht auf das Benzöin ein, unter Entwicklung von Chlorwasserstoff und Bildung von Verbindungen, die sich aus dem Benzöin durch Substitution von Säureradicalen (X) an die Stelle von Wasserstoff ableiten :



Zinin hat bis jetzt die durch Einwirkung von Chlorbenzoyl und Chloracetyl auf Benzöin entstehenden Verbindungen, *Benzoyl-Benzöin* und *Acetyl-Benzöin*, genauer untersucht; er bemerkt aber, dafs auch die Chlorverbindungen der Radicale zweibasischer Säuren, das Chlorsuccinyl z. B., in ähnlicher Weise auf das Benzöin einwirken.

Benzoyl-Benzöin. — Chlorbenzoyl wirkt bei gewöhnlicher Temperatur auf Benzöin nicht ein; beim Erwärmen auf 70° beginnt Einwirkung unter Schmelzen des Benzöins und Aufbrausen, durch Entwicklung von Chlorwasserstoff. Wird so lange erwärmt, bis alles Benzöin gelöst ist und auch bei einer dem Siedepunkt des Chlorbenzoyls nahen Temperatur keine Entwicklung von Chlorwasserstoff bemerkbar ist, so erhält man eine schwach gelblich gefärbte ölartige Flüssigkeit, aus welcher bei dem Erkalten warzenförmige, blätterigkrystallinische Massen sich absondern, und wenn nicht zu viel Chlorbenzoyl genommen wurde, so kann die ganze Flüssigkeit zu einer weifsen festen Masse erstarren. Zur Reinigung des in kaltem 75procentigem Alkohol schwerlöslichen Products giefst man nach beendeter Reaction die noch flüssige

*) Petersb. Acad. Bull. XV, 281.

Masse in solchen Weingeist und zertheilt sie darin durch starkes Schütteln; das Benzoyl-Benzoin wird auf diese Art als krystallinisches Pulver erhalten, das man nach vollständiger Erkaltung von der Flüssigkeit trennt und auf einem Filter mit kaltem Weingeist abwascht.

Bei Einwirkung von 1, 2 oder mehr Aeq. Chlorbenzoyl auf 1 Aeq. Benzoin entsteht immer dieselbe Menge, 1 Aeq. Benzoyl-Benzoin; bei Einwirkung gleicher Aequivalente beider Substanzen war aber eine längere und stärkere Erhitzung nothwendig, wobei das Gemenge sich zuweilen dunkelgelb und sogar braun färbte.

Das Benzoyl-Benzoin ist in Wasser unlöslich, löst sich nur unbedeutend in kaltem Alkohol, in der 6fachen Menge kochenden 80procentigen Alkohols, und scheidet sich bei dem Abkühlen dieser Lösung fast vollständig in Form dünner farbloser, dem Benzoin ähnlicher Nadeln ab. In Aether löst es sich leicht und reichlich, besonders bei dem Erwärmen, und bei freiwilligem Verdunsten dieser Lösung krystallisirt es in großen glänzenden rhombischen Prismen. Es schmilzt bei 125° zu einer farblosen Flüssigkeit, die bei dem Erkalten dickflüssig und zähe wird und dann zu einer amorphen Masse erstarrt, welche sich selbst überlassen langsam, rascher wenn mit einem harten Körper gerieben, und noch schneller wenn mit warmem Aether oder Alkohol übergossen, trübe und krystallinisch wird. Die Zusammensetzung ergab sich = $C_{42}H_{16}O_6$ = $C_{28}H_{11}(C_{14}H_5O_2)_4$:

	gefunden		berechnet	
Kohlenstoff	79,78	79,80	C_{42}	79,74
Wasserstoff	5,20	5,15	H_{16}	5,06
Sauerstoff	—	—	O_6	15,20.

Das Benzoyl-Benzoin löst sich leicht in Chlorbenzoyl, wird aber selbst bei längerem Erhitzen auf 150° dadurch nicht verändert. Durch wässrige Kalilösung wird es nicht

zersetzt. Zu weingeistiger Kalilösung verhält es sich wie das Benzöin, d. h. es löst sich mit violetter Farbe und nach beendeter, durch Kochen unterstützter Einwirkung erhält man aus der Lösung benzoësaures und benzilsaures Kali, so dafs also hier ein Zerfallen der Verbindung stattfindet: das Eintreten der Benzoylgruppe an die Stelle des Wasserstoffs im Aetzkali und darauf die Bildung von benzilsaurem Kali aus dem regenerirten Benzöin durch das Aetzkali.

Chlorwasserstoffsäure wirkt auf Benzoyl-Benzöin nicht ein, eben so wenig Schwefelsäure, aufser wenn sie concentrirt damit erhitzt wird, wo Zerstörung erfolgt. Chlor ist selbst auf geschmolzenes Benzoyl-Benzöin ohne Einwirkung. Salpetersäure bildet mit Benzoyl-Benzöin ein Nitro-Substitutionsproduct, während aus dem Benzöin durch Salpetersäure so wenig wie durch Chlor ein Nitro- oder Chlorsubstitutionsproduct hervorgebracht werden kann, da das Benzöin bei Einwirkung dieser Agentien unter Abgabe von 2 At. Wasserstoff sich in Benzil verwandelt. (Zinin bemerkt noch, dafs die Chlorverbindungen von Säureradicalen auf das Benzil auch bei höherer Temperatur nicht einwirken, welches letztere sich nur löst und bei dem Erkalten wieder unverändert ausscheidet.)

Bei dem Zusammenbringen von Benzoyl-Benzöin mit (farbloser oder gelbgefärbter) Salpetersäure von 1,51 spec. Gewicht tritt Wärmeentwicklung ein, und das Benzoyl-Benzöin schmilzt. Bei Anwendung von wenig Säure löst es sich bei dem Erwärmen darin auf und scheidet sich bei dem Erkalten fast unverändert wieder ab; wird aber auf 1 Theil Benzoyl-Benzöin $1\frac{1}{4}$ Th. oder mehr Salpetersäure genommen, so löst es sich auch ohne äufsere Erwärmung darin auf, fast ohne alle Bildung rother Dämpfe, und wird diese schwach gelblich gefärbte Auflösung in kaltes Wasser gegossen, so setzt sich daraus eine harzartige, in der Kälte harte, in

heißem Wasser aber leicht schmelzende Substanz ab. Letztere wird mit Wasser gewaschen, bis dieses nicht mehr gelbliche Färbung und saure Reaction annimmt. Das so erhaltene harzartige Product (sein Gewicht beträgt gewöhnlich das 3fache von dem des angewendeten Benzoyl-Benzoin) löst sich durch Aether in zwei Bestandtheile zerlegen, einen in kaltem Aether sehr leicht löslichen*) und einen als krystallinisches Pulver ungelöst bleibenden. Diese krystallinische Nitroverbindung (sie beträgt gewöhnlich etwas mehr als die Hälfte des Gewichts des angewendeten Benzoyl-Benzoin) braucht die 12fache Menge kochenden Alkohols zur Lösung und scheidet sich bei dem Erkalten dieser Lösung fast vollständig wieder in Form weißer glänzender Schuppen ab, die aus treppenförmig zusammengewachsenen rhombischen Tafeln bestehen und in Masse betrachtet Aehnlichkeit mit Borsäure haben. Sie schmilzt bei etwa 137° zu einer farblosen Flüssigkeit, die erst bei 110° zu einer körnigen, dem Stärkezucker ähnlichen Masse erstarrt; in dünnen Schichten erstarrt sie zu einer gummiartigen Masse, die aber bei dem Reiben mit einem harten Körper bald undurchsichtig und krystallinisch wird. Ihre Zusammensetzung ist $C_{42}H_{15}NO_{10} = C_{42}H_{15}(NO_2)_6$:

	gefunden		berechnet	
Kohlenstoff	69,88	69,66	C_{42}	69,80
Wasserstoff	4,28	4,17	H_{15}	4,15
Stickstoff	4,00		N	3,88
Sauerstoff	—		O_{10}	22,17;

unentschieden bleibt, ob die Substitution von Untersalpetersäure an die Stelle von Wasserstoff in der Benzoin- oder der Benzoylgruppe stattfindet. — In Wasser ist diese Nitro-

*) Der Abdampfrückstand der ätherischen Lösung ist ein dickes Oel, welches sich in Alkohol nur schwierig löst und auch ein Nitroproduct ist, dessen Zusammensetzung nicht ermittelt wurde.

verbindung unlöslich. In starker Salpetersäure löst sie sich, namentlich bei gelindem Erwärmen, sehr leicht in großer Menge auf, ohne eine Zersetzung zu erleiden; bei dem Kochen mit Salpetersäure entsteht aber ein neuer Körper, welcher ziemlich leicht in Aether löslich ist, in Alkohol aber noch schwerer als die eben besprochene Nitroverbindung sich auflöst und bei dem Erkalten der Lösung sich pulverförmig abscheidet.

Acetyl-Benzoin. — Bei dem Uebergießen von Benzoin mit Chloracetyl (Zinin nahm gewöhnlich auf 4 Th. des ersteren 3 Th. des letzteren) beginnt die Einwirkung nur langsam, aber bei dem Erwärmen auf 40 bis 50° geht die Auflösung unter Entwicklung von Chlorwasserstoffgas vor sich; stärker darf man bis zur vollständigen Lösung des Benzöins nicht erhitzen, weil die Masse sonst leicht sich bräunt und die Reinigung des Products erschwert wird. Die Lösung wird im Wasserbade erhitzt, bis bei 100° Nichts mehr entweicht; das Product (dessen Gewicht gewöhnlich das 4fache von dem des Benzöins betrug) erstarrt beim Erkalten nur langsam zu einer krystallinischen Masse, die sich in Aether und Alkohol leicht löst (von dem ersteren braucht sie in der Wärme nur etwas mehr als die Hälfte ihres Gewichts). Bei langsamem Verdunsten der ätherischen Lösung krystallisirt diese Verbindung in großen rhombischen Prismen und sechsseitigen Tafeln, aus der heißen alkoholischen Lösung in glänzenden dünnen Krystallen. Sie löst sich nicht in Wasser. Sie schmilzt unter 100° zu einer farblosen Flüssigkeit, die beim Erkalten dick wird und lange zähe bleibt, dann zu einer gummiartigen Masse erstarrt, und sich endlich, namentlich in dünnen Schichten, nur langsam zu einer weißen krystallinischen Masse umwandelt. Das aus Alkohol und Aether umkrystallisirte Acetyl-Benzoin ergab die Zusammensetzung $C_{32}H_{14}O_6 = C_{28}H_{11}(C_4H_5O_2)O_4$:

	gefunden		berechnet	
Kohlenstoff	75,62	75,59	C ₃₂	75,59
Wasserstoff	5,54	5,62	H ₁₄	5,51
Sauerstoff	—	—	O ₆	18,90.

Wässrige Kalilösung, Schwefelsäure und Chlorwasserstoff sind ohne Wirkung auf das Acetyl-Benzoïn; weingeistige Kalilösung giebt damit nach beendigter Reaction, dem Zerfallen des Benzoyl-Benzoïns entsprechend, ein Gemenge von essigsaurem und benzoësaurem Kali. Starke Salpetersäure giebt damit ein Gemenge von zwei Nitroproducten in Form einer dickflüssigen, durchsichtigen, fast farblosen, terpeninartigen Masse, die in Wasser unlöslich, in Alkohol dagegen leicht und in Aether noch leichter löslich ist; aus der Lösung in Aether scheidet sich ein Nitroproduct in Form krystallinischer Krusten ab.

Ueber die Pimelinsäure und einige ihrer Verbindungen;

nach *E. Marsh.*

Laurent*) hatte gefunden, dafs bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Oelsäure eine Reihe weniger flüchtiger Säuren entsteht, die in dem Rückstand bei der Operation bleiben; er unterschied unter diesen Säuren namentlich Korksäure C₁₆H₁₄O₈, Pimelinsäure C₁₄H₁₂O₈, Adipinsäure C₁₂H₁₀O₈, Lipinsäure, Azeläinsäure und Azoleïnsäure. Die auf diese Art entstehenden Säuren wurden später von Bromeis**)

*) Diese Annalen XXVIII, 257.

**) Daselbst XXXV, 93.

untersucht, die gleichzeitig bei Einwirkung von Salpetersäure auf Oelsäure sich bildenden flüchtigeren Säuren $C_nH_nO_4$ durch Redtenbacher *). Marsh **) hat nun namentlich über die Pimelinsäure, ihre Isolirung und einige ihrer Verbindungen Mittheilungen gemacht.

Zur Isolirung der Pimelinsäure schlug er folgendes Verfahren ein. Aus der Lösung, welche die verschiedenen weniger flüchtigen Säuren, die bei der Einwirkung der Salpetersäure auf Oelsäure gebildet werden, enthielt, liefs er die Korksäure durch mehrmals wiederholte Krystallisationen möglichst vollständig sich ausscheiden. Die davon getrennte Flüssigkeit wurde sehr stark concentrirt, das ausgeschiedene Gemenge von Säuren zwischen Fließpapier ausgepresst, in Wasser gelöst, die warme Lösung mit concentrirtem wässerigem kohlensaurem Natron bis zu schwach alkalischer Reaction versetzt, der concentrirten Flüssigkeit Chlorbaryum zugefügt so lange sich korksaurer Baryt ausschied, die nach dem Abkühlen von dem Niederschlag decantirte Flüssigkeit mit einer warmen concentrirten Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd versetzt (die Fällung darf nicht bei allzu hoher Temperatur vorgenommen werden, damit das sich ausscheidende pimelinsäure Kupferoxyd nicht theilweise schmelze oder zusammenbacke), der hellblaue Niederschlag von pimelinsäurem Kupferoxyd ausgewaschen, in Wasser zertheilt und mittelst Schwefelwasserstoffs zersetzt, die Flüssigkeit concentrirt und zum Krystallisiren gebracht, die zuerst auskrystallisirende Portion, die möglicherweise noch etwas Korksäure enthalten konnte, beseitigt, und das zuletzt Auskrystallisirende als reine Pimelinsäure betrachtet.

*) Diese Annalen LIX, 41.

**) *Pimelinic acid and some of its compounds* (Inaugural-Dissertation); Göttingen 1857.

Die auf diese Art dargestellte Pimelinsäure krystallisirt aus der wässerigen Lösung in harten warzigen Massen, sternförmigen Aggregaten nadelförmiger Krystalle. Sie schmeckt etwas sauer, entfernt an Weinsäure erinnernd. Die vollständig getrocknete Säure erweicht bei 112° und schmilzt bei 114 bis 115° (unvollständig getrocknete Säure schmolz schon bei 90°); bei dem Erkalten geseht sie zu einer spröden Masse nadelförmiger Krystalle. Sie löst sich schon ziemlich leicht in kaltem, sehr reichlich in siedendem Wasser, leicht auch in Alkohol und in Aether. Bei hoher Temperatur kommt sie ins Sieden, wobei sie sich etwas bräunt, und destillirt als ein klares, bei dem Erkalten zu nadelförmigen Krystallen erstarrendes Oel über; ihr Siedepunkt scheint zwischen 230 und 235° zu liegen.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Säure entsprach der Formel $C_{14}H_{12}O_8$.

Salze der Pimelinsäure. — Eine Lösung von pimelinsäurem Ammoniak wird durch Baryt-, Strontian-, Kalk- oder Magnesiasalze nicht gefällt. Mit Zinksalzen giebt sie einen weissen voluminösen Niederschlag (bei Zusatz von schwefelsäurem Zinkoxyd erscheint derselbe erst nach dem Erwärmen), mit Bleisalzen einen anscheinend in Wasser und in Alkohol unlöslichen Niederschlag, mit Kupfersalzen einen gleichfalls unlöslichen blauen Niederschlag (essigsäures Kupferoxyd bringt indessen keine Fällung hervor; die Mischung beider Salze hinterliess nach dem Verdampfen nur eine syrupartige Masse). Mit salpetersäurem Silberoxyd giebt das pimelinsäure Ammoniak eine weisse Fällung; auch durch Eisen-, Zinn- und Quecksilbersalze wird seine Lösung gefällt. Die Lösung des Ammoniaksalzes verliert bei dem Kochen und selbst schon bei längerem Stehen, namentlich in der Wärme, Ammoniak. Eine Lösung der Pimelinsäure löst bei längerem Kochen mit den frisch gefällten kohlen-

sauren Salzen von Baryt, Strontian, Kalk und Magnesia nicht so viel von diesen Basen auf, als zur Bildung neutraler Salze nöthig wäre. Auch scheint bei dem Eindampfen einer mit Barytwasser neutralisirten Lösung von Pimelinsäure der Baryt theilweise als kohlenaurer abgeschieden zu werden.

Das Kupferoxydsalz ergab 35,2 und 34,25 pC. Kupferoxyd; nach der Formel 2CuO , $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_6$ berechnen sich 35,86 pC.

Das bei 100° getrocknete Silbersalz ergab 61,15 pC. Silberoxyd; die Formel 2AgO , $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_6$ erfordert 62,03 pC.

Pimelinsaures Amyloxyd wurde durch Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Lösung der Säure in Amylalkohol, Abdestilliren des bei 130° Uebergehenden, nochmaliges Einleiten von Chlorwasserstoff in den mit einer neuen Menge Amylalkohol versetzten Rückstand und abermaliges Abdestilliren des bis zu 130° sich Verflüchtigenden dargestellt. Der dunkelrothe Rückstand zeigte erst bei 260° Sieden, und dies nur für kurze Zeit; das Thermometer stieg dann bis 280° , während eine dunkelrothe ölarartige Flüssigkeit übergang. Diese Flüssigkeit zusammen mit dem aus dem geschwärzten Rückstand in der Retorte durch Alkohol Ausziehbaren wurde rectificirt, das unter 150° Uebergehende beseitigt, das bei 170 bis 200° Uebergehende aufgesammelt. Dieses bildet eine dunkelrothe, etwas ölarartige, durchdringend und nicht angenehm riechende, in Wasser unlösliche, in Alkohol und in Aether lösliche Flüssigkeit, deren Zusammensetzung der des pimelinsauren Amyloxyds $2 \text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}$, $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_6$ entsprach :

	berechnet	gefunden	
Kohlenstoff	67,99	67,82	67,47
Wasserstoff	10,66	10,88	10,92
Sauerstoff	21,35	—	—

Pimelinsaures Aethyloxyd — dargestellt durch wiederholte Einwirkung von Chlorwasserstoff auf eine Lösung von Pimelinsäure in Alkohol, Abdestilliren des unter 100° Flüchtigen, Neutralisiren des Rückstands mit kohlensaurem Natron und Entwässern des hierbei und bei weiterem Zusatz von Wasser sich abscheidenden dunkelrothen Oels mittelst Chlorcalciums — bildet eine angenehm nach Früchten riechende Flüssigkeit von der Zusammensetzung $2 C_4H_8O, C_{14}H_{10}O_6$:

	berechnet	gefunden	
Kohlenstoff	61,11	61,03	61,85
Wasserstoff	9,25	9,96	9,56
Sauerstoff	29,64	—	—

Der neutrale Pimelinsäureäther kommt bei 185° vorübergehend zum Sieden, dann steigt das Thermometer allmählig und Kohle scheidet sich aus. Es geht hierbei eine Flüssigkeit über, die bei dem Erwärmen mit einigen Tropfen einer Lösung von kohlensaurem Natron ein Aufbrausen hervorbringt, und nachher mittelst Chlorcalciums getrocknet eine mit der Formel $HO, C_4H_8O, C_{14}H_{10}O_6$ nahezu stimmende Zusammensetzung ergab :

	berechnet	gefunden
Kohlenstoff	57,44	57,03
Wasserstoff	8,50	9,10
Sauerstoff	34,06	—

Das *pimelinsäure Methyloxyd*, in entsprechender Weise wie die Aethylverbindung dargestellt, zersetzt sich bei dem Sieden in ähnlicher Weise.



Ueber die Einwirkung des Jodäthyls auf die Silbersalze einiger unorganischer Säuren;

nach H. B. Nason *).

Im Anschluss an Göfsmann's Beobachtung**), dafs bei der Einwirkung von Jodäthyl auf wasserfreies wolframsaures Silberoxyd Jodsilber, freie Wolframsäure und Aether entstehen, hat Nason die Einwirkung des Jodäthyls auf die Silbersalze mehrerer unorganischer Säuren untersucht.

Wird molybdänsaures Silberoxyd (aus salpetersaurem Silberoxyd durch molybdänsaures Ammoniak gefällt) mit Jodäthyl in eine Glasröhre eingeschmolzen, so färbt sich die Masse bläulich und die nach einigen Tagen geöffnete Röhre zeigt den Geruch nach Aether. — Arsenigsaures Silberoxyd (aus salpetersaurem Silberoxyd durch eine ammoniakalische Lösung von arseniger Säure gefällt) mit überschüssigem Jodäthyl in eine Glasröhre eingeschmolzen färbte sich bald dunkler, nach 10 bis 12 Stunden aber hellbraun; die nach einigen Tagen vom festen Inhalt der Röhre getrennte Flüssigkeit enthielt gleichfalls Aether. — Als arsensaures Silberoxyd mit überschüssigem Jodäthyl in eine Glasröhre eingeschlossen wurde, trat zuerst mäfsige Einwirkung ein, die sich aber nach wenigen Minuten bis zum Kochen der Flüssigkeit steigerte; es bildeten sich Aether, freie Arsensäure und Jodsilber. Ganz entsprechende Resultate wurden nach längerer, durch Eintauchen in kochendes Wasser unterstützter, Einwirkung von überschüssigem Jodäthyl auf antimonsaures Silberoxyd (aus salpetersaurem Silberoxyd durch antimon-

*) Im Auszug aus dessen Dissertation : *On the formation of ether*; Göttingen 1857.

**) Diese Annalen Cl, 218.

saures Kali gefällt) in einem verschlossenen Glasrohr erhalten; eben solche bei Einwirkung von Jodäthyl auf zinnsaures Silberoxyd (aus einer Lösung von Zinnoxid in Aetzkali durch salpetersaures Silberoxyd gefällt), und bei Einwirkung von Jodäthyl auf borsaures Silberoxyd bei 100°. — Als einfach-chromsaures Silberoxyd (aus neutraler Lösung von salpetersaurem Silberoxyd durch einfach-chromsaures Kali gefällt) mit Jodäthyl befeuchtet in eine Glasröhre eingeschmolzen wurde, trat bald heftige Einwirkung ein, wobei sich das ursprünglich purpurrothe Salz dunkelgrün färbte und die Röhre stark erhitzte und alsbald explodirte; hierbei war der Geruch nach Aldehyd wahrnehmbar. — Zweifach-chromsaures Silberoxyd (aus der Lösung von salpetersaurem Silberoxyd durch zweifach-chromsaures Kali gefällt) zeigte mit Jodäthyl in eine Glasröhre eingeschlossen nicht eine so heftige Einwirkung; doch wurde die Röhre heifs und das purpurrothe Salz allmählig unter Bildung von Jodsilber gelb gefärbt; als nach einigen Tagen die Röhre zum Zweck des Oeffnens in die Hand genommen wurde, explodirte sie, und auch hier war der Geruch nach Aldehyd bemerkbar. — Bei der Einwirkung von Jodäthyl auf tellursaures Silberoxyd entstehen Aether, freie Tellursäure und Jodsilber.

Schwefelsaures Silberoxyd mit Jodäthyl befeuchtet in eine Glasröhre eingeschmolzen färbte sich nach 10 bis 12 Stunden blafsgelb, und noch intensiver wurde die Färbung durch 6stündiges Eintauchen der Röhre in siedendes Wasser; es bildete sich schwefelsaures Aethyloxyd, das aus der Masse durch Aether ausgezogen wurde und bei dem Abdestilliren des Aethers aus der Lösung zurückblieb. — Jodäthyl giebt bei 8stündigem Erhitzen mit Schwefelsilber in verschlossenen Röhren auf 100° Schwefeläthyl, mit Schwefelcyansilber unter denselben Umständen Schwefelcyanäthyl.

Ueber das specifische Gewicht des Ozongases;
nach *Th. Andrews* und *P. G. Tait**).

Andrews und Tait geben in vorläufiger Mittheilung das Resultat, zu welchem sie bei Versuchen, das spec. Gewicht des Ozongases zu bestimmen, gekommen sind. Der Umstand, daß das Ozongas stets mit einer überwiegend großen Menge Sauerstoff gemischt ist (der bei der Electrolyse einer Mischung von 8 Th. Wasser auf 1 Th. Schwefelsäurehydrat entwickelte Sauerstoff enthielt durchschnittlich $\frac{1}{10}$ seines Gewichts an Ozon, der durch Electrolyse einer Mischung gleicher Volume Wasser und Schwefelsäure entwickelte Sauerstoff etwa doppelt so viel Ozon) und daß das Ozon durch Quecksilber rasch zerstört wird, so daß es sich nicht über diesem auffangen läßt, liefs als einzige Methode, das spec. Gewicht des Ozongases zu bestimmen, die zu, die Volumänderung zu bestimmen, welche ozonhaltiger Sauerstoff beim Erhitzen auf 230° oder darüber erleidet. Hierbei hatte stets Volumvergrößerung statt, die sich, indem die Effecte der Schwankungen in der Temperatur und dem Druck während des Versuchs durch Vergleichung mit den Volumänderungen einer in ein ähnliches Gefäß eingeschlossenen Menge Gas eliminirt wurden, genau bestimmen liefs. Die bei den Versuchen benutzten Gefäße faßten 200 bis 600 CC. und endigten in etwa 2 Millimeter weite Gasröhren, die Uförmig gebogen und mit Schwefelsäure abgesperrt waren; die Menge des darin enthaltenen Ozons wurde abgeleitet aus dem Ozongehalt zweier ähnlicher, zu beiden Seiten des ersteren angebrachter Gefäße.

Als allgemeines Resultat dieser Untersuchungen geben Andrews und Tait an, daß das spec. Gewicht des Ozons — unter der Voraussetzung, daß dieses eine allotropische Modification des Sauerstoffs ist — das vierfache von dem des Sauerstoffgases ist.

*) Chem. Gaz. 1857, 319.

ANNALEN
DER
CHEMIE UND PHARMACIE.

CIV. Bandes zweites Heft.

Ueber die s. g. gepaarten Verbindungen und die
Theorie der mehratomigen Radicale;
von *Aug. Kekulé*.

Ueber die Constitution der gepaarten Säuren überhaupt und der Sulfosäuren insbesondere sind in der letzten Zeit von Limpricht und v. Uslar*) und von Mendius**) Ansichten veröffentlicht worden, die mich dazu veranlassen, im Nachfolgenden einige Bruchstücke aus einer Betrachtungsweise der chemischen Verbindungen mitzutheilen, deren ich mich seit längerer Zeit bediene und die, wie mir scheint, von manchen Beziehungen der chemischen Verbindungen eine klarere Vorstellung giebt, als die seither gebräuchlichen es thun.

Ich halte es nicht für geeignet, hier in eine ausführliche Darlegung meiner Anschauungsweise einzugehen; gebe vielmehr nur das, was mit den von den genannten Chemikern angeregten Fragen in nächster Beziehung steht; wesentlich um zu zeigen, daß selbst diese complicirt zusammengesetzten (s. g. gepaarten) Verbindungen, für die man seither Separat-

*) Diese Annalen CII, 239.

**) Dasselbst CIII, 39.

hypothesen für nöthig hielt, in derselben Weise aufgefasst werden können, wie die übrigen, und dass eine und dieselbe Anschauungsweise auf *alle* chemische Verbindungen anwendbar ist.

Um ausführliche historische Betrachtungen zu vermeiden, bemerke ich gleich von Anfang, dass das Nachfolgende zum *größten* Theil wenigstens nicht Anspruch auf Originalität macht; vielmehr nichts weiter sein soll, als eine weitere Ausführung der leitenden Ideen, die Williamson*) gelegentlich mitgetheilt hat und die man wohl: „die Theorie der mehratomigen Radicale“ nennen könnte: Ideen, die Odling**) in seiner *Abhandlung* über die Constitution der Säuren und Salze zuerst weiter ausführte; die, seit Gerhardt sie im IV. Band seines *Traité* zum Theil adoptirte (ohne sie jedoch, wie sich leicht zeigen lässt, streng im Sinn Williamson's aufzufassen), auch in deutschen Abhandlungen öfter wiederholt worden sind und deren Zweckmäßigkeit jetzt, nachdem sie zur Entdeckung einer grossen Anzahl ausnehmend interessanter Verbindungen geführt haben, wohl nicht mehr bezweifelt werden kann.

Um den Unterschied der Ansichten hervortreten zu lassen, ist es nöthig, die seither gebräuchliche an einem Beispiel kurz zu erörtern.

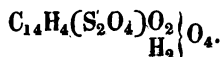
Limpricht und v. Uslar betrachten die Sulfobenzoësäure und die Sulfosäuren überhaupt der Analogie in der Bildungsweise mit den s. g. Nitrosubstitutionsproducten wegen als Sulfosubstitutionsproducte. Aus der Existenz des Sulfobenzoylchlorürs und aus dem Verhalten dieses Körpers schliessen sie, die Sulfobenzoësäure enthielte das Radical:



*) Chem. Soc. Qu. Journ. IV, 350.

**) Dasselbst VII, 1.

und müsse betrachtet werden als :



Sie sagen schliesslich, dieselben Gründe, die für die Annahme des Radicals $\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_2$ in der Essigsäure und C_4H_5 im Alkohol sprechen, liessen es nothwendig erscheinen, in der Sulfobenzoësäure das Radical $\text{C}_{14}\text{H}_4\text{S}_2\text{O}_6$ anzunehmen; es hiesse den Thatsachen geradezu widersprechen, wenn man die Sulfobenzoësäure noch ferner als gepaarte Schwefelsäure betrachten wolle.

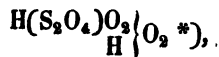
Mendius, im Allgemeinen mit diesen Ansichten einverstanden, ändert den Begriff von gepaart, und will gerade die Säuren, die man nach Limpricht und v. Usiar nicht als „gepaarte“ betrachten darf, als „gepaart“ bezeichnet wissen.

Ich sehe nicht ein, - worin die Vorzüge einer solchen Anschauungsweise — die zudem im Wesentlichen nichts weiter ist als eine Wiederholung der Ansichten, die Gerhardt und Chancel*) 1852 zuerst mittheilten und die Gerhardt seitdem in seinem Traité**) ausführlicher entwickelte — bestehen; und ich glaube, die Wissenschaft wird wenig an Klarheit und die neue Theorie wenig an Anhängern gewinnen, wenn man ohne Noth, und nur um auf einfache Typen beziehen zu können, stets neue und namentlich so complicirt zusammengesetzte Radicale annimmt. Man ist dann nicht weit mehr entfernt von der Form von Radicaltheorie, die Berzelius in seinen letzten Jahren vertrat, die fast eben so viel hypothetische Radicale als dargestellte Verbindungen kannte und die zu jedem neu entdeckten Körper gleich neue Radicale erfand.

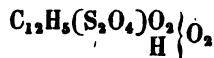
*) Compt. rend. XXXV, 690.

**) W. Seite 610 u. 665 dieselbe Formel für die Sulfobenzoësäure z. B. gegeben wird.

Wenn die Existenz des Sulfobenzoylchlorürs und die Zersetzung dieses Körpers mit Wasser oder Alkalien (wobei Sulfobenzoësäure neben Chlorid erzeugt wird) dafür beweisen, daß die Sulfobenzoësäure das Radical $C_{14}H_4(S_2O_4)O_2$ enthält; so muß man mit demselben Recht für das auf analoge Weise dargestellte Chlorschwefelsäurehydrat (welches ebenso mit Wasser zerfällt in Salzsäure und Schwefelsäure) dasselbe gelten lassen; man muß in ihm das Chlorid des Radicals S_2O_4H sehen und das Schwefelsäurehydrat betrachten als :



wodurch sie dann vollständig der Sulfocarbolsäure entsprechen würde, deren Formel (nach Limpricht und v. Uslar, a. a. O. S. 249)



ist.

Auf welche Weise durch einfache Substitution von S_2O_4 an die Stelle von H aus der *einbasischen* Essigsäure die *zweibasische* Sulfoessigsäure und aus der *einbasischen* Benzoësäure die *zweibasische* Sulfobenzoësäure entsteht, bleibt nach der von Limpricht und v. Uslar vertheidigten Ansicht vollends unerklärt. — Eben so wenig geben die Ansichten von Mendius eine Vorstellung davon, warum die Sulfo-salicylsäure *zweibasisch* und nicht *dreibasisch* ist.

I. *Idee der Typen* **).

Die Moleculé der chemischen Verbindungen bestehen aus einer Aneinanderlagerung von Atomen.

*) Vgl. Hugo Schiff, diese Annalen CII, 144.

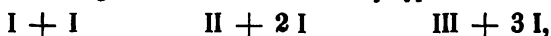
***) In den folgenden Entwicklungen bediene ich mich der Gerhardt'schen Atomgewichte und der von Williamson für dieselben vorgeschlagenen Zeichen: H = 1; O = 16; S = 12; N = 14 u. s. w.

Die Zahl der mit Einem Atom (eines Elementes, oder wenn man bei zusammengesetzteren Körpern die Betrachtung nicht bis auf die Elemente selbst zurückführen will, eines Radicales) verbundenen Atome anderer Elemente (oder Radicale) ist abhängig von der Basicität oder Verwandtschaftsgröße der Bestandtheile.

Die Elemente zerfallen in der Beziehung in drei Hauptgruppen :

- 1) Einbasische oder einatomige (I), z. B. H, Cl, Br, K;
- 2) zweibasische oder zweiatomige (II), „ „ O, S;
- 3) dreibasische oder dreiatomige (III), „ „ N, P, As*).

Daraus ergeben sich die drei Haupttypen :



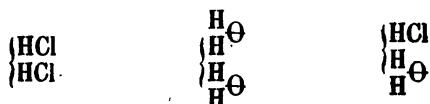
oder in einfachen Repräsentanten :



Aus diesen *Haupttypen* entstehen die *Nebentypen* durch einfache Vertretung Eines Atoms durch Ein ihm äquivalentes anderes Atom, z. B. :



Durch Vereinigung mehrerer Molecüle der Typen, die entweder gleichartig oder verschieden sein können, entstehen die *multiplen* und die *gemischten Typen*, z. B. :



Eine *Vereinigung von mehreren Molecülen* der Typen kann nur dann stattfinden, wenn durch Eintritt eines *mehratomigen*

*) Der Kohlenstoff ist, wie sich leicht zeigen läßt und worauf ich später ausführlicher eingehen werde, vierbasisch oder vieratomig; d. h. 1 Atom Kohlenstoff = C = 12 ist äquivalent 4 At. H.

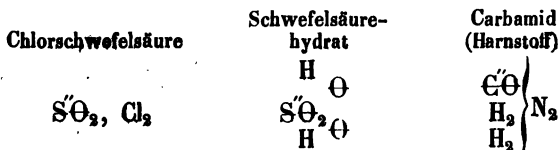
Die einfachste Verbindung des C mit einem Element der ersten Gruppe, mit H oder Cl z. B., ist daher : CH₄ und CCl₄.

Radicals an die Stelle von 2 oder 3 Atomen H eine Ursache des Zusammenhaltes stattfindet.

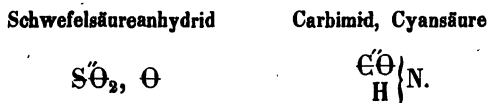
Das Wasser selbst kann z. B. betrachtet werden als 2 Molecüle Wasserstoff, in welchen 2 Atome Wasserstoff vertreten sind durch 1 Atom Sauerstoff u. s. w. Aufser der schematischen Uebersichtlichkeit einer solchen Darstellungsweise, sind für einzelne Fälle, für die zweibasische Natur des Θ und des S namentlich, experimentelle Argumente bekannt *).

Ein *Einatomiges* Radical kann also nie zwei Molecüle der Typen zusammenhalten **).

Ein *zweiatomiges* Radical kann *zwei* Molecüle der Typen vereinigen, z. B. :



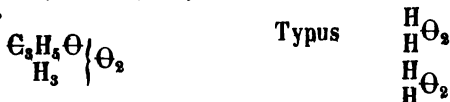
kann aber auch *zwei* H in *einem* Molecül des Typus ersetzen, z. B. :



Ein *dreiatomiges* Radical vereinigt ebenso drei Molecüle der Typen, z. B. :

*) Vgl. Kekulé's Thiocetsäure, diese Annalen XC, 309; Frankland's Zinkäthyl, diese Annalen XCV, 28.

**) Eine rationelle Formel ähnlich der, die Gerhardt für das Glycerin gebraucht (Traité IV, 629) :

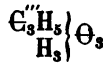


ist nach der Theorie der mehratomigen Radicale unzulässig.

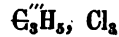
Phosphorsäure
(nach Odling)



Glycerin
(nach Wurtz)



Trichlorhydrin



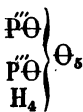
kann aber auch 3 Atome H in 2 Molecülen $\text{H}_2\Theta$ z. B. ersetzen :

Metaphosphorsäure
(nach Odling)

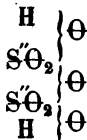


Ein mehratomiges Radical kann, indem es öfter in die Atomgruppe eintritt, eine größere Anzahl von Molecülen der Typen vereinigen, z. B. :

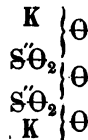
Pyrophosphorsäure
(nach Odling)



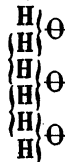
Nordhäuser
Vitriolöl



Jacquelain's
Kalisalz

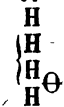


Typus

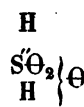


Gerade so wie zwei oder mehr Molecüle desselben Typus durch mehratomige Radicale zusammengehalten werden (multiple Typen), so können auch mehrere Molecüle verschiedener Typen vereinigt werden (gemischte Typen), z. B. :

Typus



Schweflige Säure (in Salzen)*)

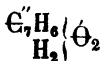


*) Die schweflige Säure steht also zur Schwefelsäure in ähnlicher Beziehung, wie der Aldehyd zum Alkohol, sie ist gewissermaßen ein Halbaldehyd der Schwefelsäure. Aehnlich ist die Beziehung von salicyliger Säure zu Salicylsäure :

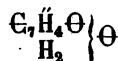
Saliretin



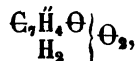
Saligenin



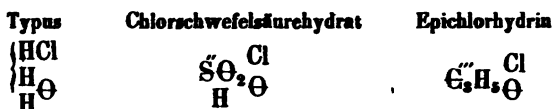
salicylige Säure



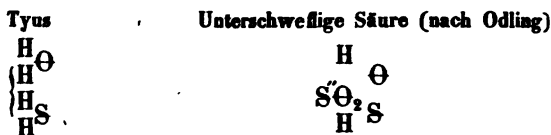
Salicylsäure



Demselben Typus (oder dem Nebentypus $\text{HCl} + \text{H}_2\Theta$) gehört das Chlorschwefelsäurehydrat und das Épichlorhydrin an*):

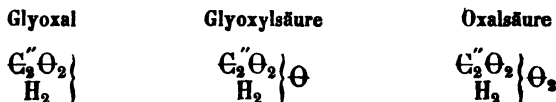


In ähnlicher Weise gehören gemischten Typen an :

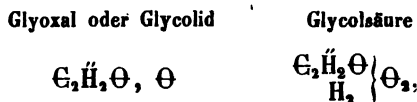


und

während das Saligenin der zugehörige Alkohol und das Saliretin der Aether, also das Anhydrid desselben zweiatomigen Radicals ist. In derselben Beziehung steht (wenn die neuerdings von Debus (diese Annalen CII, 20) gegebene Formel die richtige ist) die Glyoxylsäure zur Oxalsäure :

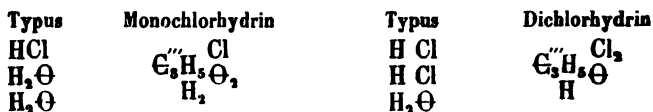


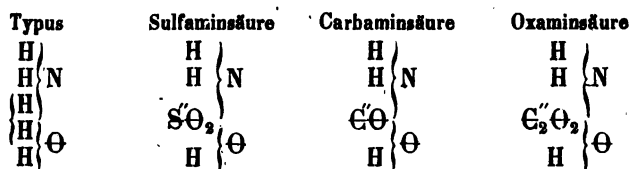
Das Glyoxal, nach der Auffassung Hydrür des zweiatomigen Radicals Oxalyl, könnte auch Anhydrid des Radicals $\text{C}_2\text{H}_2\Theta$ sein, dessen Hydrat die Glycolsäure ist (Wurtz, diese Annalen CIII, 366) :



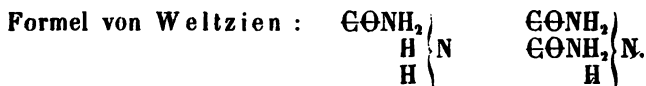
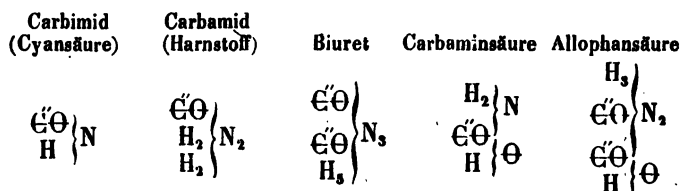
wenn nicht vielleicht eher das Glycolid dieses Anhydrid ist.

*) Während die zwei andern Chlorhydrine, das Mono- und das Dichlorhydrin, aufzufassen sind :





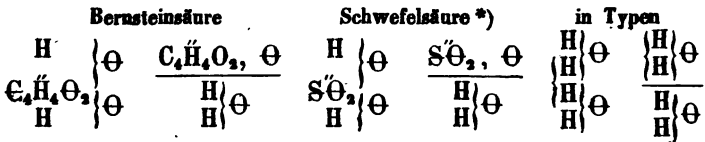
Die gegebenen Beispiele mögen genügen, um die Idee der Vereinigung mehrerer Molecüle durch mehratomige Radicale zu veranschaulichen. Ich füge nur die Formeln der stickstoffhaltigen Verbindungen des Radicals Carbonyl bei, weil gerade für diese, oder wenigstens einzelne derselben, in neuerer Zeit Formeln in Vorschlag gebracht worden sind*), welche, ähnlich wie die der Sulfosäuren, nur um auf einfache Typen beziehen zu können, zu höchst complicirten Radicalen ihre Zuflucht nehmen :



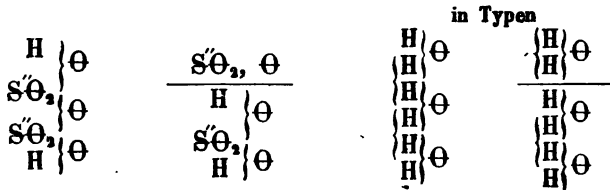
Die Theorie der mehratomigen Radicale giebt auch davon eine gewisse Vorstellung, warum zweibasische Säuren so leicht in Anhydride und Wasser zerfallen. Man kann sich nämlich denken, das zweiatomige Radical, welches vorher, indem es 2 Atome H in zwei verschiedenen Molecülen $\text{H}_2\Theta$ vertrat, diese 2 Molecüle vereinigte, seine Stellung so ändert, das es jetzt 2 Atome H, die demselben Molecül

*) Weltzien, diese Annalen XCIV, 106 und C, 191.

H₂Θ angehören, ersetzt; wodurch dann die Ursache des Zusammenhangs wegfällt und die Atomgruppe sich in 2 Molecüle spaltet, z. B. :



In ähnlicher Weise gibt das Nordhäuser Vitriolöl beim Erhitzen Schwefelsäureanhydrid und Schwefelsäurehydrat **):

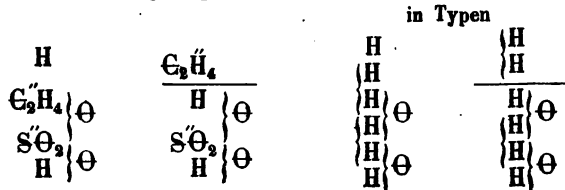


II. Gepaarte Verbindungen.

Mit dem Namen „gepaarte Verbindungen“ hat man stets complicirter zusammengesetzte, durch gewisse Eigenthümlichkeiten im Verhalten ausgezeichnete Körper bezeichnet; für welche, fehlender Analogieen wegen, keine mit den herrschenden Ansichten zusammenhängende rationelle Formeln gegeben werden konnten; zu deren Darstellung man also zu Separathypothesen seine Zuflucht nahm.

*) Marignac, Ann. de chim. et de phys. XXXIX, 184; diese Annalen LXXXVIII, 228.

***) Die Bildung des ölbildenden Gases beruht, wie es scheint, auf einer ebensolchen Umlagerung der Atome der Isethionsäure :



Auf Wiederholung und Kritik der natürlicherweise schwankenden Ansichten über solche Verbindungen einzugehen scheint deshalb unnöthig; wir constatiren vielmehr einfach die Thatsache: Die s. g. gepaarten Verbindungen sind nicht anders zusammengesetzt, wie die übrigen chemischen Verbindungen; sie können in derselben Weise auf Typen bezogen werden, in welchen H vertreten ist durch Radicale; sie folgen in Bezug auf Bildung und Sättigungsvermögen denselben Gesetzen, die für alle chemische Verbindungen gültig sind. (Wie dies besonders von Beketoff*) hervorgehoben worden ist.)

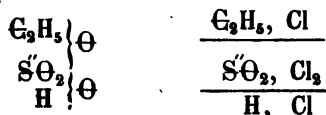
Als Beispiele gebe ich die Formeln einiger Sulfurylverbindungen:

	Typus	Schwefelsäure	Aethylschwefelsäure	Phenylschwefelsäure
I.	$\begin{matrix} \text{H} \\ \text{H} \\ \text{H} \\ \text{H} \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} \text{S} \\ \text{O}_2 \end{matrix} \right\} \Theta$	$\begin{matrix} \text{H} \\ \text{S}''\text{O}_2 \\ \text{H} \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} \text{S} \\ \text{O}_2 \end{matrix} \right\} \Theta$	$\begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{S}''\text{O}_2 \\ \text{H} \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} \text{S} \\ \text{O}_2 \end{matrix} \right\} \Theta$	$\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{S}''\text{O}_2 \\ \text{H} \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} \text{S} \\ \text{O}_2 \end{matrix} \right\} \Theta$
II.	Typus	Schweflige Säure	Methylunterschwefelsäure	Sulfo- benzolsäure**)
	$\begin{matrix} \text{H} \\ \text{H} \\ \text{H} \\ \text{H} \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} \text{S} \\ \text{O}_2 \end{matrix} \right\} \Theta$	$\begin{matrix} \text{H} \\ \text{S}''\text{O}_2 \\ \text{H} \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} \text{S} \\ \text{O}_2 \end{matrix} \right\} \Theta$	$\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{S}''\text{O}_2 \\ \text{H} \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} \text{S} \\ \text{O}_2 \end{matrix} \right\} \Theta$	$\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{S}''\text{O}_2 \\ \text{H} \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} \text{S} \\ \text{O}_2 \end{matrix} \right\} \Theta$
III.	Typus			Sulfobenzid
	$\begin{matrix} \text{H} \\ \text{H} \\ \text{H} \\ \text{H} \end{matrix}$			$\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{S}''\text{O}_2 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix}$

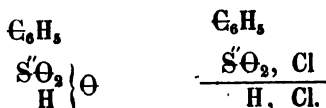
*) Beketoff, Petersb. Acad. Bullet. XII, 369.

***) Die Sulfobenzolsäure entspricht also vollständig dem Chlorschwefelsäurehydrat; das Sulfobenzid der wasserfreien Chlorschwefelsäure; man erhält die Formeln beider Körper, indem man an die Stelle des Cl in den Chlorschwefelsäuren das äquivalente Radical C_6H_5 einsetzt. Andererseits erscheint das Sulfobenzid als 2 Mol. Benzol = 2 H, C_6H_5 , in welchen die 2 At. H vertreten sind durch das zweiatomige Radical Sulfuryl = SO_2 .

Eine charakteristische Verschiedenheit der Säuren I und II findet durch diese Anschauungsweise leicht Erklärung; die nämlich, daß die Säuren II eine grössere Beständigkeit zeigen. In der That müssen alle die Reagentien, welche dem $H_2\Theta$ Typus zugehörige Körper zersetzen, während sie dem H_2 Typus zugehörige unzerstört lassen — die Chloride des Phosphors z. B., deren Wirkung darin besteht, daß sie an die Stelle des Θ die äquivalente Menge Cl bringen — die Säuren I völlig zerstören, während sie bei den Säuren II eine weit weniger tief gehende Zersetzung veranlassen. So entsteht z. B. aus :



dagegen aus :

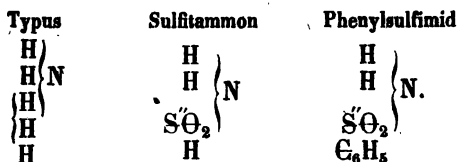


Aus der Sulfo-Benzolsäure entsteht also ein Chlorid der zwei vereinigt bleibenden Radicale $\overset{\cdot}{S}\Theta_2$ und C_6H_5 , die deshalb als Ein beständiges Radical, als *gepaartes* Radical erscheinen.

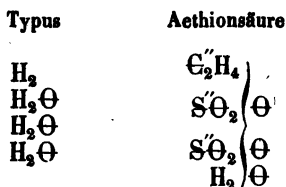
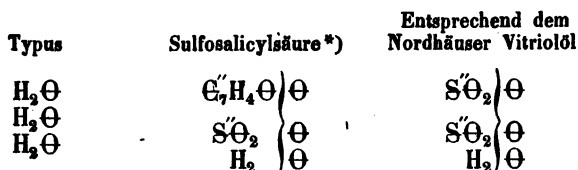
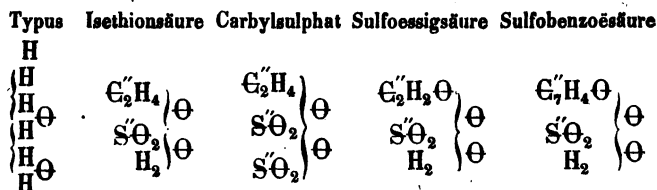
In derselben Weise können aufgefaßt werden z. B. :

Typus	Sulfaminsäure	Phenylsulfamin-säure	Sulfonaphthalidin-säure
$\left. \begin{array}{l} H \\ H \\ (H) \\ (H) \end{array} \right\} N$	$\left. \begin{array}{l} H \\ H \\ \overset{\cdot}{S}\Theta_2 \\ H \end{array} \right\} N$	$\left. \begin{array}{l} H \\ C_6H_5 \\ \overset{\cdot}{S}\Theta_2 \\ H \end{array} \right\} N$	$\left. \begin{array}{l} H \\ C_{10}H_7 \\ \overset{\cdot}{S}\Theta_2 \\ H \end{array} \right\} N$
$\left. \begin{array}{l} (H) \\ (H) \end{array} \right\} \Theta$	$\left. \begin{array}{l} \overset{\cdot}{S}\Theta_2 \\ H \end{array} \right\} \Theta$	$\left. \begin{array}{l} \overset{\cdot}{S}\Theta_2 \\ H \end{array} \right\} \Theta$	$\left. \begin{array}{l} \overset{\cdot}{S}\Theta_2 \\ H \end{array} \right\} \Theta$
	Oxaminsäure	Aethyloxaminsäure	Oxamethan *)
	$\left. \begin{array}{l} H \\ H \\ C_2\Theta_2 \\ H \end{array} \right\} N$	$\left. \begin{array}{l} H \\ C_2H_5 \\ C_2\Theta_2 \\ H \end{array} \right\} N$	$\left. \begin{array}{l} H \\ H \\ C_2\Theta_2 \\ C_2H_5 \end{array} \right\} N$
	$\left. \begin{array}{l} C_2\Theta_2 \\ H \end{array} \right\} \Theta$	$\left. \begin{array}{l} C_2\Theta_2 \\ H \end{array} \right\} \Theta$	$\left. \begin{array}{l} C_2\Theta_2 \\ C_2H_5 \end{array} \right\} \Theta$

*) Die Aethyloxaminsäure, isomer mit dem neutralen Oxamethan, verhält sich wie eine Eisbasische Säure, weil allgemein der H

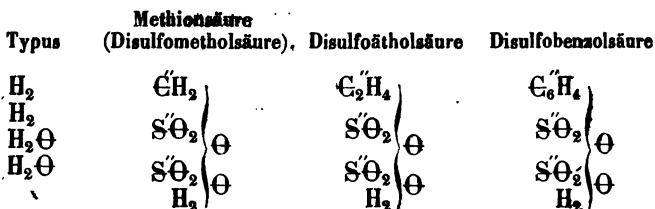


Das Eintreten mehrerer zweiatomigen Radicale erzeugt natürlich complicirtere Typen, z. B.

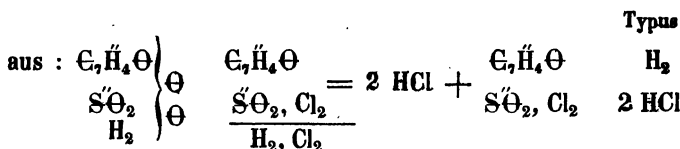


besonders leicht durch Metalle vertreten wird, der dem Typus $\text{H}_2\Theta$ angehört.

*) Die Bildung solcher Sulfosäuren (der Sulfobenzolsäure z. B.) kann in derselben Weise aufgefasst werden, wie das Zerfallen des Schwefelsäurehydrats zu Anhydrid und Wasser. Das zweiatomige Radical $\text{S}\Theta_2$, welches vorher die Stelle von 2 At. H im $\text{H}_2\Theta$ einnahm, tritt jetzt an die Stelle von 1 At. H des Wassers und 1 At. H des Phenylwasserstoffs und hält so beide zusammen. — Ebenso entspricht die Bildung der Sulfosalicylsäure vollständig der Bildung des Nordhäuser Vitriolöls aus Schwefelsäurehydrat und wasserfreier Schwefelsäure.

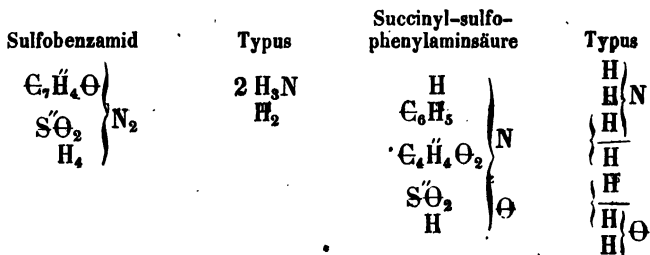


Wenn Phosphorpentachlorid auf eine solche Säure, auf Sulfobenzoësäure, z. B. einwirkt, so wird, wie bei allen Reactionen der Chlorverbindungen des Phosphors, der dem Wassertypus zugehörige Θ durch die ihm äquivalente Menge Cl ersetzt; da aber der einatomigen Natur des Chlors wegen keine Ursache des Zusammenhaltens mehr stattfindet, so trennen sich 2 Moleculë HCl, und es entsteht :



Sulfobenzoylchlorid. Die Gruppe $\text{C}_7\text{H}_4\Theta(\text{S}\Theta_2)$, obgleich offenbar aus *zwei* Radicalen bestehend, erscheint also bei dieser Reaction als *Ein* (s. g. gepaartes) Radical.

Die amidartigen Verbindungen solcher Säuren müssen offenbar in ähnlicher Weise aufgefaßt werden, z. B. :



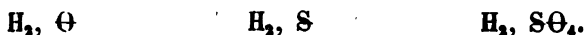
Wir geben gerne zu, daß solche Formeln auf den ersten Blick etwas complicirt erscheinen und daß sie namentlich ungebührlich viel Raum in Anspruch nehmen, aber man wird andererseits zugeben müssen, daß sie besser als die gewöhn-

lich gebrauchten die Beziehungen der Körper ausdrücken, die durch sie dargestellt werden sollen.

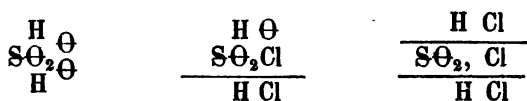
III. Begriff von Radical.

Nach unserer Ansicht sind Radicale nichts weiter als die bei einer bestimmten Zersetzung gerade unangegriffen bleibende Reste. In ein und derselben Substanz kann also, je nachdem ein größerer oder geringerer Theil der Atomgruppe angegriffen wird, ein kleineres oder größeres Radical angenommen werden.

Wenn man z. B. die Salzzersetzungen der Schwefelsäure betrachtet, so führt dies, weil bei ihnen nur 2 At. H ausgetauscht werden können, zu dem Schluss: die Schwefelsäure enthalte das Radical $S\Theta_4$; sie erscheint dann als Wasser, in welchem der Θ vertreten ist durch das Radical $S\Theta_4$ und wird so vergleichbar mit dem Schwefelwasserstoff:



Betrachtet man dagegen die Einwirkung des PCl_5 , so findet man, daß diese Gruppe ($S\Theta_4$) 2 Atome Sauerstoff enthält, die durch Chlor vertretbar sind; man hat:

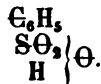


und man muß darnach in der Schwefelsäure das Radical $S\Theta_2$ annehmen. Eine Zersetzung, die tiefer eingreift, zeigt uns also, daß die Gruppe, die bei anderen Reactionen unverändert bleibt (als Radical erscheint), nur die Verbindung eines anderen Radicals ist (Constitution der Radicale).

In ähnlicher Weise bleibt, wenn Phosphorpentachlorid auf Sulfobenzoesäure z. B. einwirkt, die Gruppe $C_6H_4SO_2$ unzersetzt und erscheint als Radical, so daß die Sulfobenzoesäure selbst die Formel erhält:



Die Entstehung der Säure aus Benzol und Schwefelsäure dagegen zeigt uns, daß die vorher als Radical erscheinende Atomgruppe zwei verschiedene Radicale enthält, so daß die Formel der Sulfbenzoëssäure :



Die Annahme neuer (complicirt zusammengesetzter) Radicale in Verbindungen der Art ist also eben so berechtigt und zugleich eben so einseitig, wie die Theorie der Wasserstoffsäuren; sie berücksichtigt *eine* Art von Zersetzung und trägt dabei anderen offenbar eben so berechtigten Metamorphosen keine Rechnung.

IV. *Basicität der Radicale.*

Die Natur und besonders die Basicität der in bestimmten Reactionen unzersetzt bleibenden Reste (Radicale) ist wesentlich bedingt durch die Anzahl der in der angewandten Verbindung neben dem Radical enthaltenen, in chemischen Eigenschaften stark differirenden Atome.

Da nämlich diese in chemischer Natur contrastirenden Atome die Hauptursache der Zersetzung sind, so wird eine Substanz als Verbindung eines *einatomigen* Radicals erscheinen, wenn sie *ein* Atom eines Elementes enthält, das in seiner chemischen Natur mit dem Rest contrastirt.

Eben so wird eine Substanz, welche zwei solcher Atome (Cl z. B.) enthält, als Verbindung eines *zweiatomigen* Radicals erscheinen; und eine Zersetzung, die sie mit anderen Körpern erleidet, kann dann aufgefaßt werden als doppelter Austausch, bei welchem das *zweiatomige* Radical an die Stelle von *zwei* Atomen (H z. B.) getreten ist.

Dabei wird natürlich vorausgesetzt, daß solche in chemischer Natur differirende Atome an einer in der bestimmten Reaction wenigstens angreifbaren Stelle sich befinden.

Die einfachste Wasserstoffverbindung des (vieratomigen) Kohlenstoffs, das Sumpfgas, C_4H_4 z. B., verhält sich selbst weder wie ein Radical, noch wie die Verbindung eines Radicals. Die Betrachtung des Sumpfgases als Methylwasserstoff ist nur schematisch; man kennt keine Reaction, durch welche aus Sumpfgas eine Methylverbindung erzeugt wird.

Wenn 1 Atom Kohlenstoff = C statt mit 4 At. H, mit 3 At. H und 1 At. Cl verbunden ist, und wenn das Chlor sich an einer angreifbaren Stelle befindet, so verhält sich die Verbindung wie das Chlorid eines *einatomigen* Radicals (Methyl).

In derselben Weise erscheint das Chloroform C_3HCl_3 bei geeigneten Reactionen als Chlorid des dreiatomigen Radicals C_3H (Formyl).

Eben so ist C_2H_2 einbasisch, C_2H_4 zweibasisch und C_2H_6 dreibasisch.

Durch Verlust von H entsteht also aus einem einatomigen Radical ein zweiatomiges, durch Verlust von 2 H ein dreiatomiges; und umgekehrt kann jeder Kohlenwasserstoff (freilich nur schematisch) betrachtet werden als Hydrür eines wasserstoffärmeren Radicals: das (zweiatomige) Elayl z. B. als Hydrür des dreiatomigen C_2H_3 , das einatomige Aethyl als Hydrür des zweiatomigen Elayls u. s. w.

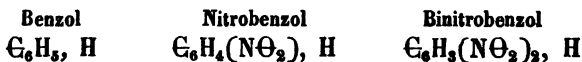
Wenn aller Wasserstoff des Sumpfgases durch Chlor ersetzt wird, der Kohlenstoff also (wie im Sumpfgas selbst) nur mit gleichartigen Atomen verbunden ist, entsteht ein Körper, der (wie das Sumpfgas) zu den Methylverbindungen nur in schematischer Beziehung steht und der sich nicht wie das Chlorid eines gechlorten Radicals verhält.

Aus diesen Betrachtungen ist klar, daß einatomige Radicale durch Eintritt von Chlor (oder chlorähnlichen Elementen oder Atomgruppen) in zweiatomige und resp. dreiatomige übergehen können.

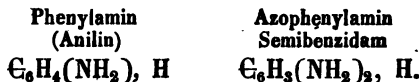
Freilich sind bis jetzt nur wenig solcher Uebergänge mit Sicherheit bekannt. Ich erinnere an die Bildung des Glycerins *) aus Propylen und an die von Wurtz wenigstens wahrscheinlich gemachte Bildung von Amylglycerin aus einfach-gechlortem Chloramylen **).

Weit zahlreicher sind die Uebergänge einatomiger Radicale in mehratomige durch Einwirkung der dem Chlor ähnlichen Atomgruppe $N\Theta_2$.

Benzol giebt z. B. mit Salpetersäure :



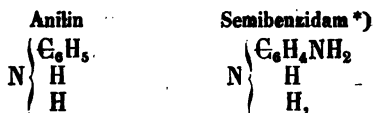
die beide als Substitutionsproducte von Phenylwasserstoff betrachtet werden können. Mit reducirenden Substanzen (Schwefelwasserstoff z. B.) geben beide



Mit demselben Recht, mit welchem die beiden ersteren Körper als Nitrosubstitutionsproducte betrachtet werden, können die beiden letzteren als Amidosubstitutionsproducte angesehen werden. Die Chemiker haben sich indess für das Anilin wenigstens bestimmt für die Eine Ansicht entschieden, sie betrachten es als NH_3 , in welchem 1 At. H vertreten ist durch das einatomige Radical Phenyl; während das Semibenzidam entweder ohne rationelle Formel aufgeführt oder als Amidophenylamin betrachtet wird :

*) Wurtz, Compt. rend. XLIV, 780; diese Annalen CII, 339.

**) Wurtz, Compt. rend. XLIII, 478; diese Annalen C, 119.

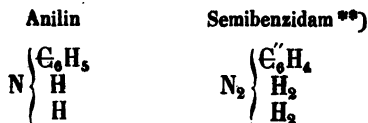


so daß in einer und derselben Formel das Product von offenbar identischen Reactionen (Reduction der Nitrogruppe) auf zwei völlig verschiedene Arten ausgedrückt wird.

Die Beziehungen, welche zwischen den beiden Nitroproducten des Benzols und den zwei aus ihnen entstehenden ammoniakartigen Verbindungen stattfinden, treten am deutlichsten hervor, wenn man Nitrobenzol und Binitrobenzol statt als Nitrosubstitutionsproducte des Phenylwasserstoffs (was sie ihrer Entstehung nach sind) betrachtet als das Nitrit und Binitrit (den Chloriden entsprechend) der Radicale C_6H_5 und C_6H_4 . Wobei durch Eintritt von $\text{N}\Theta_2$ an die Stelle von H im einatomigen Radical C_6H_5 , das zweiatomige Radical C_6H_4 entstanden ist.



Durch Reduction entstehen dann die dem Ammoniaktypus zugehörigen Verbindungen :



*) Eine Formel, die der von Weltzien a. a. O. für den Harnstoff und das Biuret vorgeschlagenen vollständig entspricht :

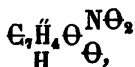


**) Das Semibenzidam entspricht dann vollständig dem Carbamid (Harnstoff); und die Bildung des Harnstoffs aus Carbonylchlorid (Phosgen) und Ammoniak ist offenbar analog der Bildung des Semibenzidams aus Binitrobenzol :

In ganz ähnlicher Weise kann die Bildung der Benzaminsäure aufgefasst werden. Die Nitrobenzoësäure kann ihrer Entstehung nach betrachtet werden als Nitrosubstitutionsproduct :



dem Verhalten gegen Schwefelwasserstoff nach erscheint sie als :



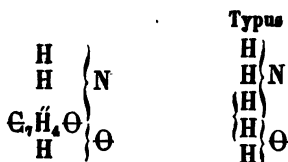
entsprechend dem Chlorschwefelsäurehydrat :



Durch Reduction entsteht aus ihr Benzaminsäure, die entweder als :

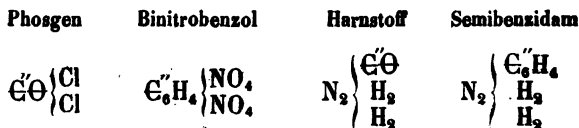


oder als :



Amidobenzoësäure, oder als wirkliche Aminsäure des zweibasisch gewordenen Radicals $C_6H_4\Theta$ betrachtet werden kann.

Die Annahme dieses zweiatomigen Radicals wird einigermaßen gerechtfertigt durch die von Gerland *) beobachtete Umwandlung, welche die Benzaminsäure mit salpetriger Säure

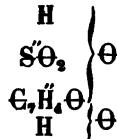


*) Diese Annalen XCI, 185.

erleidet; dabei entsteht nämlich (indem wie bei Einwirkung der salpetrigen Säure auf andere Amide der dem Wassertypus zugehörige Körper erzeugt wird) Oxybenzoësäure, die offenbar dasselbe zweiatomige Radical enthält :



Derselbe Uebergang einatomiger in zweiatomige Radicale findet, wie es scheint, auch bei Einwirkung der Schwefelsäure auf Benzoësäure (und auf Essigsäure) statt. Die Sulfobenzoësäure :



enthält dasselbe zweibasische Radical wie die Benzaminsäure und die Oxybenzoësäure, sie ist keine eigentliche Benzoylverbindung mehr, steht vielmehr zu den Benzoylverbindungen in derselben Beziehung, wie die Elaylverbindungen zu den Aethylverbindungen.

Ich bin nun weit davon entfernt, behaupten zu wollen, dafs die hier gegebene Anschauungsweise vor der gewöhnlichen in allen Fällen den Vorzug verdient; bin vielmehr der Ansicht, dafs beide Betrachtungsweisen gleich gerechtfertigt sind, und dafs man je nach den Metamorphosen, die man ausdrücken, und je nach den Analogieen, die man hervorheben will, bald der einen, bald der andern den Vorzug geben soll. In welcher Weise man thatsächliche Analogieen in Formeln ausdrückt, ist schliesslich von wenig Bedeutung; nöthig aber ist es, dafs man nicht Gegensätze da zu sehen vermeint, wo Analogieen stattfinden, und deshalb halte ich es für

unzulässig, für einzelne Körpergruppen ausschließlich die eine, für andere ausschließlich die andere Darstellungsweise zu gebrauchen, und so offenbare Analogieen in verschiedener Weise auszudrücken.

Heidelberg, 15. August 1857.

Ueber ammoniakalische Kobaltverbindungen; nach W. Gibbs und F. Genth *).

Die Verbindungen, welche bei Einwirkung von Sauerstoff auf ammoniakalische Koballösungen entstehen, sind namentlich in den letzten Jahren der Gegenstand der Untersuchungen mehrerer Chemiker gewesen. L. Gmelin **) hatte 1822 zuerst den Farbenwechsel beschrieben, welchen solche Lösungen an der Luft stehend zeigen; er glaubte, in den gebräunten Flüssigkeiten sei eine Kobaltsäure enthalten. Dingler ***), welcher später die Menge des absorbirten Sauerstoffs zu bestimmen suchte, kam zu dem Schlufs, diese Kobaltsäure enthalte 2 Aeq. Sauerstoff auf 1 Aeq. Kobalt. Winkelblech †) bestritt die Existenz einer Kobaltsäure in diesen Lösungen und wies nach, dafs in ihnen Kobalt-sesquioxyd enthalten ist, ohne indels weiter die Zusammensetzung der darin enthaltenen Verbindungen aufzuklären.

*) Im Auszug aus einer in den *Smithsonian Contributions to Knowledge* (Washington, December 1856) veröffentlichten Abhandlung.

**) *Neues Journal der Chemie u. Physik*, neue Reihe, V, 235.

***) *Kastner's Archiv* XVIII, 249.

†) *Diese Annalen* XIII, 148, 253.

Die Zusammensetzung der in solchen Lösungen enthaltenen, Kobaltsesquioxyd und Ammoniak einschließenden Verbindungen war später der Gegenstand von Untersuchungen Beetz's *) und Rammelsberg's **). Die erste Abhandlung, welche indessen die Existenz bestimmter und krystallisirter Salze solcher Basen darthat, welche jetzt als ammoniakalische Kobaltbasen bezeichnet werden, war die von Genth ***) 1851 veröffentlichte; dieser folgten dann die Untersuchungen von Claudet †) und die ausführlichen Untersuchungen Fremy's ††). Weitere Beiträge zur Geschichte dieser Verbindungen gaben Rogojski †††) und Gregory *); Untersuchungen über diesen Gegenstand stellte in der neuesten Zeit auch Gentele **) an; Weltzien ***) suchte die für diese Verbindungen aufgefundene Zusammensetzung nach der Ammoniumtheorie zu deuten.

Eine sehr umfassende Untersuchung der ammoniakalischen Kobaltverbindungen liegt nun von W. Gibbs und F. Genth ausgeführt vor, deren hauptsächlichste Resultate hier auszugsweise mitgetheilt werden.

Analytische Methoden.

Zur Bestimmung des *Kobalts* in diesen Verbindungen werden dieselben am besten mit reiner concentrirter Schwefel-

*) Pogg. Ann. LXI, 480, 490.

***) Pogg. Ann. XLVIII, 208; XLIV, 268.

***) Diese Annalen LXXX, 275.

†) Dasselbst 278.

††) Dasselbst 277 und LXXXIII, 227 u. 289.

†††) Compt. rend. XXXIV, 186 und Journ. f. pract. Chem. LVI, 491.

*) Diese Annalen LXXXVII, 125.

***) Journ. f. pract. Chemie LXIX, 129.

***) Diese Annalen XCVII, 19.

säure durchfeuchtet in einem Platintiegel erst gelinde erhitzt, dann bis zum Verdampfen von Allem Flüchtigem bei unvollkommen verschlossenem Tiegel (so dafs Nichts wegspritzen kann) und zuletzt für einen Augenblick bis zum schwachen Rothglühen erhitzt; es bleibt wasserfreies schwefelsaures Kobaltoxydul, in welcher Form das Kobalt genau gewogen werden kann und welches Salz durch Lösen in warmem Wasser, wobei kein schwarzer Rückstand bleiben darf, auf seine Reinheit geprüft wird. Sind die zu analysirenden Verbindungen chlorhaltig, so verhütet man das Auftreten von freiem Chlor durch Zusatz von etwas oxalsaurem Ammoniak zu der Verbindung, bevor dieselbe mit Schwefelsäure befeuchtet wird. Enthält die zu untersuchende Verbindung aufer Kobalt noch einen feuerbeständigen Bestandtheil, Phosphorsäure, Chromsäure o. a., so läfst sich das Kobalt in der Art genau bestimmen, dafs man es durch Kochen der Verbindung mit Kalilauge als Sesquioxhydrat abscheidet, diesen Niederschlag gut auswascht, glüht, und das Gewicht des Rückstands Co_2O_3 , oder des daraus durch Reduction mit Wasserstoff zu erhaltenden metallischen Kobalts bestimmt. Das geglühte Oxyd Co_2O_3 hält allerdings meistens, wie Fremy bemerkte, etwas Kali zurück, aber durch wiederholtes Auswaschen desselben mit siedendem Wasser und nochmaliges Erhitzen und Wägen läfst sich diese Fehlerquelle vermeiden.

Der *Wasserstoff* wurde bestimmt durch Verbrennung der Salze mit chromsaurem Bleioxyd, wobei metallisches Kupfer in den vorderen Theil der Verbrennungsröhre gebracht war.

Das *Chlor* ist in ammoniakalischen Kobaltverbindungen nur schwierig genau zu bestimmen. Durch salpetersaures Silber wird es nur unvollständig ausgefällt; selbst bei längerem Kochen mit freier Salpetersäure lassen sich nicht leicht genaue Resultate erhalten. Als das beste Verfahren ergab sich, das chlorhaltige Salz in einer Verbrennungsröhre mit

Kalk zu glühen, und in der geglühten Masse das Chlor zu bestimmen.

Der Gehalt an *Kohlenstoff* wurde durch Verbrennung nach Art der organischen Analyse ermittelt; zur Zerlegung der sich bildenden Oxydationsstufen des Stickstoffs wurde das Kupferoxyd mit fein zertheiltem Kupfer gemischt angewendet. Der *Stickstoff* wurde meistens nach Simpson's Verfahren*) bestimmt.

Die Bestimmung der *Schwefelsäure* konnte nur in der Art genauer ausgeführt werden, dafs das sie enthaltene ammoniakalische Kobaltsalz erst durch Kochen mit etwas Ammoniak zersetzt, nach vollständiger Abscheidung des Kobalt-*sesquioxids* Salzsäure zur Reduction und Lösung dieses Oxyds zugesetzt und nun erst die Schwefelsäure mittelst Chlorbaryum ausgefällt wurde.

Roseokobalt-Salze.

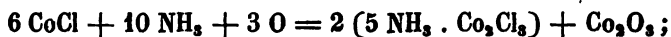
Die Beschreibung der Rosekobaltsalze giebt den besten Ausgangspunkt für die Darlegung der hier zu besprechenden ammoniakalischen Kobaltverbindungen. Diese Salze lassen sich leicht darstellen, und ihre Zersetzungsproducte umfassen mehrere der anderen Verbindungen. Sie sind meistens gut krystallisirend, im Allgemeinen fast unlöslich in kaltem Wasser, unzersetzt löslich in schwach angesäuertem warmem Wasser; sie zersetzen sich leicht bei dem Sieden der neutralen Lösungen, unter Ausscheidung, von Kobalthyperoxydhydrat und Entwicklung von Ammoniak. Die Rosekobaltsalze schmecken rein salzig, nicht metallisch; ihre Farbe wechselt zwischen Ziegel- und Kirschroth; sie zeigen gewöhnlich, doch in sehr verschiedenem Grade, Dichroismus.

*) Diese Annalen: XCV, 63.

Im trockenen Zustande werden sie bei dem Erhitzen leicht zersetzt, gewöhnlich unter Freiwerden von Ammoniak und Bildung eines Ammoniak- und eines Kobaltoxydulsalzes. Die Rosekobaltsalze lassen sich meistens durch directe Oxydation der ammoniakalischen Lösungen von Kobaltoxydulsalzen darstellen. Das Rosekobalt ist eine dreisäurige Base.

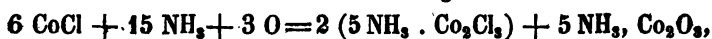
Rosekobalt-Chlorid. — Eine ammoniakalische Lösung von Chlorkobalt absorbirt den Sauerstoff der Luft rasch, wobei sie sich erst braun und dann roth färbt; gewöhnlich, namentlich wenn das Chlorkobalt und das Ammoniak nicht ganz rein waren, sondert sich etwas Kobaltsesquioxydhydrat ab. Die Absorption des Sauerstoffs geht je nach der Concentration der Lösung, der Beförderung der Einwirkung durch Schütteln u. s. w. schneller oder langsamer vor sich. Die Anwesenheit von Chlorammonium in der Lösung ist zur Einleitung der Sauerstoffabsorption nicht erforderlich. Die roth gewordene Flüssigkeit enthält manchmal kein Rosekobalt, sondern, namentlich wenn die Einwirkung des Sauerstoffs bei etwas erhöhter Temperatur statt hatte, das aus dem Rosekobalt sehr leicht entstehende Purpurekobalt. Um aus der gerötheten Flüssigkeit des Rosekobalt-Chlorid abzuscheiden, versetzt man die erstere mit concentrirter Salzsäure, unter sorgfältigster Vermeidung jeder Temperaturerhöhung. Der entstehende ziegelrothe Niederschlag wird mit starker Salzsäure und dann mit eiskaltem Wasser gewaschen und bei möglichst niedriger Temperatur durch Auspressen getrocknet.

Die Bildung des Rosekobaltchlorids $5 \text{NH}_3 \cdot \text{Co}_2\text{Cl}_3 + 2 \text{HO}$ unter Ausscheidung von Kobaltsesquioxyd erklärt sich nach der Gleichung



die Bildung jenes Chlorids ohne Abscheidung von Kobalt-

sesquioxyd unter der Voraussetzung, daß das letztere sich mit Ammoniak zu Roseokobalt vereinigt :



wo dann bei Zusatz von Salzsäure $3 (5 \text{ NH}_3 \cdot \text{Co}_2\text{Cl}_3)$ entstehen. Kobaltsesquioxyd läßt sich in der That, wenn frisch bereitet mit starker Ammoniakflüssigkeit übergossen und damit während mehrerer Wochen hingestellt, mit Ammoniak vereinigen; durch nachheriges Kochen mit Salzsäure wurden dann die Chloride von Purpureokobalt, Luteokobalt und Praseokobalt erhalten.

Roseokobalt-Chlorid läßt sich auch erhalten durch Zusatz von kalter starker Salzsäure zu einer vollständig oxydirten ammoniakalischen Lösung des schwefelsauren oder salpetersauren Kobaltoxyduls. Es entsteht ein ziegelrother Niederschlag, welcher durch wiederholtes Waschen mit Salzsäure zu reinigen ist. Starke Salzsäure fällt auch aus den Lösungen des schwefelsauren und des salpetersauren Roseokobalts das Chlorid. Doch wird letzteres nach diesem Verfahren nur schwierig rein erhalten.

Das Roseokobalt-Chlorid schlägt sich gewöhnlich als ein ziegelrothes Pulver nieder, welches unter dem Mikroskop betrachtet aus undeutlichen körnigen Krystallen zu bestehen scheint. Es läßt sich, doch nur schwierig, durch Lösen in eiskaltem Wasser und freiwilliges Verdunsten der Lösung in der Kälte reinigen. Es löst sich in kaltem sowohl als in warmem Wasser mit dunkel- (aber nicht violett-) rother Färbung; vor der Lösung nimmt das Salz im Wasser eine Lila- oder Purpurfärbung an. Es wird sehr leicht zu Purpureokobalt-Chlorid umgewandelt; bei dem Abkühlen einer heißen Lösung scheiden sich kleine glänzende Krystalle der letzteren Substanz aus, und in der warmen reinen wässerigen Lösung selbst geht die Umwandlung theilweise vor sich, wie sich aus dem Farbenwechsel ersehen läßt. Namentlich findet

dieselbe aber bei dem Kochen einer mit wenig Salzsäure versetzten Lösung von Roseokobalt-Chlorid statt; die Farbe der Flüssigkeit geht rasch aus Dunkelroth in schönes Violetthroth über, und bei dem Abkühlen scheidet sich eine reichliche Krystallisation von Purpureokobalt-Chlorid aus. Auch bei dem Aufbewahren des Roseokobalt-Chlorids im trockenen Zustand verwandelt es sich langsam, doch selbst nach längerer Zeit in der Kälte nur unvollständig, unter violettrother Färbung in Purpureokobaltchlorid *).

Das Roseokobalt-Chlorid ist rosenroth, und zeigt Dichroismus; in der dichroscopischen Loupe erscheinen die ordentlich gebrochenen Strahlen blasser als die außerordentlich gebrochenen. Seine Formel ist $5 \text{NH}_3 \cdot \text{Co}_2\text{Cl}_3 + 2 \text{HO}$:

	berechnet	gefunden	
Kobalt	21,97	21,99	22,10
Chlor	39,66	39,57	39,71
Wasserstoff	6,33	6,37	6,50
Stickstoff	26,08	26,16	—

Mit den Chloriden der electronegativen Metalle bildet es Doppelsalze; das Platindoppelsalz scheint $5 \text{NH}_3 \cdot \text{Co}_2\text{Cl}_3 + 3 \text{PtCl}_2 + 8 \text{HO}$ zu sein.

Eine reine wässrige Lösung des Roseokobalt-Chlorids wird bei dem Kochen zersetzt, unter Ammoniakentwicklung und Fällung eines schwarzen Pulvers, das wahrscheinlich $\text{Co}_3\text{O}_4 + x \text{HO}$ ist.

Das Roseokobalt-Chlorid giebt mit Goldchlorid erst nach

*) Das Purpureokobalt-Chlorid ist mit dem Roseokobalt-Chlorid isomer, enthält aber kein Krystallwasser; das Oxyd des Roseokobalts ist dreisäurig, das des Purpureokobalts zweisäurig. Nach Gibbs und Genth sind bisher als Roseokobalt-Salze Roseokobalt- und Purpureokobalt-Verbindungen zusammengeworfen worden; ihr Purpureokobalt-Chlorid ist, was Fremy als die Chlorverbindung des Roseokobalts bezeichnete.

einiger Zeit einen lila- oder purpurfarbigen Niederschlag (vielleicht unverändertes Roseokobalt-Chlorid), mit Platinchlorid einen blafs-orangerothern Niederschlag, mit Quecksilberchlorid einen hellrothen flockigen Niederschlag; mit Ferridcyankalium orangerothe schief-rhombische Krystalle, mit Ferrocyankalium einen zimmtfarbigen, dann chocoladebraun werdenden Niederschlag, mit Kobaltidcyankalium schöne rothe Krystalle, mit oxalsaurem Ammoniak einen ziegelrothen, aus kleinen körnigen Krystallen bestehenden Niederschlag, mit einfach-chromsaurem Kali keine Fällung, mit zweifach-chromsaurem Kali einen dunkel-ziegelrothen Niederschlag.

Schwefelsaures Roseokobalt. — Eine ammoniakalische Lösung von schwefelsaurem Kobaltoxydul absorbirt an der Luft rasch Sauerstoff, unter brauner und dann dunkelrother Färbung. Die Zeit, innerhalb deren sich die Sauerstoffabsorption vollendet, ist sehr verschieden; sie schwankt zwischen wenigen Tagen und mehreren Wochen. Aus der vollständig oxydirten Lösung schlägt sich auf vorsichtigen Zusatz von Schwefelsäure gewöhnlich schwefelsaures Roseokobaltiak als ein ziegelrothes krystallinisches Pulver nieder, das sich nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser leicht durch Umkrystallisiren reinigen läßt; eine kleine Menge Säure wird hierbei zugefügt, um Zersetzung zu verhüten. Manchmal bilden sich indessen auch schwefelsaure Salze anderer Kobaltbasen.

Fremy's Angabe, dafs aus einer oxydirten Lösung von schwefelsaurem Kobaltoxydul durch Schwefelsäure ein *saures* Roseokobaltsalz $5 \text{NH}_3 \cdot \text{Co}_2\text{O}_3, 5 \text{SO}_3 + 5 \text{HO}$ gefällt werde, fanden Gibbs und Genth nicht bestätigt; es scheidet sich hierbei neutrales Salz aus, mit der Zusammensetzung $5 \text{NH}_3 \cdot \text{Co}_2\text{O}_3, 3 \text{SO}_3 + 5 \text{HO}$:

	berechnet	gefunden	
Kobalt	17,71	17,72	17,79
Schwefelsäure	36,03	36,11	36,38
Wasserstoff	6,00	6,14	6,15
Stickstoff	21,02	20,95	21,08
Sauerstoff	19,24	—	—

Das schwefelsaure Rosekobalt ist schön kirschroth; eine Lage der Krystalle zeigt in der dichroscopischen Loupe die ordentlich gebrochenen Strahlen rosenroth, die außerordentlich gebrochenen orangeroth. Es krystallisirt nach Dana's Bestimmung quadratisch, mit den Flächen $P \cdot 2P \cdot P \infty \cdot OP \cdot \infty P \cdot \infty P \infty$, bald mit prismatischem Habitus durch das Vorrherrschen von $\infty P \infty$, bald mit pyramidalem durch des Vorrherrschen von $P \infty$; es ist $P : P$ in den Endkanten = $107^{\circ} 20'$, die Hauptaxe in $P = 1,0866$. Das Salz ist fast unlöslich in kaltem Wasser, löst sich aber in vielem siedendem und krystallisirt bei dem Abkühlen der Lösung. Bei langsamem Verdunsten der Lösung wird es in großen Krystallen erhalten, die aber nur selten gut ausgebildete Flächen zeigen. Es löst sich in verdünntem wässrigem Ammoniak und krystallisirt aus der purpurrothen Lösung unverändert. Die neutrale Lösung des Salzes wird durch Kochen unter Ammoniakentwicklung und Ausscheidung von $Co_3O_4 + 3HO$ zersetzt, während schwefelsaures Luteokobalt in Lösung bleibt, das indessen auch theilweiser Zersetzung unterliegt. Wird trockenes schwefelsaures Rosekobalt mit concentrirter Ammoniakflüssigkeit übergossen, so wird ersteres zu röthlichgelbem schwefelsaurem Luteokobalt und die überstehende roth gefärbte Flüssigkeit enthält schwefelsaures Rosekobalt. Bei vorsichtigem Erhitzen von trockenem schwefelsaurem Rosekobalt wird Ammoniak entwickelt und es bleibt eine lilafarbige Masse, die schwefelsaures Luteokobalt und schwefelsaures Purpureokobalt enthält, und eine, vorläufig als Pra-

seokobalt bezeichnete, lauchgrüne krystallinische Substanz. Untersalpetersäure (aus Salpetersäure und Stärkmehl entwickelt) verwandelt das schwefelsaure Roseokobalt, in saurer wie in neutraler oder ammoniakalischer Lösung, in salpetersaures Xanthokobalt. Bei mäßigem Erwärmen von schwefelsaurem Roseokobalt mit wässriger schwefeliger Säure entsteht nach einigen Minuten ein, in einer späteren Mittheilung ausführlicher zu beschreibender, orangefarbener Niederschlag, welcher Ammoniak, Kobaltsequioxyd, schweflige Säure und Schwefelsäure enthält. Concentrirte Schwefelsäure liefert bei dem Digeriren mit schwefelsaurem Roseokobalt manchmal schwefelsaures Ammoniak und schwefelsaures Luteokobalt, manchmal saures schwefelsaures Purpureokobalt.

Die Reactionen des schwefelsauren Roseokobalts sind von denen des Roseokobalt-Chlorids etwas verschieden: Ferridcyankalium giebt erst nach mehreren Stunden deutliche kleine schief-rhombische Krystalle; Kobaltidcyankalium in derselben Weise rothe Krystalle, einfach-chromsaures Kali keinen Niederschlag, zweifach-chromsaures Kali erst nach mehreren Stunden Gruppen röthlich-brauner Nadeln.

Wasserfreies salpetersaures Roseokobalt. — Eine ammoniakalische Lösung von salpetersaurem Kobaltoxydul absorbirt an der Luft rasch Sauerstoff. Die Oxydation ist gewöhnlich in wenigen Tagen vollendet. Es bildet sich dabei stets und in erheblicher Menge salpetersaures Luteokobalt, welches sich als glänzend gelber krystallinischer Niederschlag ausscheidet; häufig beobachtet man auch die Bildung der von Fremy als salpetersaures Oxykobaltiak bezeichneten Krystalle, die indessen später wieder verschwinden, wo die Flüssigkeit eine tief weinrothe Färbung annimmt. Diese Flüssigkeit enthält salpetersaures Roseokobalt. Auf Zusatz von Salpetersäure entsteht ein ziegelrother Niederschlag von gewässertem salpetersaurem Roseo-

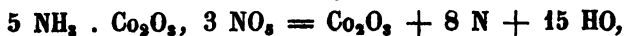
kobalt, der sich leicht in Wasser löst und in dieser Lösung sich nicht verändert; bei dem Kochen der Lösung mit Salpetersäure entsteht aber ein violettrother krystallinischer Niederschlag von wasserfreiem salpetersaurem Roseokobalt. Die Gegenwart von salpetersaurem Ammoniak befördert die Oxydation und Bildung von salpetersaurem Roseokobalt, ist aber nicht nothwendig.

Das gefällte salpetersaure Roseokobalt enthält stets etwas salpetersaures Luteokobalt. Am besten reinigt man es durch Auflösen in mit etwas Ammoniak versetztem Wasser und freiwilliges Verdunstenlassen der filtrirten Flüssigkeit; es bilden sich gröfsere rothe Krystalle und kleinere Krystalle von etwas verschiedener rother Farbe, welche indessen gleiche Zusammensetzung, $5 \text{NH}_3 \cdot \text{Co}_2\text{O}_3, 3 \text{NO}_2$, besitzen :

	berechnet	gefunden		
Kobalt	17,87	17,82	17,92	17,90
Wasserstoff	4,55	4,64	4,79	4,57
Stickstoff	33,93	33,98	34,03	—
Sauerstoff	43,65	—	—	—

Die Krystalle des wasserfreien salpetersauren Roseokobalts sind nach Dana quadratische Combinationen (bald primatisch durch das Vorherrschen von $\infty P \infty$, bald pyramidal durch das Vorherrschen von P) mit den Flächen $P \cdot P \infty \cdot \infty P \cdot \infty P \infty \cdot 3 P 3$; es ist $P : P$ in den Seitenkanten $= 82^\circ 40'$. — In Ammoniak löst sich das Salz mit purpurrother Färbung; aus der Lösung krystallisirt gewöhnlich wieder wasserfreies, seltener wasserhaltiges Salz. In kaltem Wasser ist es fast unlöslich; in heifsem Wasser ist es löslicher, wird aber in dieser Lösung (aufser wenn sie angesäuert ist) rasch zersetzt, unter Ausscheidung eines dunkelbraunen Kobaltoxyds und Bildung von salpetersaurem Luteokobalt und salpetersaurem Ammoniak, die gelöst bleiben. Bei dem Erhitzen explodirt das salpetersaure Roseokobalt,

unter Zurücklassung eines wasserfreien schwarzen Oxyds, wahrscheinlich Co_2O_3 ; die Zersetzung ließe sich einfach ausdrücken durch die Gleichung :



doch werden dabei stets auch salpetrige Dämpfe entwickelt. Untersalpetersäure wird bei dem Einleiten in eine Lösung von salpetersaurem Roseokobalt rasch absorbiert, und bald scheiden sich Krystalle von salpetersaurem Xanthokobalt aus. Durch wässrige schweflige Säure wird das salpetersaure Roseokobalt zuerst zu einem orangefarbenen, schweflige Säure enthaltenden Niederschlag, und dieser dann vollständig zu salpetersaurem und schwefelsaurem Kobalt und salpetersaurem Ammoniak.

Wird salpetersaures Roseokobalt in Wasser gelöst, das viel salpetersaures Ammoniak und etwas freies Ammoniak enthält, und die Lösung dem freiwilligen Verdunsten überlassen, so bilden sich purpurrothe schuppige Krystalle. Diese lassen sich nicht umkrystallisiren, da sie bei dem Lösen in Wasser zersetzt werden. Bei dem Kochen derselben mit Salzsäure tritt lebhaftes Aufbrausen ein und eine purpurrothe Lösung entsteht, die Purpureokobalt-Chlorid zu enthalten scheint. Die wahrscheinliche empirische Formel der schuppigen Krystalle ist nach Gibbs und Genth $5 \text{NH}_3 \cdot \text{Co}_2\text{O}_3, 2 \text{NO}_2 + 7 \text{HO}$; das Aufbrausen mit Salzsäure mache die Formel $4 \text{NH}_3 \cdot \text{Co}_2\text{O}_3, \text{NO}_2 + \text{NH}_4\text{O}, \text{NO}_2 + 6 \text{HO}$ wahrscheinlich.

Wasserhaltiges salpetersaures Roseokobalt. — Wird die weinrothe Flüssigkeit, die nach vollständiger Oxydation einer ammoniakalischen Lösung von salpetersaurem Kobaltoxydul von dem ausgeschiedenen salpetersauren Luteokobalt durch Filtration getrennt wurde, der freiwilligen Verdunstung überlassen, so scheidet sich wasserhaltiges salpetersaures Roseokobalt in schönen rothen Krystallen aus. Diese sind nach

Dana monoklinometrische Combinationen, mit den Flächen $\infty P \infty . (\infty P \infty) . + P \infty . - P \infty . \infty P$; ist $\infty P : \infty P$ im klinodiagonalen Hauptschnitt = 103° , $\infty P \infty : + P \infty = 140^\circ 30'$, $\infty P \infty : - P \infty = 136^\circ$. Dieses wasserhaltige Salz löst sich leicht auch in kaltem Wasser. Bei dem Erhitzen wird die neutrale Lösung leicht unter Entwicklung von Ammoniak und Fällung eines schwarzen Pulvers zersetzt; Zusatz weniger Tropfen Salpetersäure verhindert diese Zersetzung. Aus der kalten Lösung des Salzes fällt überschüssige Salpetersäure einen ziegelrothen Niederschlag, der sich in kaltem Wasser leicht löst und das unveränderte wasserhaltige Salz ist; die Lösung ist ziegelroth, wird aber bei längerem Kochen mit überschüssiger Salpetersäure allmählig violettroth und der zuletzt bleibende Niederschlag ist das oben beschriebene wasserfreie salpetersaure Roseokobalt. Als die wahrscheinlichste Formel des wasserhaltigen salpetersauren Roseokobalts betrachten Gibbs und Genth $5 \text{NH}_3 . \text{Co}_2\text{O}_3, 3 \text{NO}_2 + 2 \text{HO}$:

	berechnet	gefunden	
Kobalt	16,95	17,05	17,09
Stickstoff	32,18	32,30	31,92;

sie bemerken jedoch, dass in anderen Krystallen dieses Salzes der Kobaltgehalt sehr nahe dem des wasserfreien Salzes entsprach.

Oxalsaures Roseokobalt. — Dieses Salz wird aus der Lösung des Chlorids durch oxalsaures Ammoniak fast augenblicklich gefällt; aus der Lösung des salpetersauren Salzes auf Zusatz von oxalsaurem Ammoniak nur sehr langsam (manchmal in deutlichen Krystallen) ausgeschieden; es löst sich durch Umkrystallisiren aus ammoniakhaltigem Wasser reinigen. Es bildet kirschrothe Krystalle (rhombische Prismen von etwa $101^\circ 48'$ mit einem Brachydoma von $108^\circ 54'$),

die in reinem Wasser fast unlöslich sind und die Zusammensetzung $5 \text{NH}_3 \cdot \text{Co}_2\text{O}_3, 3 \text{C}_2\text{O}_3 + 6 \text{HO}$ haben :

	berechnet	gefunden	
Kobalt	17,87	18,15	18,14
Oxalsäure	32,73	32,82	—

Roseokobalt-Kobaltidcyanid wird aus einer Lösung von Roseokobalt-Chlorid oder wasserhaltigem salpetersaurem Roseokobalt (auch von Purpureokobalt-Chlorid, wo das Purpureokobalt sofort in Roseokobalt überzugehen scheint) durch Kobaltidcyankalium in kirschrothen Krystallen, anscheinend schief-rhombischen Prismen, gefällt. Es ist fast unlöslich in kaltem Wasser; durch heißes Wasser wird es rasch zersetzt. Es hat die Zusammensetzung $5 \text{NH}_3 \cdot \text{Co}_2\text{Cy}_3 + \text{Co}_2\text{C}_3 + 3 \text{HO}$:

	berechnet	gefunden	
Kobalt	30,57	30,63	30,46
Stickstoff	39,89	40,18	—

Roseokobalt-Ferridcyanid wird entsprechend durch Zusatz von Ferridcyankalium zu einer Lösung von Roseokobalt-Chlorid oder salpetersaurem Roseokobalt oder Purpureokobalt-Chlorid erhalten. Es bildet einen orangeroth, aus deutlichen (denen der vorhergehenden Verbindung ganz ähnlichen) Kryställchen bestehenden Niederschlag. Es zeigt unter der dichroskopischen Loupe die ordentlich gebrochenen Strahlen purpur-rosenroth, die außerordentlich gebrochenen orange-roth. Es ist unlöslich in kaltem Wasser; durch heißes Wasser wird es unter Ammoniakentwicklung und Ausscheidung eines dunkelbraunen Niederschlags zersetzt. Bei dem Erhitzen wird das trockene Salz sehr allmählig und gleichförmig zersetzt, unter Zurücklassung eines schwarzen, viele Kohle enthaltenden Rückstands. Das Roseokobalt-Ferridcyanid hat die Zusammensetzung $5 \text{NH}_3 \cdot \text{Co}_2\text{Cy}_3 + \text{Fe}_2\text{Cy}_3 + 3 \text{HO}$:

	berechnet	gefunden
Kobalt u. Eisen	30,02	30,05
Kohlenstoff	18,79	18,69.

Roseokobalt-Oxyd läßt sich nur in Lösung darstellen, durch Zersetzung des Chlorids mittelst Silberoxyd oder des schwefelsauren Salzes in kalter wässeriger Lösung durch Barytwasser (letzteres Verfahren ist vorzuziehen, da das Chlorsilber in Lösungen von Roseokobalt-Chlorid löslich ist). Die so erhaltene Lösung ist roth, schmeckt alkalisch, nicht metallisch, reagirt alkalisch und zersetzt sich leicht. An der Luft absorbirt sie Kohlensäure.

Nach Fremy ist das bei dem Kochen von Roseokobalt-Salzen in alkalischen Flüssigkeiten sich ausscheidende Kobalt-oxyd Co_2O_3 , HO . Das bei dem Kochen einer Lösung von neutralem schwefelsaurem Roseokobalt sich ausscheidende Oxyd ist indessen, gewaschen und an der Luft getrocknet, nach Gibbs und Genth $\text{Co}_3\text{O}_4 + 3 \text{HO}$:

	berechnet	gefunden
Kobalt	60,00	60,05
Sauerstoff	21,69	21,38
Wasser	18,30	18,03.

Diese Substanz ist ein dunkelbraunes Pulver, getrocknet eine schwarze Masse mit gummiartigem Glanze. Oxalsäure löst sie ohne Gasentwicklung zu einer grünen Flüssigkeit, die bei dem Kochen zersetzt wird; Salzsäure löst sie unter Chlorentwicklung.

Bei der Zersetzung des Roseokobalt-Chlorids durch Erhitzen wird manchmal das wasserfreie Oxyd Co_3O_4 in kleinen stahlgrauen Octaëdern erhalten (gefunden 73,41 pC. Kobalt und 25,91 Sauerstoff, berechnet 73,44 pC. Kobalt und 26,56 Sauerstoff), die sehr hart sind, durch Salpetersäure, Salzsäure und Königswasser nicht merklich angegriffen wer-

den und nur durch längeres Erhitzen mit Schwefelsäure oder Schmelzen mit schwefelsaurem Kali gelöst werden.

Purpureokobalt - Salze.

Die Purpureokobalt-Salze finden sich oft unter den directen Producten der Oxydation von ammoniakalischen Lösungen der Kobaltoxydulsalze. Sie bilden sich häufig aus Roseokobalt-Salzen durch Erhitzen oder Kochen mit starken Säuren. Sie bilden sich auch in reichlicher Menge bei Einwirkung von Säuren auf die Xanthokobalt-Salze, und vermuthlich auch bei Zersetzung der Luteokobaltsalze. Sie haben eine schöne violettrothe oder purpurne Färbung, die von der dunkler rothen Färbung der Roseokobaltsalze sehr verschieden ist. Sie sind im Allgemeinen etwas weniger löslich als die Roseokobalt-Salze, und lassen sich meistens in deutlichen Krystallen erhalten. Die neutralen Salze schmecken rein salzartig, nicht metallisch. Durch Erhitzen werden sie zersetzt, und die Endproducte der Zersetzung sind dieselben wie die aus den Roseokobalt-Salzen sich bildenden. Die neutralen Lösungen werden bei dem Kochen rasch zersetzt, unter Entwicklung von Ammoniak, Ausscheidung eines schwarzen oder dunkelbraunen Kobaltoxyds und Bildung eines Ammoniaksalzes; in einzelnen Fällen jedoch bilden sich hierbei Luteokobaltsalze als intermediäre Zersetzungsproducte. Alle Purpureokobalt-Salze geben bei anhaltendem Kochen mit Salzsäure das Chlorid.

Purpureokobalt-Chlorid. — Diese Verbindung ist mit der von Fremy als Roseokobaltiak-Chlorid bezeichneten identisch. Sie entsteht oft bei der directen Oxydation einer ammoniakalischen Lösung von Kobaltchlorür und bildet dann bald fast das ganze Oxydationsproduct, bald ist sie mit Roseokobalt-Chlorid gemischt. Gibbs und Genth glauben, daß

namentlich die Temperatur darauf, welcher Erfolg in dieser Beziehung eintritt, Einfluss habe; dass sich bei der Oxydation stets zuerst Rosekobalt-Chlorid bilde, welches aber bei mässig erhöhter Temperatur zu Purpurekobalt-Chlorid werde.

Für die Darstellung des Purpurekobalt-Chlorids ist ein Zusatz von Chlorammonium zu der ammoniakalischen Lösung von Kobaltchlorür nicht nothwendig, aber er ist vortheilhaft, da dadurch das sich bildende Purpurekobalt-Oxyd sofort in Chlorid umgewandelt und die Entstehung eines Oxychlorids verhindert wird. Die oxydirte Flüssigkeit wird mit überschüssiger Salzsäure gekocht, das sich niederschlagende carmoisinrothe Pulver von der Flüssigkeit (die bei Anwendung eines reinen Kobaltsalzes, und wenn die Oxydation vollständig war, fast farblos ist) getrennt und in einer grossen Menge siedenden Wassers gelöst, dem so viel Salzsäure zugesetzt ist, dass die Lösung deutlich sauer reagirt; bei dem Abkühlen bilden sich kleine, fast reine Krystalle des Chlorids, die durch nochmaliges Umkrystallisiren ganz rein erhalten werden. Auch aus einem Arsen, Nickel, Eisen u. a. enthaltenden Kobaltchlorür lässt sich auf diese Weise reines Purpurekobalt-Chlorid erhalten, und aus diesem wiederum, durch Erhitzen in einem Porcellantiegel bis die Entwicklung von Ammoniak und Chlorammoniumdämpfen aufhört, reines Kobaltchlorür.

Das Purpurekobalt-Chlorid lässt sich auch noch nach anderen Methoden darstellen. So z. B. durch Einwirkung starker Salzsäure auf irgend ein, am besten das salpetersaure, Salz des Xanthokobalts ($\text{NO}_2 \cdot 5 \text{NH}_3 \cdot \text{Co}_2\text{O}_3, 2 \text{NO}_2 + \text{HO}$). Bei dem Kochen des salpetersauren Xanthokobalts mit Salzsäure wird ersteres langsam aus einem braungelben zu einem lilapurpurfarbigen Pulver, das in der überstehenden sauren Flüssigkeit unlöslich ist. Nach 1- bis 2stündigem starkem Kochen ist fast alles angewendete Salz zersetzt, Stickoxyd

wird während des Kochens reichlich entwickelt, während ein lilafarbiges unkrystallinisches Salz sich am Boden des Glaskolbens findet. Dieses wird nach Abgießen der überstehenden Flüssigkeit mit siedendem Wasser übergossen, wo gewöhnlich eine braungelbe oder dunkel-weinrothe Lösung sich bildet, letztere wiederum abgegossen und das Auswaschen wiederholt, bis die Flüssigkeit hell purpurfarbig wird. Die rothe Masse wird dann in siedendem, mit etwas Salzsäure versetztem Wasser gelöst; aus dem Filtrat scheidet sich bei dem Abkühlen das Purpureokobalt-Chlorid in kleinen glänzenden Krystallen aus, die durch wiederholtes Umkrystallisiren zu reinigen sind. Die Waschwasser geben bei Kochen mit Salzsäure neue Mengen des Chlorids. Die hierbei stattfindende Reaction läßt sich ausdrücken durch die Gleichung :

$$\text{NO}_2 \cdot 5\text{NH}_3 \cdot \text{Co}_2\text{O}_3, 2\text{NO} + 3\text{HCl} = \text{NO} + 2\text{NO}_2, \text{HO} + 5\text{NH}_3 \cdot \text{Co}_2\text{Cl}_3 + \text{HO}.$$

Auch durch Kochen des Chlorids oder des salpetersauren Salzes von Rosekobalt mit Salzsäure erhält man Purpureokobalt-Chlorid, oder auch durch Kochen des sauren schwefelsauren Purpureokobalts mit Salzsäure, in welchem letzteren Falle, wie stets bei Gegenwart von Schwefelsäure in der Lösung, das Chlorid zur Befreiung von etwas schwefelsaurem Rosekobalt mit etwas Chlorbaryum gekocht und wiederholt umkrystallisirt werden muß.

Das Purpureokobalt-Chlorid ist schön violettroth oder purpurfarbig. Es zeigt Dichroismus; in der dichroscopischen Loupe sind die ordentlich gebrochenen Strahlen farblos, die außerordentlich gebrochenen tief violettroth. Seine Lösung ist violettroth. Es ist fast unlöslich in kaltem Wasser, löst sich aber ohne Zersetzung in siedendem, mit wenigen Tropfen Salzsäure versetztem Wasser, und scheidet sich bei dem Abkühlen dieser Lösung in kleinen glänzenden Krystallen aus, die nach Dana's Bestimmung dem quadratischen Systeme angehören (sie zeigen die Flächen $P \cdot \infty P \infty$, $P \infty$; $P : P$

in den Seitenkanten = $114^{\circ}8'$, in den Endkanten = $107^{\circ}12'$, Länge der Hauptaxe = 1,0916; die Krystallform kommt der des schwefelsauren Roseokobalts sehr nahe); ihr spec. Gewicht ist = 1,802 bei 23° C. Ihre Zusammensetzung ist 5 NH_3 , Co_2Cl_3 :

	berechnet	gefunden			
		25,38	23,57	23,55	23,55
Kobalt	23,55	25,38	23,57	23,55	23,55
Chlor	42,50	42,49	42,31	42,52	42,40
Wasserstoff	5,98	6,04	6,19	6,10	6,11
Stickstoff	27,97	28,05	27,93	28,12	28,11

Durch Salzsäure und durch Chloralkalimetalle wird das Purpureokobalt-Chlorid aus seinen Lösungen, in der Kälte nur langsam aber bei dem Kochen augenblicklich, fast vollständig ausgefällt. In einem Strom von Wasserstoffgas geglüht hinterläßt es metallisches Kobalt als eine graue schwammige Masse. Beim Erhitzen in einem offenen Tiegel schmilzt das Salz und schwillt auf, unter Entwicklung der Dämpfe von Chlorammonium und Ammoniak, wobei reines Kobaltchlorid in lavendelblauen Blättchen zurückbleibt; manchmal jedoch ist diesem metallisches Kobalt beigemischt, und es kommt auch vor, wenn das Glühen bei freiem Luftzutritt statt hat, daß sich glänzende eisenschwarze Octaëder von Co_2O_4 bilden. Untersalpetersäure (durch Einwirkung von Salpetersäure auf Stärkmehl entwickelt) verwandelt das Purpureokobalt-Chlorid in salpetersaures Xanthokobalt. Schweflige Säure fällt aus den Lösungen des Purpureokobalt-Chlorids einen dunkel-orangebraunen Niederschlag, wahrscheinlich ein schwefligsaures Salz, der bei dem Kochen mit überschüssiger wässriger schwefliger Säure zu sich lösendem Kobaltoxydsalz wird. Schwefelsäure verwandelt unter gewissen Umständen des Purpureokobalt-Chlorid in saures schwefelsaures Purpureokobalt. Zink kann lange mit einer Lösung des Chlorids gekocht werden, ohne Einwirkung zu zeigen; auch

Ameisensäure und Oxalsäure wirken auf es nicht reducirend ein. Das Purpureokobalt-Chlorid hat grofse Neigung, sich mit Chlormetallen (den Chloriden des Platins, Palladiums, Quecksilbers, Zinns, Zinks u. a.) zu Doppelsalzen zu vereinigen; es löst auch Chlorsilber in reichlicher Menge auf.

Eine reine Lösung von Purpureokobalt-Chlorid giebt mit Ferrocyankalium einen gelblichen, bald chocoladebraun werdenden Niederschlag, mit Ferridcyankalium einen orangerothen krystallinischen Niederschlag, mit Kobaltidcyankalium einen rothen krystallinischen Niederschlag, mit oxalsaurem Ammoniak eine aus purpurrothen Nadeln bestehende Fällung, mit pyrophosphorsaurem Natron einen im Ueberschufs des Lösungsmittels leicht löslichen lilafarbigem Niederschlag, mit einfach-chromsaurem Kali einen ziegelrothen Niederschlag, mit zweifach-chromsaurem Kali orangegelbe Blättchen, mit pikrinsaurem Ammoniak einen gelben Niederschlag; Goldchlorid fällt unverändertes Purpureokobalt-Chlorid; Platinchlorid fällt zimtbraune krystallinische Blättchen, Schwefelammonium giebt einen schwarzen Niederschlag; nach Zusatz von Quecksilberchlorid entstehen leichtzersetzbare rosenrothe Nadeln, nach Zusatz von Zinnchlorid blafs-pfirsihblüthrothe seidartige Nadeln, auf Zusatz von molybdänsaurem Ammoniak ein blafs-pfirsihblüthrother Niederschlag. Alkalien, kohlen-saure Alkalien; Jod- und Bromkalium bringen keine Fällung hervor.

Verbindung von Purpureokobalt-Chlorid und Platinchlorid.

— Der bei Vermischung der Lösungen von Platinchlorid und Purpureokobalt-Chlorid entstehende braunrothe Niederschlag besteht aus mikroskopischen platten Nadeln. Die Verbindung ist fast unlöslich in kaltem, wenig löslich in heifsem Wasser. Sie widersteht der Einwirkung reducirender Agentien mehr, als die Verbindungen des Platinchlorids mit Chloralkalimetallen; erst bei sehr langem Kochen mit Zink und Salzsäure ist das

Platin vollständig reducirt. Die Verbindung ist $5 \text{NH}_3 \cdot \text{Co}_2\text{Cl}_2 + 2 \text{PtCl}_2$:

	berechnet	gefunden
Kobalt	10,10	9,93
Platin	33,50	33,51
Chlor	42,01	41,80.

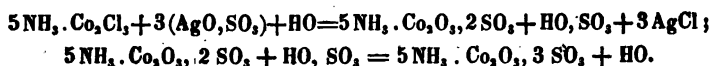
Oxalsaures Purpureokobalt. — Nach Zusatz einer Lösung von oxalsaurem Ammoniak zu einer Lösung von Purpureokobalt-Chlorid scheiden sich bald violettrothe Nadeln aus, die nach dem Waschen mit kaltem Wasser vollkommen rein sind und die Zusammensetzung $5 \text{NH}_3 \cdot \text{Co}_2\text{O}_3, 2 \text{C}_2\text{O}_3 + 3 \text{HO}$ haben :

	berechnet	gefunden
Kobalt	22,09	22,00 21,95
Oxalsäure	26,96	27,11 —

Die Verbindung löst sich in kaltem Wasser fast gar nicht, in heißem, auch wenn freie Oxalsäure zugesetzt wurde, nur wenig. Sie reagirt neutral und ist das einzige neutrale Salz, welches bis jetzt von Purpureokobalt und einer Sauerstoffsäure erhalten wurde. Wahrscheinlich existirt auch ein saures (4 Aeq. Oxalsäure enthaltendes) oxalsaures Purpureokobalt.

Saures schwefelsaures Purpureokobalt. — Neutrales (2 Aeq. Säure enthaltendes) schwefelsaures Purpureokobalt liefs sich nicht erhalten. Nach der Zersetzung einer Lösung von Purpureokobalt-Chlorid durch schwefelsaures Silberoxyd gab die vom Chlorsilber abfiltrirte Flüssigkeit bei dem Verdampfen Krystalle von schwefelsaurem Roseokobalt. Auch nach der Zersetzung von Purpureokobalt-Chlorid durch salpetersaures Silberoxyd gab das rothe Filtrat Krystalle von salpetersaurem Roseokobalt. Gibbs und Genth betrachten es als wahrscheinlich, dafs bei diesen Zersetzungen zunächst schwefelsaures und salpetersaures Purpureokobalt ($5 \text{NH}_3 \cdot \text{Co}_2\text{O}_3, 2 \text{SO}_3$ und $5 \text{NH}_3 \cdot \text{Co}_2\text{O}_3, 2 \text{NO}_2$) gebildet werden, dafs aber das

zugleich freigewordene Aequivalent Säure bei dem Abdampfen die so entstandenen Purpurekobaltsalze in Rosekobaltsalze übergehen läßt :



Wird so viel Vitriolöl zu Purpurekobalt-Chlorid gesetzt, daß ein dicker Taig entsteht, so färbt sich die Masse schön purpurfarben und schwillt zuerst sehr beträchtlich auf. Wird nach beendigter Entwicklung von Salzsäure die Lösung mit etwa dem zweifachen Volum Wasser verdünnt und einige Stunden stehen gelassen, so scheidet sich eine reichliche Menge schöner violettrother Nadeln aus. Diese Krystalle werden rasch mit einer kleinen Menge kalten Wassers abgewaschen und zwischen Fließpapier geprefst; sie sind fast reines saures schwefelsaures Purpurekobalt. Auch in der Art läßt sich dieses Salz erhalten, daß man so viel Vitriolöl zu schwefelsaurem Rosekobalt setzt, um bei dem Erwärmen im Wasserbad eine ölige Flüssigkeit zu bilden, diese während 1 bis 2 Stunden digerirt, unter der Vorsicht, daß sich kein Sauerstoff entwickle, die dunkelpurpurrothe Flüssigkeit nach dem Abkühlen mit einem gleichen Volum Wasser versetzt und krystallisiren läßt.

Das saure schwefelsaure Purpurekobalt ist schwierig zu reinigen. Bei raschem Verdampfen seiner Lösung in einer kleinen Menge heißen Wassers wird es manchmal in deutlichen Krystallen erhalten, aber bei dem langsamen Verdunsten einer solchen Lösung bilden sich Krystalle von schwefelsaurem Rosekobalt, während die überstehende Flüssigkeit freie Schwefelsäure enthält. Auch bei dem langsamen Verdunsten einer mit Ammoniak neutralisirten Lösung des sauren schwefelsauren Purpurekobalts bildet sich schwefelsaures Rosekobalt, aber bei raschem Eindampfen entstehen

manchmal dunkelrothe prismatische Krystalle, welche nicht in einer für die Analyse hinreichenden Menge erhalten wurden; sie sind vielleicht neutrales schwefelsaures Purpureokobalt.

Das saure schwefelsaure Purpureokobalt krystallisirt in rothen prismatischen Krystallen, die nach Dana's Bestimmung rhombisch mit hemiëdrischer Ausbildung sind (sie zeigen die Flächen $\infty P . \infty \check{P} \infty . \frac{1}{2} \check{P} \infty . \frac{\bar{P}^2}{2} . \infty \bar{P} 2$; es ist $\infty P . \infty P = 106^\circ$, $\frac{1}{2} P \infty : \frac{1}{2} \check{P} \infty$ an der Hauptaxe $= 122^\circ 42'$). Es löst sich leicht in Wasser, schmeckt und reagirt sauer, und treibt die Kohlensäure aus kohlensauen Salzen aus. Seine Zusammensetzung ist $5 NH_3 . Co_2O_3, 4 SO_3 + 5 HO$:

	berechnet	gefunden	
Kobalt	15,81	15,82	15,86
Schwefelsäure	42,89	43,19	—
Wasserstoff	5,36	5,31	—
Stickstoff	18,76	19,00	—

Es giebt mit Kobaltidcyanalium keinen Niederschlag, sondern nur eine rothe Flüssigkeit, die bei dem Eindampfen eine rothe Masse zurückläßt. Bei dem Kochen mit Salzsäure giebt es Purpureokobalt-Chlorid. Durch Fällung seiner Lösung mit salpetersaurem Baryt erhält man eine rothe Flüssigkeit, wahrscheinlich eine Lösung von salpetersaurem Purpureokobalt, die aber bei dem Eindampfen Krystalle von salpetersaurem Roseokobalt giebt (diese Lösung enthält auch erhebliche Mengen von schwefelsaurem Baryt, der sich erst bei dem Verdampfen ausscheidet).

Saures oxal-schwefelsaures Purpureokobalt. — Wird schwefelsaures Roseokobalt während einiger Stunden mit einem Ueberschufs von einer Oxalsäurelösung gekocht, so erhält man eine hellrothe Flüssigkeit, die bei dem Verdampfen undeutliche nadelförmige Krystalle von glänzend-ziegelrother

Farbe liefert. Letztere lösen sich in heißem Wasser ohne Zersetzung und lassen sich, wenn auch schwierig, durch Umkrystallisiren reinigen. Sie haben die Zusammensetzung $5 \text{NH}_3 \cdot \text{Co}_2\text{O}_3, 2 \text{SO}_3, 2 \text{C}_2\text{O}_3 + 3 \text{HO}$:

	berechnet	gefunden	
Kobalt	17,00	16,97	—
Schwefelsäure	23,05	23,49	23,50
Oxalsäure.	20,74	20,88	—
Stickstoff	20,17	19,78	—

Neutrales oxal-schwefelsaures Purpureokobalt. — Versetzt man die Lösung des vorhergehenden Salzes mit Ammoniak, so wird die Flüssigkeit violettroth, und wenn man nur so viel Ammoniak zusetzt, daß die saure Reaction gerade aufgehoben wird, so giebt die Flüssigkeit bei dem Verdunsten schöne prismatische Krystalle, die in Wasser viel weniger löslich sind als das vorhergehende Salz, rein salzig schmecken, und die Zusammensetzung $5 \text{NH}_3 \cdot \text{Co}_2\text{O}_3, \text{SO}_3, \text{C}_2\text{O}_3 + 7 \text{HO}$ haben :

	berechnet	gefunden
Kobalt	19,21	19,23
Schwefelsäure	13,02	13,12
Oxalsäure	11,72	—
Stickstoff	22,80	22,83.

Bei dem Kochen wird diese Verbindung leicht zersetzt.

Purpureokobalt-Oxyd scheint, wie das Roseokobalt-Oxyd, nur in Lösung bestehen zu können. Es läßt sich durch Zersetzung des sauren schwefelsauren Salzes mittelst Barytwasser, oder durch Einwirkung von Silberoxyd auf eine Lösung des Chlorids in der Kälte erhalten; es entsteht eine violettrothe Lösung, welche Kohlensäure aus der Luft rasch anzieht und sich bei dem Concentriren zersetzt.

Gibbs und Genth betrachten das Purpureokobalt als eine zweisäurige Base, und glauben demgemäß, daß die rationelle Formel des Purpureokobalt-Oxyds $5\text{NH}_3 \cdot \text{Co}_2\text{O}_3$ zu schreiben sei.

(Der Schluß der Abhandlung folgt im nächsten Heft.)

Ueber das Chloräthylen;

nach A. Wurtz *).

Bei allmählichem Zusatz von Phosphorsuperchlorid zu kalt gehaltenem Glycol tritt lebhafte Einwirkung ein; Chlorwasserstoff entwickelt sich und das Glycol wird zu einer zäheren Flüssigkeit ohne sich zu schwärzen. Bei Zusatz von mehr Phosphorsuperchlorid wird die Mischung wieder dünnflüssiger, und es tritt ein Zeitpunkt ein, wo sich kein Chlorwasserstoff mehr entwickelt und das weiter zugesetzte Superchlorid sich zwar beim Erwärmen noch in der Flüssigkeit auflöst, beim Erkalten aber wieder abscheidet. Wird nun das Product der Destillation unterworfen, so beginnt es unter 100° zu sieden, aber der Siedepunkt steigt allmählig bis über 150° . Der Rückstand schwärzt sich zuletzt. Das Destillat ist farblos; bei nochmaliger Destillation geht es vollständig unter 115° über. Es enthält Phosphoroxychlorid beigemischt, das man durch Schütteln mit Wasser zerstört, und es scheidet sich hierbei eine ölartige Flüssigkeit ab, die nach dem Waschen mit Wasser, Entwässern mittelst Chlorcalciums und Rectificiren alle Eigenschaften des Chloräthylens (Chloräthyls) zeigt. Die Zusammensetzung ergab sich :

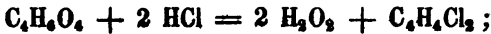
*) Compt. rend. XLV, 228.

	gefunden	berechnet
Kohlenstoff	24,24	C ₄ 24,24
Wasserstoff	4,27	H ₄ 4,04
Chlor	—	Cl ₂ 71,72.

Das Chloräthylen bildet sich hier aus dem Glycol C₄H₆O₄ entsprechend der Gleichung :



Das Chloräthylen steht zu dem zweisäurigen Glycol in entsprechender Beziehung, wie das Chloräthyl zu dem einsäurigen Aethylalkohol :



es ist der Chloräther des Glycols.

Beobachtungen über das Oxamid; nach C. Bertagnini*).

Die Versuche von Church**) über die Zersetzung der Aetheroxalsäure und der Methylätheroxalsäure bei dem Erhitzen mit Glycerin, wobei sich Ameisensaures Aethyl und Ameisensaures Methyl bilden, veranlafsten Bertagnini, die Zersetzung des Oxamids bei dem Erhitzen mit Glycerin zu untersuchen. Oxamid, mit der 10fachen Menge syrupdicken oder möglichst entwässerten Glycerins in einer Retorte im Oelbad erhitzt, bleibt bei 100 bis 120° unverändert; gegen 180° sublimirt reines Kohlensaures Ammoniak. Oxamid für

*) Im Auszug aus *Il nuovo Cimento* V, 55.

**) Diese *Annalen* C, 256.

sich selbst längere Zeit auf 180° erhitzt verändert sich nicht. Was sich außer kohlenurem Ammoniak bei dem Erhitzen des Oxamids mit Glycerin bildet, wurde nicht festgestellt.

Die Zusammensetzung des Oxamids differirt von der des Cyans nur um die Elemente des Wassers. Wird Oxamid mit wasserfreier Phosphorsäure erhitzt, so entwickelt sich in der That Cyangas, das indessen nicht rein ist. Nimmt man auf 1 Th. Oxamid 4 Th. Phosphorsäure und erhitzt über der Lampe, so schwärzt sich das Gemenge und schwillt bedeutend auf; erhitzt man ein Gemenge von 1 Th. Oxamid mit 8 oder mehr Theilen Phosphorsäure im Oelbad, so treten diese Uebelstände nicht ein. Bei 120 bis 130° beginnt die Gasentwicklung, und zwischen 150 und 160° ist dieselbe ziemlich lebhaft und regelmäfsig. Die Analyse ergab für das sich entwickelnde Gas, erhalten durch Erhitzen I von 8, II von 16 Th. wasserfreier Phosphorsäure mit 1 Th. Oxamid :

	I.	II.
Cyangas	82,7 Vol. pC.	71,2
Kohlenoxydgas	6,1 „ „	9,1
Kohlensäuregas	11,2 „ „	19,7.

Chlorzink wirkt auf das Oxamid in anderer Weise ein. Wird 1 Th. Oxamid mit 10 bis 12 Th. geschmolzenen und gepulverten Chlorzinks erhitzt, so tritt erst bei 260 bis 270° Einwirkung ein; das Gemenge schmilzt und es entwickelt sich eine beträchtliche Menge Gas, das nach Cyan riecht aber nur wenig davon enthält. In 100 Th. solchen Gases wurden gefunden :

Kohlensäuregas	75,5 Vol. pC.
Kohlenoxydgas	22,9 „ „
Cyangas	1,6 „ „

Zur Farbenlehre; von *Ernst Lenzsen*.

In Bd. CIII, S. 121 dieser Annalen habe ich versucht, die bis jetzt bekannten Elemente in eine Reihe zu bringen, wie dieß der chemisch-physikalische Character derselben bedingt. Es ergab sich hieraus das Gesetz der Triaden. — Ich habe am angeführten Orte gezeigt, wie das proportionale Verhältniß, was die Aequivalentzahlen einer Triade zeigen, uns auf dieß Gesetz gewissermaßen hinweist. Es sei mir jetzt gestattet, auf einige weitere Beziehungen aufmerksam zu machen, die zwischen dem spec. Gewicht und dem Aequivalentgewicht der Triaden herrschen; und ferner die Farbenercheinungen, welche die Elemente als solche, oder in ihren Verbindungen mit Sauerstoff zeigen, auf eine feste Gesetzmäßigkeit zurückzuführen, welche wiederum mit dem Gesetz der Triaden innig zusammenhängt.

I. *Die Farbenercheinungen, welche die Triaden zeigen, sei es im elementaren Zustande, oder in ihren analogen Verbindungen mit Sauerstoff, sind complementär.*

Der Beweis für den ausgesprochenen Satz ergibt sich aus der folgenden Zusammenstellung :

1. *Kalium, Natrium, Lithium.* — Die Verbrennung von Kalium in Sauerstoff erzeugt eine röthlichblaue, die des Natriums eine rein gelbe, die des Lithiums eine bläulichrothe Farbennuance.

Röthlichblau + gelb + bläulichroth = weifs.

2. *Baryum, Strontium, Calcium.* — Bei der Verbrennung von Baryum zeigt sich eine grüne (blaugelbe), bei Strontium

eine bläulichrothe, bei Calcium eine gelblichrothe Farbenscheinung.

Blaugelb + bläulichroth + gelblichroth = weifs.

3. *Cadmium, Zink, Magnesium.* — Cadmium verbrennt mit gelbrother, Magnesium mit blauer, Zink mit grünlichblauer Flamme.

Gelbroth + blau + grünlichblau = weifs.

4. *Kobalt, Eisen, Mangan.* — Die Kobaltoxydulsalze sind bläulichroth, die Eisenoxydulsalze grün (gelbbau), die Manganoxydulsalze schwach röthlich gefärbt.

Bläulichroth + röthlich + gelbbau = weifs.

5. *Didym, Cer, Lanthan.* — Die Didymsalze sind blau-roth, die Cersalze gelb, die Lanthansalze farblos.

Blauroth und gelb = weifs.

6. *Terbium, Erbium, Yttrium.* — Die Terbinalsalze sind bläulichroth, die Erbinsalze röthlichgelb, die Yttersalze farblos. Oft sind die Salze aller drei Basen farblos. (?)

7. *Norium, Thorium, Aluminium.* — Bilden alle farblose Verbindungen.

8. *Uran, Zirkon, Beryll.* — Uranoxyd bildet gelbe, Zirkon und Beryll farblose Verbindungen.

9. *Kupfer, Nickel, Chrom.* — Kupferoxyd, Nickeloxydul und ihre Salze sind blaugelb (grün), Chromoxydul und seine Salze sind orange bis ziegelroth.

Blaugelb und roth = weifs.

10. *Silber, Blei und Quecksilber.* — Silberoxyd ist schwarz (violett?), Bleioxyd röthlichgelb, Quecksilberoxyd gelblichroth.

11. *Quecksilber, Gold und Wismuth.* — Quecksilberoxyd ist gelblichroth, Goldoxydul ist blauviolett, Wismuthoxydul ist schwarz.

Gelblichroth + blauviolett = weifs*).

* HgO, AuO (Aeq. = 106) und BiO (Aeq. = 112) scheinen mir die analogen Oxyde dieser Metalle zu sein.

12. *Osmium, Platin, Iridium*. — Die Oxydhydrate sind : bei Osmium blau bis schwarz, bei Platin gelbroth, bei Iridium reinblau.

Blau + gelbroth = weifs.

13. *Palladium, Ruthenium, Rhodium*. — Die wasserfreien Oxyde zeigen bei Palladium gelbbraunliche, bei Ruthenium grünblaue, bei Rhodium braune Farbe.

Gelbroth (d. i. gelbbraunlich und braun) + grünblau (d. i. gelblichblau) = weifs.

14. *Wolfram, Molybdän, Vanad*. — Die Säuren derselben bilden farblose Verbindungen (die Vanadsäuresalze sind zuweilen auch gelb).

15. *Tantal, Zinn, Titan*. — Bilden farblose Verbindungen.

16. *Antimon, Arsen, Phosphor*. — Bilden farblose Säuren.

17. *Tellur, Selen, Schwefel*. — Die Oxyde sind farblos. Die Elemente als solche scheinen complementäre Farben zu haben.

Selen = roth, Schwefel = gelb, Tellur = blau? *)

18. *Jod, Brom, Chlor*. — Jod = violett, Brom = orange, Chlor = grün. violett, orange + grün = weifs.

19. Die übrigen Elemente zeigen keine Farbenercheinungen mehr.

Aus der angeführten Uebersicht ersieht man, dafs die Triaden, deren Glieder durch sorgfältige Untersuchungen uns genau in ihren Eigenschaften bekannt sind, am besten dem ausgesprochenen Gesetz entsprechen. Es zeigt sich dies am Frappantesten bei den ersten drei Triaden; nur bei diesen konnten auch die Farbenercheinungen, wie sie beim Verbrennen der gasförmigen Elemente in Sauerstoff sich zeigen, verglichen werden. Bei den folgenden Triaden (mit Aus-

*) Ob fein zertheiltes Tellur blau erscheint, scheint nicht bekannt zu sein.

nahme der Triade : Chlor, Brom, Jod) war eine solche Vergleichung nicht möglich, da die Metalle kaum im isolirten Zustande, geschweige im gasförmigen bekannt waren; ich konnte daher nur die Farbenerscheinungen der Oxyde oder analogen Salze vergleichen. Dafs hierbei eine gewisse Willkür herrschte, war unvermeidlich, da die Oxyde oft in verschieden gefärbten Modificationen existirten, die Salze aber im wasserfreien und im krystallisirten Zustande häufig verschiedenartig gefärbt sind u. s. w. Ich habe mich jedoch bemüht, nur solche Verbindungen einer Triade zusammenzustellen, welche analog waren.

Ich führe hier noch an, dafs wohl alle die Farbenerscheinungen der Triaden sich zu weifs ergänzen werden, welche die einzelnen Elemente bei Verbrennung ihrer Gase (wenn dieses möglich ist) zeigen werden; d. i. unter den Bedingungen, unter welchen sich das Gesetz bei den ersten drei Triaden als richtig erweist.

Bemerkenswerth ist noch, dafs durchgängig das Element in einer Triade mit dem höchsten Aequivalent eine gemischte Farbe zeigt, während die Elemente mit dem mittleren Aequivalent meist eine reine Einfache Farbe zeigen.

v. Liebig machte vor nicht langer Zeit darauf aufmerksam, dafs eine Lösung eines Manganoxydul- und eines Eisenoxydulsalzes nach einem gewissen Verhältnifs gemischt eine farblose Flüssigkeit erzeuge, indem die blaugelbe Farbe des Eisensalzes und die rothe des Mangansalzes sich vermischten. — In gleicher Weise mufs eine Legirung von Kalium, Natrium und Lithium, oder von Baryum, Strontium und Calcium, bei einem gewissen Verhältnifs farblos verbrennen; ob dies Verhältnifs in Beziehung zu den Aequivalenten steht, bleibt noch zu erforschen übrig.

Das Gesetz der Triaden steht nicht allein mit den Farbenerscheinungen in Beziehung, auch die Gesetze des spec. Volums und der Wärmecapacität hängen damit zusammen. Mittheilungen hierüber behalte ich mir vor.

Professor Schönbein hat in einer Abhandlung, welche sich im Journ. f. pract. Chemie LXVI, 277 findet, die Farbenerscheinungen in der Art aufgefasst, dass er in den gefärbten Substanzen den Sauerstoff in einen activeren (erregbareren) Zustand voraussetzt, als in den farblosen Verbindungen. Er führt an, dass die stark oxydirenden Sauerstoffverbindungen, z. B. Chromsäure, Untersalpetersäure, Uebermangansäure, immer gefärbt seien.

Durch diese Annahme werden jedoch einige Erscheinungen keineswegs genügend erklärt, so die intensive Farbe der Suboxyde (BiO , Cu_2O , Hg_2O , Sb_2O), in denen man doch keinen erregten Sauerstoff voraussetzen kann, und die statt eines Oxydations- oft ein starkes Reduktionsvermögen besitzen; ferner zeigen die intermediären, tief blau gefärbten Verbindungen des Molybdäns, Titans, Wolframs, eher eine Begierde, Sauerstoff aufzunehmen, als solchen abzugeben u. s. w. — Es sei mir erlaubt, meine eigenen Beobachtungen über diesen Gegenstand anzuführen.

Wird eine Lösung von Eisenchlorid mit ganz wenig Salzsäure versetzt oder auch nur erwärmt, so nimmt dieselbe eine bedeutend intensivere Farbe an. Es ist bekannt, dass Eisenchlorid am leichtesten reducirt wird, wenn es erwärmt oder schwach angesäuert wird *). (Alkalische Lösungen von

*) Ein Beweis, dass die schwach sauren und nicht die stark sauren Eisenoxydlösungen am leichtesten in Sauerstoff und ein Eisenoxydul-

Eisenoxyd können nicht reducirt werden.) Also unter denselben Bedingungen, unter denen Eisenchlorid am leichtesten zersetzt wird, nimmt dasselbe auch die intensivste Farbe an. Das saure chromsaure Kali wird beim Erhitzen schwarzbraun, und zwar um so dunkeler, je mehr die Temperatur sich dem Zersetzungspunkt nähert. Die alkalische oder neutrale Lösung des chromsauren Kali's ist hellgelb, nur wenige Körper vermögen in solchem Zustande diesem Salze Sauerstoff zu entziehen. Es kann sogar die stärkste Glühhitze ertragen, ohne Sauerstoff zu verlieren. Wird das chromsaure Kali mit einer Säure versetzt, so erhöht sich in dem Maße, als sich saures chromsaures Kali bildet, seine Farbenintensität bedeutend; unter diesen Umständen zerfällt aber die Chromsäure sehr leicht in Sauerstoff und Chromoxyd. — Das Quecksilberoxyd nimmt beim Erhitzen eine bei weitem dunklere Farbe an, und zwar steigt die Intensität derselben, je mehr sich die Temperatur dem Zersetzungspunkt nähert. Mit der Begierde, sich zu zersetzen, steigt die Färbung dieser Körper.

Wismuthchlorid und Zinnchlorür in alkalischer Lösung zusammengebracht, liefern Wismuthoxydul von schwarzgrauer Farbe, ein Product, was sehr leicht in Metall und Oxid zerfällt.

Wird dem Platinoxid Sauerstoff entzogen, so daß Platinoxidul entsteht, so erhöht sich die Farbenintensität bedeutend, und es entsteht aus dem Platinoxid eine bei weitem losere Sauerstoffverbindung. — Platinoxidul vereinigt sich mit schwefliger Säure und mit schweflig-

salz zerfallen, liegt darin: Schweflige Säure reducirt die neutralen Eisenoxydösungen schon vollständig bei gelindem Erwärmen, die sauren werden jedoch erst nach stundenlanger Einwirkung vollständig reducirt. — Schwefelwasserstoff scheidet in neutralen Eisenoxidsalzen sogleich Schwefel ab, in sauren erst nach langem Stehen.

sauren Alkalien zu Salzen, welche äußerst stabil*), aber auch farblos sind.

Aus diesen Erscheinungen, scheint mir, daß sich das folgende Gesetz für die Farbenlehre ergibt :

„Die Farbe der Metalloxyde hängt von der Affinität des Sauerstoffs zum Element ab. Die innigsten Sauerstoffverbindungen sind farblos, die loseren Verbindungen sind gefärbt“ (**).

Alle edlen Metalloxyde sind daher gefärbt. Die Alkalien und alkalischen Erden sind ungefärbt, die Alkali-hyperoxyde sind gelb. Die Manganoxydulverbindungen sind farblos oder schwach röthlich, da sie feste chemische Verbindungen darstellen, alle höheren Oxyde des Mangans sind gefärbt, da sie leicht in Sauerstoff und Manganoxydul zerfallen. Das Antimonsuboxyd (***) und Arsensuboxyd sind tief schwarz, sie zerfallen leicht in Oxyd und Metall. — Wis-muthoxyd ist eine feste chemische Verbindung, in der Glühhitze färbt es sich intensiv gelb, es scheint alsdann den Sauerstoff nicht mehr so innig binden zu können; Zinkoxyd verhält sich ganz ähnlich. Die Nickeloxydulsalze sind hellgrün gefärbt, Nickelhyperoxyd ist tief schwarz, es zerfällt äußerst leicht in Nickeloxydul und Sauerstoff. Die blauen Oxyde des Titans, Wolframs und Molybdäns sind wenig stabile Verbindungen. — Man könnte aus diesen Thatsachen fast den Schluss ziehen, daß die Stabilität der Sauerstoffverbindungen

*) Das Platin ist in diesen Verbindungen durch gewöhnliche Reagentien nicht mehr nachweisbar.

***) Lose chemische Verbindungen entstehen in alkalischer Lösung meist durch Reduction, in saurer meist durch Oxydation. — Es ist wohl selbstverständlich, daß die Farben der Oxyde auch durch den Character des darin enthaltenen Metalls bedingt werden.

****) Man kann das Antimonsuboxyd leicht darstellen, indem man oxalsaures Antimonoxyd einer höheren Temperatur aussetzt.

der Metalle durch die Intensität ihrer Farben gleichsam nach einer Scale ausgedrückt werde.

Die Farbenerscheinungen, die wir in unseren Umgebungen fortwährend beobachten und die der Natur ihren eigentlich belebten, immer von neuem wieder anziehenden Character verleihen, sind in ihren Ursachen und in den Bedingungen, unter welchen sie sich kund geben, dem menschlichen Begreifen so dunkel und räthselhaft geblieben, das ein Versuch, einige dieser Farbenerscheinungen unter eine einzige Anschauungsweise zu bringen, — wenn dieselbe sich auch später als nicht richtig erweisen sollte, — wohl nicht missbilligt werden kann. Nur im Vertrauen hierauf habe ich es gewagt, meine Beobachtungen der Oeffentlichkeit zu übergeben.

Wiesbaden, den 1. September 1857.



Ueber die Vereinigung von Kohlenwasserstoffen
 C_nH_n mit Wasserstoffsäuren;
 nach *M. Berthelot* *).

Propylengas C_3H_6 wird bei 70stündigem Erhitzen mit wässriger Salzsäure auf 100° vollständig absorbirt, unter Bildung von Chlorpropyl C_3H_5Cl . Diese Einwirkung geht schon bei gewöhnlicher Temperatur, doch nur sehr langsam, vor sich; sie wird durch Schütteln nicht befördert. — Unter denselben Umständen vereinigt sich das Propylen mit Brom- und mit Jodwasserstoffsäure zu Brom- und Jodpropyl. Zur

*) *Compt. rend.* XLIV, 1350.

Einleitung dieser Verbindungen erhitzt man das Propylengas in zugeschmolzenen Ballons mit den in der Kälte gesättigten wässerigen Säuren auf 100° ; nach dem Erhitzen gewinnt man den gebildeten Aether durch Destillation des mit wässerigem Kali geschüttelten Products.

Auch das Amylen $C_{10}H_{10}$ vereinigt sich, doch langsamer und weniger vollständig, unter den genannten Umständen mit Chlor- und Bromwasserstoff, unter Bildung von Chlor- und Bromamyl.

Das Caprylen $C_{14}H_{14}$ verhält sich entsprechend, doch ist die Vereinigung selbst nach 100stündigem Erhitzen auf 100° noch unvollständig. — Bringt man bei gewöhnlicher Temperatur Caprylen und Chlorwasserstoffgas in Berührung, so absorbiert der Kohlenwasserstoff sofort sein 7- bis 8faches Volum an Gas, dann verlangsamt sich die Absorption, ohne dass sie durch längeres Schütteln merklich befördert würde. Nach 2 Stunden war sie = 10 Vol., nach 5 Tagen = 12 Vol., nach 11 Tagen = 13 Vol., nach 17 Tagen = 14 Vol., nach 23 Tagen = 15 Vol., u. s. w.

Ebenso verhält sich das Aethalen $C_{32}H_{32}$, sowohl bei gewöhnlicher Temperatur als bei 100° . Bei 100stündigem Erhitzen auf 100° verband sich nahezu die Hälfte des Kohlenwasserstoffs mit der Brom- oder der Chlorwasserstoffsäure zu neutralen Aetherarten, welche letzteren indess, da sie nicht ohne Zersetzung destillirt werden können, von dem unverändert gebliebenen Kohlenwasserstoff nicht getrennt werden konnten.

Das Aethylen C_4H_4 wird bei 100stündigem Erhitzen mit kalt gesättigter Bromwasserstoffsäure auf 100° vollständig absorbiert, unter Bildung einer neutralen Flüssigkeit, welche Berthelot als dem Bromäthyl ähnlich oder damit identisch bezeichnet. Chlorwasserstoffsäure lieferte unter denselben Umständen nur Spuren einer neutralen chlorhaltigen Verbindung.

Ueber ein Doppelsalz aus Bromnatrium und bromsaurem Natron;
nach *J. Fritzsche* *).

Nach *Fritzsche* krystallisirt bei dem freiwilligen Verdunsten einer Bromnatrium und bromsaurer Natron enthaltenden, namentlich der durch Eintragen von Brom in Natronlauge bereiteten Flüssigkeit neben Bromnatrium und bromsaurem Natron auch eine Verbindung beider. Diese bildet sich bald in größerer, bald in geringerer Menge. Die nadelförmigen Krystalle sind meistens mit Tetraëdern von bromsaurem Natron durchwachsen, und auch nach dem Umkrystallisiren durch vorsichtiges Erwärmen der Krystalle mit ihrer Mutterlauge auf 40 bis 50° C. und Abkühlenlassen ist das Doppelsalz von dieser Verunreinigung nicht frei. Meistens bildet das Doppelsalz feine Nadeln; einmal wurde es in bestimmbarern Krystallen erhalten, die nach *Kokscharow* monoklinometrische Combinationen sind, mit den Flächen $\infty P . \infty P \infty . (\infty P \infty) . + P . 0 P$ (Verhältniß der Hauptaxe zur Klinodiagonale zur Orthodiagonale = 0,71004 : 1 : 0,78714, Winkel der beiden ersteren Axen = 80°43', $\infty P . \infty P$ im klinodiagonalen Hauptschnitt = 77°9', $\infty P : + P = 136°13'$, $\infty P : 0 P = 84°16'$; häufige Zwillingsbildung, mit $\infty P \infty$ als Zusammensetzungsfläche). Die Krystalle werden durch Wasser und durch Alkohol zersetzt, unter Ausscheidung des schwerer löslichen bromsauren Natrons, welches auch bei Anwendung einer größeren Menge Wasser sich erst später als das Bromnatrium löst. Für die Ermittlung der Zusammensetzung wurde das Krystallwasser durch Erhitzen ausgetrieben, das Verhältniß von Bromnatrium und bromsaurem Natron durch

*) *Petersb. Acad. Bull.* XV, 273.

Behandlung mit 95procentigem Alkohol, außerdem der Sauerstoffgehalt durch Glühen bestimmt; die Zusammensetzung ergab sich = $2 \text{ NaBr} + 3 (\text{NaO}, \text{BrO}_5) + 6 \text{ HO}$ (den Wassergehalt, welcher zwischen 7,9 und 9,55 pC. schwankte, betrachtet Fritzsche als unsicher) :

	berechnet	gefunden im Mittel		berechnet	gefunden im Mittel
2 NaBr	28,90	28,26	5 NaBr	72,26	70,03
3 (NaO, BrO ₅)	63,53	61,66	18 O	20,18	21,50
6 HO	7,56	8,73	6 HO	7,56	8,47.

Ueber ein neues Zersetzungsproduct des Jodoforms mit Kali;

von *Adolf Brüning*.

Man nimmt allgemein an, daß Chloroform, Bromoform, Jodoform, drei entsprechend zusammengesetzte Körper, bei ihrer Zersetzung wieder entsprechende Producte liefern. Nach Dumas' Angaben erhält man durch Zersetzung des Chloroforms, Bromoforms und Jodoforms mit Kalilauge ameisensaures Kali neben Chlor-, Brom- oder Jodkalium, wonach also einfach eine Substitution des Chlors, Broms oder Jods durch Sauerstoff stattfindet. Für das Chloroform scheint diese Zersetzung experimentell nachgewiesen worden zu sein, während sie für die anderen Verbindungen nur aus der Analogie geschlossen wurde. Was nämlich das Bromoform angeht, so hat schon Hermann *) gezeigt, daß dasselbe mit wässerigem Kalihydrat Kohlenoxyd, Wasser und Bromkalium liefert: $\text{C}_2\text{HBr}_3 + 3 \text{ KO} = \text{C}_2\text{O}_2 + \text{HO} + 3 \text{ KBr}$, während bei alkoholi-

*) Diese Annalen XCV, 211.

scher Kalilösung zugleich ein Theil des Alkohols zerlegt wird, so daß gleichzeitig ölbildendes Gas auftritt. Es war hiernach ein Zweifel erlaubt, ob das Jodoform wirklich einfach in Ameisensaures Kali übergeführt werden könne, und ich habe daher die Zersetzung des Jodoforms mit Alkalihydraten näher untersucht. Löst man Jodoform in wenig Alkohol auf, bringt die Lösung mit einer passenden Menge Kalilauge, so daß keine Abscheidung von Jodoform stattfindet, in einer Retorte zusammen, und läßt das Kali in der Siedhitze längere Zeit einwirken, indem man die Vorkehrung getroffen, daß die gebildeten Dämpfe zurückfließen können, destillirt hierauf die Hälfte über, so erhält man ein Destillat, das sich durch einen angenehm aromatischen, dem Chloroform ähnlichen Geruch auszeichnet, und durch Zusatz von Wasser unter Bildung von Oeltropfen milchig getrübt wird. Nach ruhigem Stehen vereinigen sich die fein vertheilten Oeltröpfchen zu einer röthlich gefärbten Schicht, die schwerer als Wasser, den Boden des Gefäßes bedeckt. Durch mehrmaliges Abspülen mit Wasser gereinigt, wurde der Körper über geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet, und nach einmaliger Rectification der Analyse unterworfen.

0,7575 Grm. Substanz gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd 0,1222 Grm. CO_2 und 0,7040 Grm. Substanz gaben 0,1186 Grm. CO_2 . — Das Jod wurde bestimmt durch Glühen in einem Verbrennungsrohr, das mit reinen Kalkstückchen gefüllt war. Diese wurden aufgelöst und das Jod mit Silber gefällt. Hierbei gaben 0,4596 Grm. Substanz 0,2755 Grm. AgJ , und ferner 0,3072 Grm. Substanz 0,5280 Grm. AgJ .

Nach diesen Resultaten drückt die Formel $\text{C}_2\text{HJ}_2\text{O}$ am passendsten die Zusammensetzung des Körpers aus :

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C ₂	4,36	4,39	4,59
H	0,36	—	—
O	2,91	—	—
J ₂	92,35	93,55	92,84.

Der Wasserstoff konnte nicht bestimmt werden, weil beständig Jod mit in das Chlorcalciumrohr sublimierte*).

Im Rückstand der Retorte fand sich Jodkalium, während sich Ameisensäures Kali nur spurenweise nachweisen liefs. Das Kali hat also nur ein Aequivalent Jod der Verbindung entzogen und durch Sauerstoff ersetzt.

Eine Bestimmung der Dampfdichte, die vorgenommen wurde, bestätigte die Zusammensetzung.

Das Gefäß mit Luft wog 16,3450 Grm.

Temperatur beim Wägen 16,9° C.

Barometerstand 750 MM.

Gefäß + dem Gase der Verbindung bei

208° zugeschmolzen 16,6511 Grm.

Der Inhalt des Gefäßes 53 CC.

Beim Oeffnen unter Quecksilber war keine Luft zurück.

Die Dampfdichte ergibt sich nach diesen Angaben zu 9,55, während, wenn man sich die Verbindung auf vier Volume verdichtet denkt, die Dampfdichte sich nach obiger Formel zu 9,50 berechnet. Eine zweite Bestimmung bei 250° ausgeführt gab fast dasselbe Resultat. Der Siedepunkt der Verbindung liegt zwischen 181 bis 182° und bei — 6° erstarrt der Körper hübsch krystallinisch. Das spec. Gewicht ist 3,345, unter allen bis jetzt bekannten organischen Verbindungen das höchste. In Bezug auf Adhäsion zu festen

*) In beiden Verbrennungen entsprach die Zunahme des Chlorcalciumrohrs 0,8 pC. Wasserstoff.

Körpern verhält sich die Verbindung ähnlich wie Quecksilber, indem sie Glas u. s. w. nicht benetzt. Frisch dargestellt ist der Körper farblos, aber dem Lichte ausgesetzt färbt er sich bald röthlich durch etwas ausgeschiedenes Jod. In Alkohol und Aether leicht löslich, löst er sich so zu sagen nicht im Wasser, dem er jedoch den angenehmen Geruch mittheilt. Wie schon bei der Darstellung angegeben, verflüchtigt er sich leicht mit Alkohol und Wasserdämpfen, obschon sein Siedepunkt viel höher liegt. In einer zugeschmolzenen Glasröhre längere Zeit mit Ammoniak oder Kali in der Siedehitze digerirt, zersetzt sich die Verbindung leicht in Jodammonium beziehungsweise Jodkalium und ameisensaures Salz. Auch wird sie durch metallisches Quecksilber bei Gegenwart von Luft und Licht leicht zersetzt. Salpetersaures Silberoxyd fällt aus der alkoholischen Lösung beim Erwärmen sogleich gelbes Jodsilber, während sich bei fortgesetztem Sieden metallisches Silber beimengt.

In Betreff der Constitution dieses Körpers kann man annehmen, daß sie der des Jodoforms entspricht, in der Art nämlich, daß ein Aequivalent Jod durch ein Aequivalent Sauerstoff vertreten wäre. Schreibt man daher die Formel des Jodoforms $(C_2H)J_3$, so wird der neue Körper ein Oxyjodid $(C_2H)O\left. \begin{matrix} J_2 \\ \end{matrix} \right\}$. Man könnte denselben jedoch auch als ein Oxyd des Radicals Bijodmethyl $C_2H\left. \begin{matrix} \\ J_2 \end{matrix} \right\}$ ansehen, ähnlich wie das von Regnault aus dem Methyloxyd durch die Einwirkung des Chlors erhaltene Product als Bichlormethyloxyd angesehen wird.

Der Körper gehört zu den seltenen organischen Stoffen, welche in vier Volumen Dampf nur ein Aequivalent Sauerstoff enthalten; nach Gerhard's Atomgewichten geschrieben würde ein Aequivalent desselben 8 Volume Dampf liefern.

Ueber die Milchsäure und einige ihrer Salze;
von *Denselben*.

Seit ihrer ersten Entdeckung ist die Milchsäure, vermöge der wichtigen Rolle, die sie in der organischen Chemie spielt, Gegenstand mannigfacher Untersuchungen gewesen, die, anstatt den Gegenstand zu erschöpfen, durch die vielen interessanten Resultate der weiteren Forschung ein immer größeres Feld zur Ausbeute überwiesen.

Zwischen der Milchsäure und der Salicylsäure lassen sich einige Beziehungen nicht verkennen. Schreibt man die Formeln beider Säuren auf eine gleiche Anzahl von Sauerstoffatomen, so hat man als entsprechende Verbindungen :

	Salicylsäure-Anhydrid	Salicylid
Salicylsäure	(Gerhardt)*)	(Gerhardt u. Socoloff)†)
$C_{14}H_8O_6$	$C_{14}H_8O_5$	$C_{14}H_4O_4$
Milchsäure	Milchsäure-Anhydrid	Lactid
$C_6H_8O_6$	$C_6H_8O_5$	$C_6H_4O_4$

Nachdem nun Piria ††) nachgewiesen hat, daß in der Salicylsäure zwei Aequivalente Wasserstoff durch Metalle vertretbar sind, entstand die Frage : ob nicht auch in der Milchsäure, wenn man ihre Formel $C_6H_8O_6$ schreibt, zwei Aequivalente durch Metalle vertretbaren Wasserstoffs enthalten seien. Da das Molecul der gewöhnlichen Milchsäure indessen ohne Zweifel durch $C_{12}H_{12}O_{12}$ ausgedrückt werden muß, so war es also fraglich, ob Salze dieser Säure darstellbar seien, welche vier Aequivalente Metalle an der

*) Diese Annalen LXXXVII, 158.

†) Dasselbst LXXXVII, 159.

††) Dasselbst LXIII, 83.

Stelle von vier Äquivalenten Wasserstoff enthalten, oder kurz, ob die Milchsäure sich als vierbasische Säure betrachten lasse.

Die älteren Analysen verschiedener milchsaurer Salze von Engelhardt und Maddrell*) lassen diese Frage unentschieden; zwar analysirten sie einige sogenannte basische Salze, wie das Kupferoxyd-, Zinnoxidul-, Quecksilberoxydsalz, worin auf 12 Äquivalente Kohlenstoff 4 Äquivalente Metall enthalten sind, aber sie untersuchten nicht genauer, ob eine gleiche Anzahl von Wasserstoffatomen ausgetreten sei, und nahmen bei der Berechnung der Formel an, daß nur zwei Äquivalente Wasser durch eine äquivalente Menge von Metalloxyd vertreten worden sei. Ich habe daher diese sogenannten basischen Salze zuerst darzustellen gesucht.

Die zu allen Versuchen angewandte Milchsäure wurde nach Bensch's Vorschrift gewonnen, und aus der mit Aether gereinigten Säure immer zuerst das Zinksalz dargestellt und solches mehrere Male umkrystallisirt. Die Verbrennungen wurden mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrom ausgeführt.

Das erste Salz, welches der Untersuchung unterworfen wurde, war das Zinnoxidulsalz, dessen Darstellung nach Engelhardt und Maddrell durch Vermischen einer Lösung von Zinnchlorür mit milchsaurem Natron leicht zu bewerkstelligen ist. Das Salz verlor bei 100° kein Wasser.

0,5382 Grm. Substanz gaben 0,3920 Grm. SnO_2 .

I. 0,6987 Grm. Substanz gaben 0,4320 Grm. CO_2 und 0,1228 Grm. HO.

II. 0,7360 Grm. Substanz gaben 0,4570 Grm. CO_2 und 0,1269 Grm. HO.

*) Diese Annalen LXIII, 83.

	Berechnet auf		Gefunden		Berechnet auf		Gefunden von	
	$C_{12}H_8Sn_4O_{12}$		I.	II.	$C_{12}H_{10}Sn_4O_{14}$		Engelhardt u. Madd.	
C_{12}	17,48	16,86	16,95		16,74		17,06	
H_8	1,94	1,95	1,91		2,33		1,96	
O_8	15,54	16,14	—		18,60		17,64	
4 SnO	65,04	65,05	—		62,33		63,34	
	100,00	100,00			100,00		100,00.	

Die Formel $C_{12}H_{10}O_{10} + 4 SnO$, welche Engelhardt und Maddrell annehmen, ist wegen des bedeutend zu hohen Wasserstoffgehalts und des zu niedrigen Zinngehalts, welche sie verlangt, jedenfalls zu verwerfen, und es scheint mir durch meine Analyse bewiesen, dass *in diesem Zinnsalz der Milchsäure vier Äquivalente Wasserstoff durch vier Äquivalente Zinn vertreten sind*. Dass das Salz wirklich ein Zinn-oxydulsalz ist und *kein Zinnoxid* enthält, habe ich durch specielle Versuche nachgewiesen.

Auf die von Engelhardt und Maddrell vorgeschriebene Weise gelang es mir nicht, ein vierbasisches Kupferoxydsalz in reinem Zustande zu erhalten. Beim Sättigen von Milchsäure mit kohlensaurem Kupferoxyd erhielt ich wohl zwei anscheinend verschiedene Salze, die ich durch Schlämmen trennte, wie angegeben war, aber die Analysen zeigten stets, dass es Gemische von zwei- und vierbasischen Salzen waren. Oft aber entstand vorzugsweise nur das zweibasische Salz in schönen blauen Krystallen. Auch durch Eintragen von gefälltem Kupferoxyd in die Milchsäurelösung konnte kein besseres Resultat erlangt werden. Der höchste Gehalt an Kupferoxyd, den meine Salze enthielten, betrug 45 pC., während das zweibasische 33 pC., das vierbasische dagegen 50 pC. enthalten muss. Die Analysen von Engelhardt und Maddrell vergleichen sich in folgender Weise mit der berechneten Zusammensetzung :

	Berechnet auf $C_{12}H_{10}Cu_2O_{12}$	Gefunden von Engelhardt u. Maddrell	Berechnet auf $C_{12}H_{10}Cu_2O_{12}$
C_{12}	23,68	22,44	22,36
H_{10}	2,64	2,96	3,11
4 CuO	52,63	49,89	49,69
O_8	21,05	24,71	24,84
	100,00	100,00	100,00.

Der hierbei zu gering gefundene Wasserstoff- und zu hoch gefundene Kohlenstoffgehalt liefs mich vermuthen, dafs auch in diesem Salz nicht 10 Aequivalente Wasserstoff enthalten sein möchten.

Ich versuchte nun das vierbasische Quecksilberoxydsalz darzustellen, und sättigte zu dem Ende nach der Vorschrift von Engelhardt und Maddrell verdünnte kochende Milchsäure mit Quecksilberoxyd. Hierbei konnte man eine starke Gasentwicklung und einen deutlichen Aldehydgeruch wahrnehmen, während später nach dem Eindampfen ein Salz herauskrystallisirte, das sich jedoch nicht als Oxyd, sondern als Oxydulsalz erwies, da mit Salzsäure der ganze Quecksilbergehalt als Calomel ausgefällt wurde. Die Eigenschaften dieses Salzes stimmten nicht mit denen des Engelhardt'schen Oxydulsalzes überein, insofern die Krystalle nicht gefärbt, sondern weifs, von kochendem Wasser nicht zersetzt wurden und auch bei 100° kein Wasser verloren. Dagegen sind sie mit dem von Engelhardt und Maddrell auf gleiche Weise dargestellten Salz, welches sie jedoch für ein Oxydsalz hielten, übereinstimmend. Bei der Analyse gaben 0,5876 Grm. Substanz 0,2678 Grm. CO_2 , 12,43 pC. Kohlenstoff entsprechend, und 0,0916 Grm. HO , 1,71 pC. Wasserstoff entsprechend. Nach der Formel $C_{12}H_{10}Hg_4O_{12}$ berechnet sich 12,08 pC. Kohlenstoff und 1,68 pC. Wasserstoff. Es ist also ein zweibasisches Quecksilberoxydulsalz. Unter Umständen schied sich beim Eindampfen des oben er-

wähnten Salzes ein sehr basisches Oxydsalz aus, dessen Analyse jedoch zu keiner annehmbaren Formel führte. Durch Vermischen einer Lösung von Quecksilberchlorid mit gewöhnlichem milchsaurem Natron suchte ich auf andere Weise ein Oxydsalz darzustellen, und erhielt ein sehr schön rothes, krystallinisches Pulver. Bei der Analyse stellte sich jedoch heraus, daß der Körper weder Kohlenstoff noch Wasserstoff enthielt und reines Quecksilberoxyd war.

Von weiterem Interesse schien mir noch das einbasische Wismuthsalz zu sein, dem von Engelhardt die Formel $C_{12}H_{10}O_{10}$, BiO_3 gegeben war. Da ich durch Vermischen von salpetersaurem Wismuth mit milchsaurem Natron ein reines Salz nicht bekommen konnte, ging ich zu der einfacheren Methode über und sättigte Milchsäure mit Wismuthoxydhydrat. Beim Zusatz von viel Wismuthoxyd schied sich ein basisches Salz aus, das mit dem Ueberschuß des zugesetzten Wismuthoxyds vermischt zur Analyse untauglich war. Die von diesem Niederschlage abfiltrirte Lösung jedoch gab beim Verdunsten sandkörnigerartige Krystalle, die bei 100° kein Wasser entliessen und analysirt folgendes Resultat gaben.

I. 0,3144 Grm. Substanz gaben 0,0627 Grm. HO, 0,2064 Grm. CO_2 und 0,1865 Grm. BiO_3 .

II. 0,4975 Grm. Substanz gaben 0,0986 Grm. HO und 0,3215 Grm. CO_2 .

	Berechnet auf $BiO_3, C_{12}H_{10}O_8$	Gefunden		Berechnet auf $BiO_3, C_{12}H_{10}O_{10}$	Gefunden von Engelh. u. Madd.
		I.	II.		
C_{12}	18,71	17,62	17,90	18,28	19,33
H_8	2,32	2,20	2,21	2,54	2,55
BiO_3	60,26	59,32	—	58,88	59,15
O_8	18,71	20,56	—	20,30	18,97
	100,00	100,00		100,00	100,00.

Auch hier sprechen die Resultate der Analyse zu Gunsten der Formel $\text{BiO}_3, \text{C}_{12}\text{H}_9\text{O}_9$, insbesondere die Wasserstoffbestimmung, die bei Analysen im Sauerstoffstrom immer sehr genau wird.

Im Allgemeinen sind die milchsauren Salze mit vier Aequivalenten Basis, weil sie in der Regel schlecht krystallisiren, nicht leicht so rein zu bekommen, dafs die quantitative Analyse hinreichend ist, zu beweisen, dafs in ihnen vier Aequivalente Wasserstoff durch Basis ersetzt seien. Nur beim Zinnsalze ist die Analyse der Art, dafs eine solche Annahme nothwendig wird, und obgleich hierdurch allein bewiesen ist, dafs in der Milchsäure vier Aequivalente Wasserstoff durch Metalle vertreten werden können, so läugne ich nicht, dafs die Darstellung anderweitiger vierbasischer Salze in reinem Zustande sehr wünschenswerth wäre, um die Frage mit Sicherheit zu entscheiden.

Die Einwirkung des Phosphorchlorids (PCl_5) auf Milchsäure (die durch längeres Erhitzen auf 130° größtentheils in Anhydrid verwandelt war) ergab keine einfachen Resultate. Schon in der Kälte fand eine lebhaftere Einwirkung statt, wobei sich ein farbloses Gas entwickelte, ohne dafs eine Flüssigkeit überdestillirte. Das Gas konnte durch Abkühlen auf -16° nicht verdichtet werden; es enthielt Salzsäuregas beigemengt, welches durch Wasser entzogen wurde, worauf ein nach Methylchlorür riechendes Gas hinterblieb, das beim Anzünden mit grün gesäumter Flamme verbrannte. Es ist wohl nicht zu bezweifeln, dafs das Gas Methylchlorür war. Beim Erhitzen schwärzte sich der Inhalt der Retorte, es entwickelte sich viel Salzsäuregas und ein mit bläulicher Flamme verbrennendes Gas (Kohlenoxydgas). Der nicht zu stark erhitzte Rückstand löste sich in Aether, ohne dafs die Flüssigkeit etwas Krystallinisches ausschied; bei der Behandlung

mit Wasser blieb Milchsäure-Anhydrid zurück, während die Lösung Phosphorsäure enthielt.

Ich versuchte ferner, ob das Lactamid etwa, ähnlich wie das sogenannte Salicylamid (Salicylaminsäure), den Character einer Säure besitzt. Das Lactamid wurde durch Zersetzung des Milchsäureäthers mit Ammoniak dargestellt. Der Aether war aus ätherschwefelsaurem Kali und milchsaurem Kali-Kalk erhalten worden. In den Aether leitete ich trockenes Ammoniakgas ein und stellte die Lösung zum Krystallisiren hin. Es dauert in der Regel sehr lange, bis sich ein Krystall gebildet, und meist erstarrt die ganze Masse auf einmal, was durch Einlegen eines Krystalles von Lactamid schnell herbeigeführt werden kann.

Einmal krystallisirt ist die Verbindung sehr beständig und wird von der Feuchtigkeit der Luft nicht zersetzt. Ebenso ist sie ohne Zersetzung leicht löslich in Wasser und Alkohol. Die ausgeführte Analyse gab folgende Zahlen :

0,2720 Grm. Substanz gaben 0,4142 Grm. CO₂ und 0,1945 Grm. HO.

	Berechnet auf	Gefunden
	$C_{12}H_{10}O_2 \cdot N_2$	
	$\left. \begin{matrix} C_{12} \\ H_{10} \end{matrix} \right\} N_2$	
C ₁₂	40,45	41,52
H ₁₄	7,87	7,94.

Die Versuche, Verbindungen mit Basen darzustellen, gaben kein Resultat; es löste sich kein unlösliches Oxyd in wässriger Lactamidlösung.

Es ist bekannt, dafs bei der Milchsäuregährung aus dem Zucker neben Milchsäure noch andere Producte entstehen, worunter Mannit und Gummi unter gewissen Verhältnissen besonders reichlich auftreten. Das von Kirchhoff bei der Milchsäuregährung nachgewiesene Gummi habe ich in folgender Weise rein dargestellt. Nachdem die wässrige Lösung des Milchsäuretopfes von dem Rückstande abcolirt war

und der Kalk mit Schwefelsäure ausgefällt worden, wurde die abfiltrirte Lösung mit Alkohol versetzt, und aus dem sich bildenden Niederschlag das Gummi erhalten. Das durch mehrmaliges Auflösen in mit Salzsäure angesäuertem Wasser und wiederholtes Fällen mit Alkohol gereinigte Gummi gab, nach dem Trocknen bei 130°, bei der Analyse folgende Resultate :

0,3860 Grm. Substanz gaben 0,2174 Grm. HO und 0,6170 Grm. CO₂.

	Berechnet	Gefunden
C ₁₂	44,44	43,61
H ₁₀	6,17	6,25
O ₁₀	49,39	50,14
	<hr/>	<hr/>
	100,00	100,00.

Die bei der Gährung entstandene Gummiart ist weder mit Dextrin noch mit Arabin identisch. Sie reducirt in alkalischer Lösung das Kupferoxyd nicht, sondern es entsteht ein hellblauer Niederschlag, der beim Kochen seine Farbe nicht verändert; in dieser Beziehung gleicht sie dem Arabin. Die wässrige Lösung dagegen dreht die Polarisationsebene nach Rechts, wie das Dextrin. Bei der Behandlung mit Salpetersäure entsteht keine Schleimsäure.

**Notiz über die Einwirkung von Alkalien auf
Schwefelcyanäthyl;
von Denselben.**

Bei der Zersetzung des Schwefelcyanallyls mit Barythydrat oder Bleioxyd tritt bekanntlich sämmtlicher Schwefel

in der Form von Schwefelwasserstoff aus, indem gleichzeitig Kohlensäure und ein Harnstoff entsteht (Diallylharnstoff). Es ist nun durch Löwig's Versuche bekannt, daß das Schwefelcyanäthyl eine andere Zersetzung erleidet, doch schien der Gegenstand nicht befriedigend aufgeklärt, weshalb ich einige Versuche anstellte.

Schwefelcyanäthyl wurde mit der wässerigen Lösung von Kali oder Baryt in Glasröhren eingeschmolzen und mehrere Tage einer Temperatur von 100° ausgesetzt. Wie beim Beginn der Operation war auch die Flüssigkeit gegen Ende derselben in zwei Schichten getheilt; der ölige Körper war von der Oberfläche der Flüssigkeit nicht verschwunden. Letzterer wurde mit Chlorcalcium entwässert und rectificirt, sein Siedepunkt lag weit über 100°, so daß Mercaptan nicht darin enthalten sein konnte; die kleine Quantität gestattete keine fractionirte Destillation. Die Analyse ergab folgende Resultate :

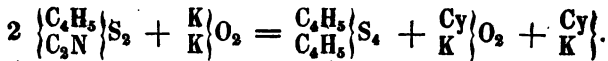
0,3436 Grm. Substanz gaben 0,4587 Grm. CO₂.

0,2793 Grm. Substanz gaben 0,2021 Grm. HO.

0,2403 Grm. Substanz gaben mit Quecksilberoxyd und kohlensaurem Natron verbrannt 0,9476 Grm. BaO, SO₃.

	Berechnet	Gefunden	Berechnet als C ₂ NS ₂ , C ₂ H ₂
C ₄	39,3	36,4	41,4
H ₂	8,2	8,0	5,7
S ₂	52,4	54,1	36,8
	<hr/> 100,0	<hr/> 98,5.	

Die Eigenschaften und die Zusammensetzung weisen auf Zweifach-Schwefeläthyl hin. Die wässerige Flüssigkeit enthielt viel Cyankalium und auch cyansaures Kali, aber weder Schwefelkalium noch Schwefelcyankalium. Die Zersetzung war auf sehr einfache Weise vor sich gegangen, indem das Cyan austrat und mit dem Kali cyansaures Kali und Cyankalium bildete.



Nach den Angaben Löwig's *) entsteht Zweifach-Schwefeläthyl, Ammoniak und kohlensaures Kali. Da sich die Bildung dieser Producte nicht durch eine Gleichung erklären liefs, so hatte Gmelin die Vermuthung ausgesprochen, dafs Mercaptan hierbei entstehen möchte. Das gleichzeitige Auftreten von *Cyankalium* und cyansaurem Kali, welch' letzteres wieder kohlensaures Kali und Ammoniak liefern kann, erklärt nun die sehr eigenthümliche Zersetzung vollkommen.

Notiz über die Darstellung des Tetraäthylharnstoffs; von *Demselben*.

Nach der Angabe Hofmann's **) entsteht bei der Einwirkung der Cyansäure auf Teträthylammoniumoxyd ein krystallinischer Körper, von dem er vermuthet, dafs es Tetraäthylharnstoff sei, ohne dafs er ihn näher untersucht hätte. Da bis jetzt nur Harnstoffe genauer bekannt sind, welche *höchstens* 2 Aeq. Alkoholradical enthalten, so versuchte ich, ob Basen mit 4 Aeq. Alkoholradical in ähnlicher Weise wie Amidbasen in Harnstoffe übergeführt werden können, und wandte hierzu das Teträthylammoniumoxyd an. Das Tetraäthylammoniumoxyd wurde einfach durch Erhitzen von Jodäthyl mit concentrirter Ammoniaklösung in zugeschmolzenen Glasröhren bereitet. Der Inhalt der Röhren wurde in eine

*) Gmelin's Handbuch IV, 775.

**) Diese Annalen LXXVIII, 274.

Retorte gegeben, und nachdem die flüchtigen Basen durch Erhitzen ausgetrieben, eine alkoholische Jodlösung zugesetzt und die schönen, von Weltzien entdeckten Krystalle des Tetraäthylammoniumpentajodids gesammelt. Dieselben wurden mit wässriger schwefliger Säure zersetzt, die entstandene Jodwasserstoffsäure theils durch Eindampfen entfernt, hierauf mit Silberoxyd ausgefällt und nach Entfernung des gelösten Silbers die freie Schwefelsäure mit Baryhydrat niedergeschlagen. Die neutral reagirende Lösung von schwefelsaurem Tetraäthylammoniumoxyd wurde mit cyansaurem Kali versetzt, eingedampft und der Rückstand mit Alkohol behandelt, wobei das schwefelsaure Kali zurückblieb. Das Filtrat reagirte alkalisch, und gab, unter dem Exsiccator verdunstet, Krystalle, die bei Zusatz von Salpetersäure stark brausten, während ein salpetersaures Salz in hübschen Krystallen sich abschied. Das Aufbrausen auf Zusatz von Säuren zeigte schon, dafs kein Harnstoff, sondern ein kohlen-saures Salz entstanden war. Die nachstehende Analyse des Platinsalzes, das beim Zusatz von Salzsäure und Chlorplatin sich ausschied, zeigt, dafs sich kohlen-saures Tetraäthylammoniumoxyd gebildet hatte.

0,4036 Grm. Substanz gaben 0,4072 Grm. CO_2 , 0,2100 Grm. HO und 0,1195 Pt.

Berechnet als		
Chlorplatin-Tetraäthylammonium		Gefunden
C_{16}	28,6	27,5
H_{20}	5,9	5,8
Pt	29,4	29,6.

Die Cyansäure war also mit den Elementen des Wassers in Kohlensäure und Ammoniak zerfallen. Obgleich der Versuch die Frage, ob Harnstoffe mit vier Aequivalenten Alkoholradicalen existiren können, nicht entscheidet, zeigt er

wenigstens, daß das cyansaure Salz der Ammoniumbasen sich von den cyansauren Salzen der Ammoniakbasen verschieden verhält.

Ueber die Nelkensäure und das Camphen des
Nelkenöls;
von *Demselben*.

Die chemische Zusammensetzung und Constitution der Nelkensäure ist schon mehrfach Gegenstand der Untersuchung von verschiedenen Chemikern gewesen. Dumas, Ettling und Böckmann haben Analysen der Säure veröffentlicht und verschiedene Formeln dafür aufgestellt. Liebig leitete aus dem Barytsalz der Säure die Formel $C_{20}H_{12}O_4$ ab, welche neuerdings auch Gerhardt angenommen hat und durch Analysen von Calvi *) bestätigt worden ist. Auch meine Arbeit hatte zum Zweck, diese Formel zu prüfen, und insbesondere auch aus den Salzen das Aequivalentgewicht der Nelkensäure abzuleiten.

Die Darstellung der reinen Nelkensäure geschieht leicht, durch Zersetzen des Nelkenöls mit Kali, wobei durch die Ausscheidung von nelkensaurem Kali die Mischung erstarrt. Das Oel kann man nun entweder durch Erhitzen von dem Salze trennen, oder durch Zusatz von Alkohol und mehrmaligem Pressen. Die zu meinen Versuchen angewandte Nelkensäure wurde gewöhnlich auf letzterem Wege gewonnen, weil bei ersterer Operation sich die Nelkensäure theil-

*) Diese Annalen XCIX, 242.

weise zersetzt. Das Kalisalz wurde mit Schwefelsäure zersetzt, und die rectificirte und über Chlorcalcium getrocknete Säure, deren Siedepunkt bei 248° lag, der Analyse unterworfen.

I. 0,5047 Grm. Substanz gaben 0,3314 Grm. HO und 1,3446 Grm. CO_2 .

II. 0,3228 Grm. Substanz gaben 0,2140 Grm. HO und 0,8590 Grm. CO_2 .

	Berechnet	Gefunden	
	$\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{O}_4$	I.	II.
C_{20}	73,17	72,65	72,57
H_{12}	7,31	7,29	7,36
O_4	19,52	20,06	20,07
	100,00	100,00	100,00.

Die Analysen stimmen am besten mit der Formel $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{O}_4$ überein.

Aus der reinen Nelkensäure stellte ich nun das *Kalisalz* durch Zusatz von Kali, Vermischen mit Alkohol und mehrmaligem Pressen dar. Das Salz fängt beim Erhitzen auf 100° sich zu zersetzen an, ohne doch bemerklich sein Gewicht zu ändern. Die Substanz wurde nur zur Kalibestimmung benutzt und über Schwefelsäure getrocknet.

0,5952 Grm. Substanz gaben 0,1345 Grm. schwefelsaures Kali = 12,22 pC. Kali. Dieser Kaligehalt entspricht nahezu der Formel $\text{C}_{40}\text{H}_{24}\text{O}_7$, $\text{KO} + 2 \text{aq.}$, welche 12,2 pC. Kali erfordert.

Das *Barytsalz* erhielt ich durch Mischen einer alkoholischen Lösung der Säure mit klarem, ziemlich verdünntem Barytwasser, wo das Salz in hübschen weissen Krystallblättchen niederfiel und auf dem Filter gesammelt und ausgewaschen wurde. An der Luft nahm dieses Salz ebenso wie das vorhergehende eine braune Farbe an, die wohl von theilweiser

Zersetzung an der Oberfläche herrührte. Das über Schwefelsäure getrocknete Salz wurde analysirt.

I. 0,5198 Grm. Substanz gaben 0,9640 Grm. CO_2 und 0,2392 Grm. HO .

II. 0,2683 Grm. Substanz mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt gaben 0,5085 Grm. CO_2 und 0,1130 HO .

0,4948 Grm. Substanz gaben 0,2024 Grm. kohlen-sauren Baryt.

	Berechnet	Gefunden	
	$\text{C}_{20}\text{H}_{11}\text{O}_4, \text{BaO}$	I.	II.
C_{20}	51,81	50,55	51,68
H_{11}	4,75	5,11	4,68
O_4	10,36	12,58	—
BaO	33,07	31,76	—
	100,00	100,00.	

Das durch Einleiten von trockenem Ammoniak in Nelkenöl dargestellte *Ammoniaksalz* der Säure wurde durch Behandlung mit Aether vom Kohlenwasserstoff befreit, und blieb in schönen krystallinischen Blättern zurück, die jedoch schon wenig über 0° schmolzen und Ammoniak verloren, weshalb ich sie nicht analysirte.

Weder durch die Einwirkung von Salpetersäure (wobei neben Oxalsäure ein braunes Harz entstand) noch durch Phosphorchlorid (wobei ein wie Chlormethyl mit grüner Flamme verbrennendes Gas sich entwickelte) konnte ich bestimmt characterisirte Producte gewinnen. Aus meinen Versuchen kann ich daher nur die Formel $\text{C}_{20}\text{H}_{11}\text{O}_4$ für das Aequivalent der Nelkensäure bestätigen, doch bleibt es zweifelhaft, ob nicht das Molecül $\text{C}_{40}\text{H}_{22}\text{O}_8$ zu setzen sei.

Ich stellte mir jetzt noch den Kohlenwasserstoff aus dem Nelkenöl rein dar. Das mit überschüssigem Kali destillirte Nelkenöl wurde nochmals mit wässrigem Kali geschüttelt und das aufschwimmende Oel mit Wasser gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet. Der Siedepunkt dieses Oeles,

das nicht mehr den Geruch des Nelkenöls hat, sondern dem des Terpentinsöls gleicht, wurde zu 255° bestimmt. Es kocht also bei weit höherer Temperatur, als das Terpentinsöl.

0,3174 Grm. Substanz gaben 1,0170 Grm. CO₂ und 0,3400 Grm. HO.

	Berechnet	Gefunden
C ₂₀	88,24	87,38
H ₁₆	11,76	11,90.

Am Schlusse dieser Arbeiten, welche ich im Laboratorium zu Christiania ausgeführt habe, fühle ich mich gedrungen, Herrn Prof. Strecker, Director desselben, meinen innigsten Dank auszusprechen für die Freundlichkeit, mit der er mich in sein Laboratorium aufgenommen, und für die bereitwillige Unterstützung, die er mir nach allen Seiten hin zu jeder Zeit hat angedeihen lassen.

Die gesetzmässigen Beziehungen zwischen der Dichtigkeit, der specifischen Wärme und der Zusammensetzung der Gase;

von C. Boedeker.

Von einer Abhandlung, welche am 6. Juli der Göttinger Gesellschaft der Wissenschaften vorgelegt wurde und die seitdem auch ausführlicher publicirt vorliegt *), geben die Berichte der genannten Gesellschaft **) folgende Mittheilung des Inhalts.

*) Unter obigem Titel; Göttingen 1857.

**) Nachrichten von der Universität und der K. Gesellsch. d. Wissensch. zu Göttingen, 1857, Nr. 11.

Der erste Theil : „über eine zweckmäßige Aenderung des gebräuchlichen Ausdrucks für das specifische Gewicht der Gase“, beschäftigt sich mit dem Verhältnisse zwischen der Dichtigkeit und dem Aequivalentgewichte der Gase.

Der zweite Theil : „Entwicklung der gesetzmäßigen Beziehungen zwischen der specifischen Wärme, der Dichtigkeit und der Zusammensetzung der Gase“, faßt speciell die spec. Wärme in ihren Beziehungen zur Zusammensetzung der Gase ins Auge, um schliesslich zur Feststellung der gesetzmäßigen Abhängigkeit der spec. Wärme von Qualität und Quantität der Bestandtheile zu gelangen, so dafs man aus der bekannten chemischen Zusammensetzung eines Gases a priori dessen relative Wärme (d. h. die spec. Wärme, bezogen auf gleiche Masse bei constantem Druck) berechnen kann; natürlich kann man dann, wenn auch die Dichtigkeit des Gases bekannt ist, die spec. Wärme des Gases (bezogen auf gleiche Gewichte bei constantem Druck) ebenfalls a priori berechnen.

Zu diesem Ziele gelangt der Verf. auf folgendem Wege : Zunächst ist statt des gebräuchlichen Ausdrucks für das spec. Gewicht ein neuer gewählt. So lange man die Dichtigkeit der Luft als Einheit zu Grunde legt, lassen die darauf bezogenen Ausdrücke der Dampfdichte unmittelbar durchaus nicht das Verhältnifs zwischen Dichtigkeit und Aequivalent erkennen.

Dieses tritt aber unmittelbar hervor, wenn wir beide Zahlen, sowohl die der Aequivalente, wie die der Dichtigkeit, auf eine und dieselbe Einheit beziehen. Für diese Einheit bietet sich unstreitig am einfachsten der Wasserstoff dar. Statt nun aber im Allgemeinen an die Stelle der bisherigen Einheit, der Luft, jetzt wieder nur im Allgemeinen den Wasserstoff zu setzen, so dafs irgend ein beliebiges Mafs Wasserstoff = 1 Gewichtstheil als Einheit angenommen würde, wird ein gewisses Mafs als Normalmafs festgestellt und das

Gewicht eines solchen constanten Gasvolumens in absolutem Gewicht ausgedrückt.

Dieses Normalmafs soll bei 0° C. und 76 CM. Barometerhöhe von Wasserstoffgas 1 Decigramm, von Stickstoffgas 14 Decigramm, von Sauerstoffgas 16 Decigramm fassen. Je nachdem man nun von dem spec. Gewicht des einen oder des anderen Gases ausgeht, findet man das geforderte Normalmafs nicht ganz unerheblich verschieden; bei den beiden ersten Gasen zeigen die unter sich wesentlich abweichenden Angaben verschiedener Beobachter, wie grofse Schwierigkeiten die genaue Bestimmung der Dichtigkeit von reinem Wasserstoff- und Stickstoffgas auch den geschicktesten Händen darbietet. Dagegen haben beim Sauerstoffgas die Bestimmungen von Regnault, Saussure, Dumas und Boussingault Werthe ergeben, die mit der Mittelzahl 1,105643 (Luft = 1) fast genau zusammenfallen. Aus diesem Grunde geht der Verf. von dieser Zahl aus. Um zu berechnen, welchen Raum 16 Decigrm. von dieser Dichte füllen, wird Regnault's Angabe zu Grunde gelegt, dafs 1000 Cubikcentimeter Luft 12,932 Decigrm. wiegen. Durch die Proportion

$$1) \quad 12,932 : 1000 : 1 : x; \quad x = 77,3283,$$

findet sich, dafs 1 Decigrm. Luft 77,3283 CC. füllt. Da ferner 1,105643 Decigrm. Sauerstoffgas denselben Raum einnimmt, wie 1 Decigrm. Luft, so finden wir aus

$$2) \quad 1,105643 : 77,3283 : : 16 : y; \quad y = 1119,05,$$

dafs 16 Decigrm. Sauerstoffgas 1119,05 CC. füllen. Dieses Mafs wird als Normalmafs mit m bezeichnet. Natürlich schliesst dies Zeichen, $1 m$, in concreten Fällen, sobald es vor einem einfachen oder zusammengesetzten Stoffe steht, in seine Bedeutung ein, dafs damit nicht blofs ein bestimmtes Mafs, sondern auch eine durch den bestimmten Fall bestimmte Gewichtsmenge eines Stoffes gegeben ist.

Wird das Gewicht von 1 m eines Gases in Decigrammen ausgedrückt, so findet sich eine Zahl, die (kleine Abweichungen innerhalb der Fehlergrenzen bei Seite gelassen) mit dem Aequivalentgewichte entweder zusammenfällt, oder als das Product der Aequivalentzahl mit einem höchst einfachen Factor sich *unmittelbar* darstellt. Um aus dem gebräuchlichen, auf Luft als Einheit sich beziehenden Ausdrucke für das spec. Gewicht der Gase das Gewicht von m, also von 1119,05 CC. eines Gases zu finden, dient — wenn δ das auf Luft = 1 bezogene spec. Gewicht und m das Gewicht von 1 Normalmafs in Decigrammen ausdrückt — die dritte Proportion :

$$3) \quad 77,3283 : 1119,05 :: \delta : m;$$

$$m = \frac{1119,05}{77,3282} \delta;$$

$$m = N (\log \delta + \log 1.1605112).$$

Auf diesem Wege ist für mehr als 150 Gase der Werth von m in mehreren Tabellen entwickelt, die den Vortheil dieses Ausdruckes, m, für die Dampfdichte statt des gebräuchlichen, δ , übersichtlich vor Augen führen. Von unorganischen Stoffen — einfachen, wie zusammengesetzten — sind alle bekanntgewordenen aufgenommen, von organischen zwar nicht alle, aber bei weitem die meisten der untersuchten; jedenfalls sind für alle typischen Gruppen einige Beispiele aufgeführt.

Das Verhältnifs der Dichtigkeit zu dem Aequivalentgewicht — das Atomvolum — drückte man bisher durch einen Bruch aus, dessen Zähler und Nenner eigentlich gar nicht unmittelbar zu einander in Verhältnifs gestellt werden sollten. Der Zähler, die Aequivalentzahl, gehört einer Zahlenreihe an, welche die Gewichtsverhältnisse ausdrückt, nach denen sich die Stoffe verbinden, entweder auf 1 Gewichtstheil Wasserstoff

oder auf 100 Gewichtstheile Sauerstoff als Einheit bezogen; der Nenner ist eine auf Luft als Einheit bezogene Zahl, welche die Gewichtsverhältnisse gleicher Masse angiebt. Als Ausdruck dieses gesuchten Verhältnisses zwischen zwei Zahlen, die nur ganz mittelbar in einem Causalnexus stehen, die auf ganz verschiedene Einheiten basirt sind, erhält man Quotienten, die sich wohl als Producte einer gemeinschaftlichen Grundzahl mit verschiedenen einfachen Factoren darstellen, aber diese Grundzahl ist nicht die Einheit, sondern eine überflüssig schwerfällige Zahl, behaftet mit einer langen Reihe von Decimalen.

Viel einfacher und bequemer wird die Behandlung dieses interessanten Gegenstandes, viel übersichtlicher der Ausdruck für das Atomvolum — also für das Verhältniß der Dichtigkeit zum Aequivalentgewicht, — wenn jene gemeinschaftliche Grundzahl die Einheit = 1 wird. Bezeichnet man mit m das Maßgewicht in Decigrammen, mit p das Aequivalentgewicht, so erhält man für den Wasserstoff (wo wir $p = 1$ und $m = 1$ setzen) $\frac{p}{m} = 1$; er tritt also für die Zahlenreihe dieses Ver-

hältnisses als Einheit auf; beim Sauerstoffgas ist $\frac{p}{m} = \frac{8}{16} = \frac{1}{2}$;

beim Schwefel $\frac{p}{m} = \frac{16}{96} = \frac{1}{6}$; beim Alkohol $\frac{p}{m} = \frac{46}{23}$

= 2; beim Phosphorchlorid $\frac{p}{m} = \frac{208,5}{52,125} = 4$.

Diese Quotienten für $\frac{p}{m}$, hier Aequivalentvolum genannt, benennen uns unmittelbar das Verhältniß zwischen Dichtigkeit und Aequivalent; sie sagen: um die durchs Aequivalentgewicht bezeichnete Anzahl von Decigrammen eines gasförmigen Stoffes repräsentirt zu haben, bedürfen wir von folgenden Gasen:

Wasserstoff : 1 Normalmafs ;

Sauerstoff : $\frac{1}{2}$ Normalmafs ; Alkohol : 2 Normalmafs ;

Schwefel : $\frac{1}{4}$ „ Phosphorchlorid : 4 „

Leop. Gmelin (Handb. d. Chem. 4. Aufl., Bd. I, S. 53) hat bereits einen ähnlichen, wenn auch umgekehrten Weg betreten, indem er auf eine sehr umständliche Weise zuerst durch Division des spec. Gewichts (Luft = 1) mit dem Atomgewicht seine *Atomzahl* D berechnet; durch Division dieser Atomzahl mit der Atomzahl des Wasserstoffs 0,0693 gelangt er zu seiner *reducirten* Atomzahl E, seine *reducirte* Atomzahl ist also das Umgekehrte von dem hier aufgestellten Aequivalentvolum $\frac{p}{m}$. Gmelin benennt danach die einfachen Gase 6, 2 und 1-atomige; bei zusammengesetzten Stoffen kämen ausserdem $\frac{3}{2}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{3}$ und $\frac{1}{4}$ atomige Gase vor. Gegen diese Behauptung ist speciell das Weitere des ersten Theils gerichtet, indem Verf. dagegen entwickelt, dass *die Gase der bis jetzt untersuchten zusammengesetzten Stoffe entweder dimetrisch oder tetrametrisch sind.*

Der Quotient $\frac{p}{m}$, das Aequivalentvolum ist zur Benennung und Classification der Gase gewählt; sie heissen hier, wo :

- 1) $\frac{p}{m} = 1$ ist : monometrische oder einmafsige Gase ;
- 2) „ „ $\frac{1}{2}$ „ : hemimetrische „ halbmafsige „
- 3) „ „ $\frac{1}{3}$ „ : hectometrische „ sechstelmafsige „
- 4) „ „ 2 „ : dimetrische „ zweimafsige „
- 5) „ „ 4 „ : tetrametrische „ viermafsige „
- 6) „ „ 6 „ : hexametrische „ sechsmarfsige „

Die drei ersten Fälle werden hier ausschliesslich für die Gase einfacher Stoffe reservirt; was den sechsten Fall betrifft, so müssen wir dem Gase des s. g. wasserfreien kohlsauren Ammoniaks von H. Rose eine besondere Classe bis auf wei-

teres einräumen; die fünfte Classe wird von den Ammoniumhaloïden und analogen Verbindungen gebildet, wozu der Verf. auch das Phosphorchlorid rechnet, indem er dasselbe als dem Ammonchlorür analog betrachtet, worin N durch P, und H_4 durch Cl_4 substituirt sind. Bisher sind als tetrametrisch nachgewiesen die Gase von :

- a) NH_4Cl ; NH_4Te ; NH_4S , HS; NH_4NC_2 ;
- b) PH_4Br ; PH_4J ;
- c) PCl_4 , Cl.

Nach Ausschluss dieser tetrametrischen Gase erklärt der Verf. die Gase aller andern bisher untersuchten zusammengesetzten Stoffe für dimetrisch. Freilich lässt sich dieser Satz aber nur dann in allgemeiner Gültigkeit nachweisen, wenn man die bei einer gewissen Anzahl von Stoffen vorgenommenen Aenderungen der Aequivalente und Formeln adoptirt.

Zuerst ist diese Gültigkeit bedingt durch Zulassung der bereits sehr vielseitig angenommenen verdoppelten Aequivalente und Formeln für :

1) Wasser, Schwefel-, Selen-, Tellurwasserstoff; H_2O_2 , H_2S_2 u. s. w. statt HO, HS u. s. w.

2) Kohlenoxyd und Chlorkohlenoxyd; C_2O_2 ; $C_2O_2Cl_2$ statt CO; COCl.

3) Die zweibasischen Säuren und deren flüchtige Verbindungen; z. B. C_2O_4 ; S_2O_4 ; $2C_4H_5O$, C_4O_6 u. s. w. statt CO_2 ; SO_2 ; C_4H_5O , C_2O_3 u. s. w.

4) Die Radicale, Oxyde, Sulfurete, Bisulfurete der s. g. Aethylreihen im weiteren Sinne des Wortes, z. B. C_8H_{10} = Aethyl; $C_{24}H_{10}$ = Phenyl; $C_{12}H_{10}$ = Allyl, $C_8H_{13}As_2$ = Kakodyl; statt C_4H_5 ; $C_{12}H_5$; C_6H_5 ; C_4H_6As u. s. w. (Diejenigen Radicale aber, die, wie Stibäthyl, zur Bildung ihres Chlorürs Cl_2 aufnehmen, behalten ihre bisherige Formel, sowohl für das isolirte Radical, wie auch für deren Oxyde und Sulfurete.)

Die Formel von den Chlorüren, Cyanüren, Rhodanüren, Acetaten u. s. w. der Aethylreihe und deren Homologen und Analogem wird von dieser Aenderung nicht betroffen; sie sind an sich schon dimetrisch in ihren Gasen.

5) Die Anhydride der organischen Säuren, z. B. $C_8H_4O_4$ statt $C_4H_2O_3$.

Bis dahin stimmt der Verf. mit vielen Vorgängern auf diesem Wege ganz überein; es bedarf keiner Wiederholung der bekannten dazu nöthigenden Gründe; die vom Verf. vorgebrachten neuen Gründe können erst im zweiten Theile bei der spec. Wärme zur Sprache kommen.

Außer diesen bisher genannten kommen hier aber noch folgende Stoffe in Betracht:

6) Stickoxydul und Cyangas. Ersteres kann der Verf. nicht eigentlich als eine Oxydationsstufe des Stickstoffs betrachten; bei keiner Oxydation von N, bei keiner Reduction von höheren Oxydationsstufen des Stickstoffs tritt NO auf! Der einzige Weg seiner Bildung ist der, daß dem Ammonitrat H_4O_4 entzogen wird; es ist das Nitryl der Salpetersäure = N_2O_2 .

Das isolirte Cyangas ist das Nitryl der zweibasischen Oxalsäure: $2 NH_4O, C_4O_6 - H_2O_8 = N_2C_4 = 1 Aeq. Cyan$. Diese Ansicht über die Formel des Cyans schließt keineswegs aus, daß in den Cyanüren NC_2 und nicht N_2C_4 enthalten ist: wir nehmen ja auch im isolirten Wasser, Aether, im Essigsäure-Anhydrid, die Gruppen H_2O_2 ; $C_8H_{10}O_2$; $C_8H_6O_6$ an; aber nichts destoweniger im Essigäther C_4H_5O , $C_4H_3O_3$, in dem Essigsäurehydrat $HO, C_4H_6O_3$, Gruppen von halb so großem Aequivalent.

Auch Cyanwasserstoff betrachtet der Verf. als ein Nitryl, nämlich das der einbasischen Ameisensäure: $NH_4O, C_2HO_2 - H_4O_4 = H, C_2N$; ihre Formel bleibt demnach ungeändert; dem entsprechend ist sie auch dimetrisch als H, C_2N betrachtet.

7) Schwefelchlorür und Schwefelchlorid erhalten, statt S_2Cl_2 ; SCl_2 , die Formeln S_4Cl_2 und S_3Cl_2 ; unstreitig sind die letzteren, wobei sich dann die Gase als dimetrische darstellen, mindestens eben so wohl berechtigt, als die ersteren.

8) Quecksilber-Chlorid; -Bromid; -Jodid erhalten die Formeln Hg_2Cl_2 ; Hg_2Br_2 ; Hg_2J_2 ; nur der scheinbaren Einfachheit zu lieb, aus keinem besseren Grunde, hat man bisher in den Verbindungen der Oxydulreihe zwar Hg_2 , in denen der Oxydreihe aber Hg angenommen; dann ist das Gas von Hg_2Cl_2 dimetrisch, das von $HgCl$ monometrisch. Giebt man dem Chlorid, consequent mit der Formel des Chlorürs, die Formel Hg_2Cl_2 , so sind beide dimetrisch. Allerdings fordert dieß dann auch Zulassung der Formeln Hg_2O_2 , Hg_2S_2 , Cu_2O_2 , Cu_2S_2 u. s. w., statt HgO , HgS , CuO , CuS u. s. w. Es wird dann zu zeigen versucht, daß man die scheinbar grössere Einfachheit der bisherigen Formeln wohl aufopfern darf gegen die Vortheile, die dadurch erlangt werden.

9) Titanchlorid und Zinnchlorid werden als Ti_2Cl_4 und Sn_2Cl_4 eingeführt; consequent dann für Titansäure und Zinnsäure Ti_2O_4 und Sn_2O_4 ; Zinnoxidul Sn_2O_2 ; Zinnchlorür Sn_2Cl_2 ; Zinnsulfuret Sn_2S_2 u. s. w. Die Verhältnisse der spec. Wärme beider Chloride fordern diese Formeln, wie später gezeigt wird.

10) Die flüchtigen Verbindungen des Siliciums: Kieschlorid, Kieselfluorid, Aethylsilicat, Amylsilicat. Nehmen wir als Aequivalent vom Silicium ($H = 1$) die Zahl 21,3 und demnach für die Kieselsäure die Formel SiO_3 an, so müßten die Gase der vier obigen Verbindungen eine ganz besondere Gruppe für sich bilden, nämlich eine Klasse von anderthalbmaßigen Gasen; man kennt kein anderes Gas, bei dem $\frac{p}{m} = \frac{1}{2}$ wäre!

Setzen wir $Si = 14,2$ und die Kieselsäure SiO_2 , so wären obige Gase monometrisch; nimmt man aber $Si = 7,1$ und

für die Kieselsäure die Formel SiO , so würden jene Gase hemimetrisch; nur einen zusammengesetzten Stoff — d. h. wenn wir der arsenigen Säure die Formel AsO_2 lassen — könnte man, der auch ein hemimetrisches Gas bildete; sonst keinen.

Giebt man der Kieselsäure die Formel Si_2O_4 , wobei $\text{Si} = 14,2$ gesetzt ist, so sind jene Gase sämtlich dimetrisch. Da nun die spec. Wärme des Kieselchlorids, ähnlich wie die des Titan- und Zinnchlorids, nur zu letzterer Formel Si_2Cl_4 paßt, so sieht sich der Verf. gezwungen, nur diese als die richtige anzusehen. Dann bleibt auch die Analogie zwischen Si_2Cl_4 , Ti_2Cl_4 , Sn_2Cl_4 , zwischen C_2O_4 , Si_2O_4 , Ti_2O_4 , Sn_2O_4 bestehen, der sich vielleicht eine neue Analogie zwischen C_2O_2 , Ti_2O_2 , Sn_2O_2 und dem noch zu erwartenden Si_2O_2 , zwischen Sn_2Cl_2 , Ti_2Cl_2 und den angekündigten Entdeckungen von einem Kieselchlorür, Kieseljodür Si_2Cl_2 ? Si_2J_2 ? anreihen dürfte.

Die Konsequenzen aus dieser Annahme der Formel Si_2O_4 für die Kieselsäure für die Formeln der Silicate sollen demnächst in einer besonderen Abhandlung folgen; hier mag nur erwähnt werden, daß der Verf. drei Hauptreihen von Salzen annimmt; 1) $\text{RO}, \text{Si}_2\text{O}_4$: einbasische Silicate; 2) $2\text{RO}, \text{Si}_2\text{O}_4$: zweibasische Silicate; 3) $4\text{RO}, \text{Si}_2\text{O}_4$: vierbasische Silicate; durch deren Verbindungen unter einander entstehen zahlreiche Zwischenstufen.

11) Arsenige Säure giebt, so lange wir ihre Formel AsO_2 schreiben, ein hemimetrisches Gas, wie kein anderer zusammengesetzter Körper, wenn wir nicht die eben besprochenen flüchtigen Kieselverbindungen entsprechend der Formel SiO für Kieselsäure ($\text{Si} = 7,1$) auffassen wollen. Der Verf. glaubt der arsenigen Säure die Formel As_2O_4 beilegen zu müssen, wonach dann auch ihr Gas dimetrisch wäre.

Wer diese Formeln adoptirt, findet außer den wenigen tetrametrischen Gasen alle bisher untersuchten zusammengesetzten Gase dimetrisch.

Nach dieser Zusammenstellung der Gase, der einfachen als $\frac{1}{2}$ -, $\frac{1}{3}$ - und 1-malsig, der zusammengesetzten als 2- und 4-malsig, stellt der Verf. die Frage: „wie haben wir uns die Elementargase in gasförmigen Verbindungen rücksichtlich ihrer Condensation vorzustellen?“ Es können hier nur die drei Sätze aufgeführt werden, die der Verf. bei dieser Gelegenheit aufstellt, um die bezüglichen Erscheinungen am einfachsten zu erklären:

Erstes Gesetz: Wenn ein Mafs von einem Gase sich mit einem Mafs eines andern verbindet, so erfolgt die Vereinigung ohne Verdichtung.

Zweites Gesetz: Wenn ein Mafs von einem Gase sich mit zwei Mafsen eines andern verbindet, so wird das eine Mafs des ersten nicht verdichtet, die zwei Mafse des letztern werden auf die Hälfte verdichtet.

Drittes Gesetz: Wenn vier Mafse Gas zur Verbindung zusammentreten, gleichviel ob ein Mafs des einen mit drei Mafsen des andern, oder zwei Mafse von jedem, so wird jedes in die Verbindung eintretende Mafs auf die Hälfte verdichtet.

Vier Tabellen liefern zahlreiche Beispiele für diese Sätze; auf diese Tabellen muß hier verwiesen werden.

Eine Zusammenstellung der sehr verschiedenen Dichtigkeit, die wir den Elementargasen in verschiedenen Verbindungen, ja oft in einer und derselben Verbindung beilegen müssen, schließt den ersten Theil.

Im zweiten Theile wird nun auch für die numerischen Ausdrücke der specifischen und der relativen Wärme dieselbe Einheit zu Grunde gelegt, wie für die Dichtigkeit und die Aequivalentgewichte. Um nicht Resultate, die von verschiedenen Beobachtern nach verschiedenen Methoden erhalten sind, zu vermischen, beschränkt sich der Verf. darauf, die von Regnault für die specifische und die relative Wärme experimentell gefundenen Werthe zu benutzen. Unter Anwendung

der folgenden vier Zeichen werden sich am einfachsten die Resultate kurz hervorheben lassen, zu denen der Verf. hier gelangt ist :

\mathfrak{Q} bedeutet die spec. Wärme, bezogen auf gleiche Gewichte bei constantem Druck; als Einheit liegt aber nicht die spec. Wärme von einem Gewichtstheil Wasser, sondern die von einem Gewichtstheil Wasserstoff = 1 gesetzt, zu Grunde.

\mathfrak{Q}' ist die relative Wärme; also die auf gleiche Masse bei constantem Druck bezogene spec. Wärme; als Einheit liegt die relative Wärme von 1 Mafswasserstoffgas = 1 gesetzt zu Grunde.

m bedeutet wie im ersten Theile die Zahl, welche in Decigramm das Gewicht von 1119,05 CC. des Gases angiebt.

s bezeichnet die Summe der thermischen Aequivalente einer Verbindung.

So viel bisher zu übersehen ist, zerfallen die Elemente, je nachdem sie zur relativen Wärme einer Verbindung beitragen, in drei Gruppen :

a) H = 1	C = 6	b) N = 14	c) Cl = 35,5
O = 8	Si = 14,2	P = 31	Br = 80
S = 16	Ti = 25		
	Sn = 58.		

Bei Annahme dieser Aequivalente zählt jedes Aequivalent der Elemente aus der ersten Gruppe für ein thermisches Aequivalent, jedes Aequivalent der zweiten Gruppe zählt für zwei thermische Aequivalente, jedes Aequivalent der dritten Gruppe zählt für 3 thermische Aequivalente. In Betreff der übrigen Elemente können wir nur nach der Analogie schliessen.

Nachdem nun die Resultate aus Regnault's schönen Experimentalbestimmungen vom Verfasser tabellarisch aus der gewöhnlichen Form, wo den Zahlen als Einheit die specifische und relative Wärme zu Grunde liegt, in die Form von \mathfrak{Q} und \mathfrak{Q}' gebracht sind, ergeben sich folgende Schlüsse :

1) Die auf gleiche Masse bezogene specifische oder die relative

Wärme der Gase, \mathcal{S}' , ist gleich der Summe der thermischen Aequivalente dieser Verbindungen dividirt durch vier; oder

$$\mathcal{S}' = \frac{s}{4}.$$

2) Die auf gleiche Gewichte bezogene spec. Wärme, als das Verhältniß der Dichtigkeit zur relativen Wärme, ist der durch Division der relativen Wärme \mathcal{S}' mit der Dichtigkeit (in der Form von m ausgedrückt) sich ergebende Quotient :

$$\mathcal{S} = \frac{\mathcal{S}'}{m}.$$

3) Da die relative Wärme der Gase dem Viertel ihrer thermischen Aequivalentsumme gleich ist, so kann die spec. Wärme auch durch Division der Aequivalentsumme mit dem Vierfachen des Maßgewichtes gefunden werden :

$$\mathcal{S} = \frac{s}{4m}.$$

4) Ist die relative Wärme eines Gases und zugleich seine procentische Zusammensetzung bekannt, das Aequivalent aber streitig, so ergibt sich die Entscheidung durch Multiplication der relativen Wärme mit 4, indem so die Aequivalentsumme der Elementarbestandtheile gefunden wird :

$$s = 4 \mathcal{S}'.$$

Weniger bedeutend, als die Gleichungen 1, 3 und 4, bieten sich noch für die Dichtigkeitsberechnung die beiden Formeln $m = \frac{\mathcal{S}'}{\mathcal{S}}$ oder $m = \frac{s}{4\mathcal{S}}$ dar.

In mehreren Tabellen stellt der Verf. zur übersichtlichen Vergleichung die aus Regnault's Untersuchungen sich ergebenden Werthe für \mathcal{S} und \mathcal{S}' mit den nach 1) und 3) berechneten zusammen, und er kann nicht umhin, zu erklären, daß ihn die Einfachheit dieser Formeln mehr stutzig gemacht hat, als die Abweichungen zwischen den gefundenen und den berechneten Werthen. Einige Beispiele werden am besten zur Erläuterung so überraschender Verhältnisse dienen :

Gesarten	Formel	Relative Wärme = δ'		Specifiche Wärme = δ		gefunden nach Regnault
		berechnet $\delta' = \frac{s}{4}$	gefunden nach Regnault	berechnet $\delta = \frac{s}{4} \cdot \frac{1}{m}$	gefunden nach Regnault	
I s = 4 : Chlorwasserstoff	HCl	1,0	0,9771	1	0,05479	0,05419
Kohlenoxyd	C ₂ O ₂	1,0	1,0182	1	0,07143	0,06565
Stickoxyd	NO ₂	1,0	1,0212	1	0,06667	0,06900
II s = 5 : Ammoniak	NH ₃	1,25	1,2708	1	0,14705	0,14921
III s = 6 : Stickoxydul	N ₂ O ₂	1,50	1,4886	1	0,06817	0,06578
Schweflige Säure	S ₂ O ₂	1,50	1,4809	1	0,04687	0,04563
Kohlensäure	C ₂ O ₂	1,50	1,4041	1	0,06817	0,06356
IV s = 11 : Phosphorchlorür	PCl ₃	2,75	2,7106	1	0,04004	0,03954
Arsenchlorür	AsCl ₃	2,75	2,9768	1	0,3025	0,03286
V s = 12 : Alkohol	C ₂ H ₆ O ₂	3,00	3,0437	1	0,18014	0,18255
Aethylbromür	C ₂ H ₅ Br	3,00	2,8766	1	0,05505	0,05394
VI s = 14 : Aceton	C ₂ H ₄ O ₂	3,50	3,5405	1	0,12068	0,12116
Kieschlorid	Si ₂ Cl ₄	3,50	3,2981	1	0,04109	0,03904
Titanchlorid	Ti ₂ Cl ₄	3,50	3,6648	1	0,03647	0,03701
VII s = 18 : Phenylen	C ₁₂ H ₈	4,50	4,2930	1	0,11538	0,11014
VIII s = 20 : Aether	C ₂ H ₁₀ O ₂	5,00	5,2190	1	0,13515	0,14128
Essigäther	C ₂ H ₄ O, C ₂ H ₂ O ₂	5,00	5,1717	1	0,11365	0,11772
IX s = 36 : Terpenidin	C ₁₀ H ₁₆	9,00	10,0910	1	0,15239	0,14866

Als ein paar Beispiele der Berechnung der relativen Wärme \mathcal{J}' aus den Elementen mögen folgende dienen :

<p>Chlorwasserstoff : H giebt $\frac{1}{2} \mathcal{J}'$ Cl " $\frac{1}{2} "$ <hr style="width: 50%; margin-left: 0;"/> HCl : $\mathcal{J}'=1$ R. fand 0,9771</p> <p>Stickoxyd : N giebt $\frac{1}{2} \mathcal{J}'$ O₂ " $\frac{1}{2} "$ <hr style="width: 50%; margin-left: 0;"/> NO₂ : $\mathcal{J}'=1$ R. fand 1,0212</p> <p>Phosphorchlorür : P giebt $\frac{1}{2} \mathcal{J}'$ Cl₂ " $\frac{1}{2} "$ <hr style="width: 50%; margin-left: 0;"/> PCl₂ : $\mathcal{J}'=2,75$ R. fand 2,71</p>	<p>Alkohol : C₄ giebt $\frac{1}{2} \mathcal{J}'$ H " $\frac{1}{2} "$ O₂ " $\frac{1}{2} "$ <hr style="width: 50%; margin-left: 0;"/> C₄H₆O₂ : $\mathcal{J}'=3$ Regn. fand 3,0437</p> <p>Kieselchlorid : Si₂ giebt $\frac{1}{2} \mathcal{J}'$ Cl₄ " $\frac{1}{2} "$ <hr style="width: 50%; margin-left: 0;"/> Si₂Cl₄ : $\mathcal{J}'=3,5$ Regn. fand 3,2981</p> <p>Titanchlorid : Ti₂ giebt $\frac{1}{2} \mathcal{J}'$ Cl₄ " $\frac{1}{2} "$ <hr style="width: 50%; margin-left: 0;"/> Ti₂Cl₄ : $\mathcal{J}'=3,5$ Regn. fand 3,6648.</p>
--	--

Ein paar Anwendungen von Nr. 4) $s = 4 \mathcal{J}'$ zur Entscheidung über das Aequivalent und die Formel von Verbindungen, deren procentische oder relative Zusammensetzung bekannt, deren Aequivalent aber zweifelhaft ist, mögen hier noch Platz finden : Regnault's Angaben für die relative Wärme werden auf die Form von \mathcal{J}' reducirt und mit 4 multiplicirt, so erhält man die Summe der thermischen Elementaräquivalente in einem Aequivalente der Verbindung.

Gasarten	Formel	4 \mathcal{J}' das vierfache der gefundenen relativen Wärme	s berechnet aus der Formel
Kohlenoxyd	C ₂ O ₂	4,0728	4
Stickoxydul	N ₂ O ₂	5,9944	6
Phosphorchlorür	PCl ₂	10,8424	11
Kieselchlorid	Si ₂ Cl ₄	13,1924	14
Titanchlorid	Ti ₂ Cl ₄	14,6592	14
Alkohol	C ₄ H ₆ O ₂	12,1748	12
Aether	C ₈ H ₁₀ O ₂	20,8760	20
Aceton	C ₂ H ₄ O ₂	14,1620	14
Phenylen (Benzin)	C ₁₁ H ₈	17,1720	18

Ueber die Aequivalentgewichte des Nickels und
Kobalts;
nach R. Schneider *).

R. Schneider hat zur Feststellung der Aequivalentgewichte von Nickel und Kobalt untersucht, in welchem Verhältniß Kohlenstoff und Metall in den neutralen oxalsauren Salzen derselben enthalten sind; auf 2 Aeq. = 12 Gewichtstheile Kohlenstoff kommt in diesen Salzen 1 Aeq. = x Gewichtstheile Metall.

Zur Darstellung von reinem oxalsaurem Nickeloxydul wurde käufliches Nickel in Salzsäure unter Zusatz von etwas Salpetersäure aufgelöst, aus der verdünnten Lösung durch 24stündiges Einleiten von Schwefelwasserstoff Schwefelkupfer und Schwefelarsen ausgefällt, aus dem eingeengten Filtrat durch Uebersättigung mit Ammoniak das Eisenoxyd abgetrennt, das ammoniakalische Filtrat mit Schwefelammonium ausgefällt und der Niederschlag auf dem Filter mit sehr stark verdünnter Salzsäure ausgewaschen. Der Rückstand (Schwefelnickel und Schwefelkobalt) wurde durch Königswasser zersetzt, die Lösung bis zur Trockne abgedampft, der Rückstand in etwas Salzsäure und vielem Wasser aufgelöst und aus dieser Lösung nach dem von H. Rose angegebenen Verfahren durch sorgfältig gewaschenes Chlor und reinen kohlen-sauren Baryt das Kobalt vollständig abgetrennt. Aus der abfiltrirten Nickellösung wurde der Baryt mittelst reiner Schwefelsäure ausgefällt und das Filtrat zur Krystallisation gebracht. Die Krystalle wurden in vielem Wasser gelöst und aus der mit Salzsäure schwach angesäuerten Flüssigkeit durch eine kalt

*) Im Ausz. aus Pogg. Ann. CI, 387.

gesättigte Lösung von reiner Oxalsäure das oxalsaure Nickeloxydul abgeschieden, welches mit kaltem Wasser andauernd ausgewaschen wurde. Einige Zeit bei 100° in offenen Schalen getrocknet ist dieses Salz $\text{NiO}, \text{C}_2\text{O}_3 + 3 \text{HO}$.

Zur Darstellung von reinem oxalsaurem Kobaltoxydul wurde käufliches s. g. reines schwarzes Kobaltoxyd in Salzsäure gelöst, die Lösung zur Abscheidung einer kleinen Menge Kieselerde zur staubigen Trockne eingedampft, der Rückstand mit Salzsäure und Wasser behandelt, in dem Filtrat das Kobalt zunächst in Form des salzsauren Roseokobaltiaks übergeführt, dieses durch reinen Wasserstoff reducirt, das metallische Kobalt in Salzsäure gelöst, zur Krystallisation abgedampft, die Lösung der Krystalle mit reinem kohlensaurem Natron gefällt, das mit heissem Wasser vollständig ausgewaschene kohlensaure Kobaltoxydul mit einem Ueberschuß von wässriger Oxalsäure anhaltend digerirt, und das oxalsaure Kobaltoxydul anfangs durch Decantiren, dann auf dem Filter mit heissem Wasser vollständig ausgewaschen. Das bei 100° in offenen Schalen getrocknete Salz ist $\text{CoO}, \text{C}_2\text{O}_3 + 2 \text{HO}$.

Wird aus einer salz- oder schwefelsauren Lösung von Kobaltoxydul oxalsaures Salz unmittelbar durch Zusatz von Oxalsäure ausgefällt, so hält dieser Niederschlag bei dem Auswaschen kleine Mengen von Salz- oder Schwefelsäure hartnäckig zurück. Bei dem Nickelsalz zeigt sich Dieses nicht.

Für die Ermittlung der Aequivalentgewichte Ni und Co war in den oxalsauren Salzen nur das Verhältniß des Kohlenstoff- und des Kobaltgehaltes mit Schärfe zu bestimmen; es war unwesentlich, ob die Salze einen ganz bestimmten Trockenheitsgrad hatten. Das Kobaltsalz zerfällt, in langsamem Luftstrome erhitzt, geradezu zu Kohlensäure und Metall ($\text{CoO}, \text{C}_2\text{O}_3 = \text{C}_2\text{O}_4 + \text{Co}$); bei dem Erhitzen des Nickelsalzes nimmt ein Theil des Wassergehalts an der Zer-

wascht sodann den Alkoholdampf mit kaltem Wasser heraus; das zurückgebliebene Gemenge von Wasserstoff und Sumpfgas wird im Eudiometer auf die übliche Weise durch Verpuffen mit Sauerstoff analysirt.

Das zu den obigen Versuchen verwendete Antimonwasserstoffgas wurde hauptsächlich aus einer Legirung von gleichen Theilen Zink und Antimon mit Salzsäure entwickelt. Das so erhaltene Gas besteht nicht, wie gewöhnlich angegeben wird, aus Antimonwasserstoff, dem einige Procent freier Wasserstoff beigemischt sind, sondern aus freiem Wasserstoff mit kaum mehr als einigen Procenten Antimonwasserstoff. Weder ein Zusatz von Antimonchlorür noch das Suspendiren von Antimonoxyd in der Säure befördert merklich die Bildung des Antimonwasserstoffs, beide Substanzen werden gleich im Anfange der Operation reducirt, ohne einen weiteren Einfluss auf die Bildung des Antimonwasserstoffs auszuüben; die reichste Ausbeute giebt die Legirung von Antimon und Kalium, welche man durch Glühen des Brechweinsteins erhält, oder eine auf irgend einem Wege dargestellte Legirung von Antimon mit mehreren Aequivalenten Kalium oder Natrium. Die Quantität des gebildeten Sumpfgases steht begreiflicher Weise im Verhältnisse zu der Menge von Antimonwasserstoff; sie betrug bei den obigen Versuchen nur einige Procent des Gasgemenges.

Das Antimon, welches zu der oben erwähnten Legirung verwendet wurde, war vollkommen arsenfrei. Es wurde nach der Liebig'schen Methode dargestellt, die jedoch in folgender Weise modificirt wurde. Bei der dritten Schmelzung nimmt man ungefähr $1\frac{1}{2}$ kohlen-saures Natron auf die 16 Theile des ursprünglichen käuflichen Regulus und setzt während des anderthalbstündigen Schmelzens wiederholt ein Stückchen Salpeter hinzu, indem man mit dem Stiel einer gewöhnlichen langen Tabakspfeife von Thon vorsichtig um-

rührt, um die Bildung des arsen- und antimonsauren Natrons und den Contact des letzteren mit dem geschmolzenen Metall zu befördern. Schmilzt man nämlich arsenhaltiges Antimon mit reinem, völlig entwässertem antimonsaurem Natron zusammen, so findet man schon nach wenigen Minuten ziemlich viel Arsensäure in dem antimonsauren Natron, aus welchem eine entsprechende Quantität Antimonsäure reducirt wird; diese Reduction findet ganz unverändert statt, wenn die Schmelzung in einer Atmosphäre von Kohlensäure vorgenommen wird. Man könnte daher statt des Salpeters der Soda antimonsaures Natron beimischen, es ist jedoch einfacher, sich des Salpeters zu bedienen. Enthält nach dieser Schmelzung der Regulus noch eine Spur von Arsenik, so wird dieselbe durch eine wiederholte und ganz in ähnlicher Weise vorgenommene Schmelzung vollkommen entfernt.

Ueber einige Derivate des Benzols; nach A. Couper *).

Läfst man Bromdampf zu siedendem Benzol treten, so entwickelt sich Bromwasserstoff und nach einander bilden sich zwei Brom-Substitutionsproducte, Brombenzol und Dibrombenzol.

Das *Brombenzol* (Bromphenyl) $C_{12}H_5Br$ geht bei 150° über. Es ist eine farblose, dem Benzol ähnlich riechende Flüssigkeit, die bei -20° noch nicht fest wird und deren

*) Compt. rend. XLV, 230.

Dampfdichte \doteq 5,631 gefunden wurde (die berechnete ist 5,4237). Die Zusammensetzung ist :

	gefunden	berechnet
Kohlenstoff	45,40	45,86
Wasserstoff	3,27	3,18
Brom	50,84	50,94.

Auf essigsäures Silber wirkt es bei 200° kaum ein. Mit rauchender Salpetersäure erwärmt wird es zu einer unter 90° schmelzbaren und unzersetzt verflüchtigbaren krystallinischen Substanz von der Zusammensetzung $C_{13}H_4(NO_4)Br$.

In rauchender Schwefelsäure löst sich das Brombenzol, und die Lösung giebt beim Stehen an der Luft, aus welcher sie Feuchtigkeit anzieht, Krystalle von *Sulfobrombenzolsäure*. Diese Säure ist sehr zerfließlich. Bei Zusatz von Ammoniak zu ihrer wässerigen Lösung krystallisirt sofort ein in Wasser fast unlösliches Ammoniaksalz von der Zusammensetzung $C_{12}H_5Br, 2 SO_3, NH_3$:

	gefunden	berechnet
Kohlenstoff	27,86	28,34
Wasserstoff	3,47	3,14
Brom	31,35	31,48
Stickstoff	5,67	5,51.

Bei längerer Einwirkung von überschüssigem Brom auf Brombenzol entwickelt sich Bromwasserstoff und *Dibrombenzol* scheidet sich in Krystallen aus, die man durch Umkrystallisiren aus Aether reinigt. Diese Verbindung ist $C_{12}H_4Br_2$:

	gefunden	berechnet
Kohlenstoff	30,30	30,50
Wasserstoff	1,92	1,69
Brom	—	67,81 ;

sie krystallisirt in schönen schief-rhombischen Prismen, schmilzt bei 89° und destillirt ohne Zersetzung bei 219°. Auf essigsäures Silber wirkt sie, doch nur sehr langsam,

ein, wahrscheinlich unter Bildung des zweifach-essigsäuren Aethers des Phenyl-Glycols $\left. \begin{matrix} C_{12}H_4 \\ (C_6H_5O_2)_2 \end{matrix} \right\} O_4$. Experimental ist letztere Vermuthung noch nicht bestätigt.

Ueber die Platinmetalle und ihre Behandlung auf trockenem Wege;

von *H. Sainte-Claire Deville* und *H. Debray* *).

Wir haben versucht, für die Behandlung der Platinerze, die Gewinnung der darin enthaltenen edlen Metalle und das Probiren dieser Erze, neue Verfahrungsweisen in Anwendung zu bringen, die ausschließlic Reactionen auf trockenem Wege und Benutzung so hoher Temperaturen, wie sie zum Schmelzen so strengflüssiger Substanzen nothwendig sind, zur Grundlage haben. Ehe wir diese Verfahrungsweisen in ihren Einzelheiten kennen lehren, scheint es uns angemessen, die Eigenschaften zu beschreiben, welche die hier in Betracht kommenden Metalle unter den Umständen zeigen, in welche wir sie bei unseren Versuchen versetzten. Alle in den Platin-erzen enthaltenen Elemente haben etwas Gemeinsames in ihrer chemischen Physiognomie, und doch sind unter ihnen Substanzen enthalten, die mit den in chemischer Beziehung sich unähnlichsten Körpern die größten Analogieen zeigen, von dem Osmium, das sich den Metalloiden an die Seite stellt, bis zu dem Rhodium, das man ein edleres Metall als das Gold nennen kann. Ihr gemeinsamer Character ist der,

*) Compt. rend. XLIV, 1101.

schon unter schwachen chemischen Einflüssen reducirt zu werden, Verbindungen zu bilden, die leicht in die zusammensetzenden Elemente zerfallen.

Platin. — Es ist nach dem Palladium das am leichtesten schmelzbare unter den s. g. Platinmetallen. Wenn es einmal geschmolzen ist, verflüchtigt es sich merklich, und im Augenblick des Erstarrens zeigt es die Erscheinung des Spratzens, die man bis jetzt nur an dem Silber wahrgenommen hatte. Wahrscheinlich bildet sich bei sehr hoher Temperatur ein Platinoxid, das sich bei dem Erkalten des Metalls wieder zersetzt. Diese Erklärung des Spratzens wird unterstützt durch einen Versuch, bei welchem wir Silber weit über die Temperatur erhitzen, die zu seiner Verflüchtigung nöthig ist. Das Silber oxydirt sich, raucht wie stark erhitztes Blei, und wenn man die Dämpfe rasch verdichtet, sieht man, daß sie aus gelbem Silberoxyd bestehen, das einen etwas helleren gelben Beschlag bildet, als der von dem Blei herrührende ist. Damit dieser Versuch beweisend sei, muß das Silber vollkommen rein sein. Proust hatte bereits bemerkt, daß das Silber sich vor dem Löthrohr oxydirt.

Um das Spratzen des Platins wahrnehmen zu lassen, muß man mindestens 500 bis 600 Grm. Platin in einem Kalktiegel während längerer Zeit im Schmelzen erhalten, und dann plötzlich die geschmolzene Masse entblößen. Läßt man das Platin langsam erkalten, so zeigt es kein Spratzen.

Bei dem Schmelzen des Platins in Kalk wird dieses Metall vollständig gereinigt und eben so weich, wie es das reine Kupfer ist. Das so gereinigte Platin ist weißer als das gewöhnliche, und es eignet sich zur Anfertigung plattirter Geräthschaften, da es von aller Porosität frei ist. Doch hat es noch die Eigenschaft, Gase an seiner Oberfläche zu verdichten und in der Glühlampe wie gewöhnliches Platin zu wirken. Sein spec. Gewicht ist = 21,15.

Palladium. — Auch das Palladium kann man zum Spratzen bringen, und zwar mit noch größerer Leichtigkeit als das Platin. Nur entwickelt sich bei dem Palladium der Sauerstoff erst dann, wenn die Oberfläche des Metalls bereits erstarrt ist, und deshalb ist ein Gufsstück von Palladium in Folge des Spratzens im Innern voll Höhlungen, während an seiner Oberfläche Nichts Unregelmäßiges wahrnehmbar ist. Das Palladium, welches dem Silber sehr nahe steht, oxydirt sich vielleicht noch etwas leichter als dieses. Es verflüchtigt sich bei sehr hoher Temperatur unter Ausstofsung grünlicher Dämpfe, die sich zu einem bisterfarbigen Staube, einem Gemenge von Metall und Oxyd, verdichten. Wie das Silber, löst sich auch das Palladium in Jodwasserstoffsäure unter Wasserstoffentwicklung; wie das Platin und die Platinmetalle im Allgemeinen (vielleicht mit Ausnahme des Rutheniums, das wir in dieser Beziehung noch nicht untersuchen konnten) kann das Palladium in der Glühlampe langsame Verbrennungen bewirken, wenn man gewisse Vorsichtsmafsregeln beachtet, die wir in einer ausführlicheren Abhandlung angeben werden.

Osmium. — Diese Substanz läfst sich unter gewöhnlichem Druck nicht zum Schmelzen bringen, so wenig wie das Arsen, dem das Osmium überhaupt so sehr gleicht. Aber bei einer sehr hohen Temperatur verflüchtigt es sich rasch ohne sich zu oxydiren und (wenn es rein ist) ohne einen Rückstand zu hinterlassen. Die Temperatur, bei welcher sich das Osmium verflüchtigt, ist nicht weniger hoch als die, bei welcher das Platin verdampft.

Bekanntlich kommt Osmiumsäure schon gegen 100° ins Sieden. Wir benutzten diese sonderbare Eigenschaft derselben, ihre Dampfdichte zu ermitteln. Zwei Versuche, die wir bei 246° und bei 286° anstellten — Temperaturen, welche beträchtlich hoch über dem Siedepunkt der Osmiumsäure liegen

und auch unter sich ziemlich weit abstehen —, ergaben die fast identischen Zahlen 8,89 und 8,87. Hiernach hat die Osmiumsäure im Dampfzustand eine Condensation auf 2 Volume. Die gefundenen Zahlen deuten außerdem an, daß das Aequivalentgewicht des Osmiums wahrscheinlich in der Art etwas abzuändern ist, daß es dem des Platins gleich wird. Bei den Versuchen zur Bestimmung der Dampfdichte war die Menge des reducirten Osmiums kaum bemerkbar und die Zahlen, die nach Dumas' Verfahren zur Bestimmung der Dampfdichte erhalten wurden, sind ganz zuverlässig. Eine bemerkenswerthe Erscheinung zeigt sich in dem Augenblick, wo man den Ballon über Quecksilber öffnet; in Berührung mit der Osmiumsäure nimmt das Quecksilber die Eigenschaft an, das Glas zu benetzen, und der Ballon überzieht sich mit einem sehr vollkommenen, aus reducirtem Osmium oder einem Amalgam bestehenden Spiegelbeleg.

Die Osmiumsäure, welche wir zu unseren Versuchen anwendeten, war sehr rein. Sie war nach Berzelius' Verfahren dargestellt worden durch Rösten von Osmium in einem Strom von Sauerstoffgas; nach diesem Verfahren kann man leicht beträchtliche Mengen sehr reiner Osmiumsäure bereiten.

Rhodium. — Dieses schmilzt weniger leicht als das Platin, in der Art, daß dasselbe Feuer, in welchem man 300 Grm. Platin in den flüssigen Zustand bringen kann, in derselben Zeit nur 40 bis 50 Grm. Rhodium schmilzt. Wir haben Nichts wahrgenommen, was auf Flüchtigkeit des Rhodiums schließen ließe; dasselbe oxydirt sich aber sehr oberflächlich, wie das Palladium, und zeigt auch das Spratzen wie das letztere Metall. Die Oberfläche einer gegossenen Rhodiummasse ist oft bläulich. Wenn das Rhodium hinlänglich gereinigt und durch Erhitzen in Berührung mit Kalk von Silicium und Osmium befreit ist, zeigt es sehr bemerkenswerthe physikalische Eigenschaften. Es ist zwar weniger weiß und weniger

glänzend als Silber, aber nach Herrn Chapuis' Beobachtungen eben so dehnbar und eben so hämmerbar.

Herr Chapuis, der bekannte Fabrikant von Platingeräthschaften, zeigte uns eine in der Werkstätte der Herren Desmoutis und Chapuis dargestellte Legirung von Platin und Rhodium, die 30 pC. des letzteren Metalls enthielt. Wir fanden, daß diese Legirung viel leichter schmelzbar ist als das reine Rhodium. Nach dem Schmelzen und dabei erfolgtem Reinigen läßt sich diese Legirung sehr gut bearbeiten und es lassen sich aus ihr chemische Geräthschaften anfertigen, welche durch Königswasser nicht angegriffen werden und deshalb für die Zwecke der analytischen Chemie große Dienste leisten können.

Iridium. — Das Iridium ist das am schwersten schmelzbare unter allen s. g. Platinmetallen; kaum 10 Grm. Iridium lassen sich in der Zeit schmelzen, in welcher 100 bis 150 Grm. Platin vollständig in Flufs kommen. Nach dem Schmelzen und dem dabei erfolgenden Reinigen ist das Iridium doch noch spröde, wenn es sich auch unter dem Hammer etwas ausplatteln läßt. Es giebt kein Anzeichen von Flüchtigkeit. Es besitzt die Eigenschaft, Gase an seiner Oberfläche zu verdichten und in der Glühlampe Verbrennungen zu bewirken.

Ruthenium. — Wir übergehen hier die mit diesem Metall angestellten Versuche, da wir dasselbe noch nicht hinlänglich rein erhalten konnten. Doch scheint es uns, daß bei so hohen Temperaturen, wie wir sie anwendeten, und in Berührung mit Kalk das Ruthenium verschwindet, unter Bildung einer krystallinischen Schlacke und unter Zurücklassung einer geflossenen Metallmasse, deren spec. Gewicht mindestens = 17 ist, die sehr schwer zu schmelzen ist und viel Iridium zu enthalten scheint.

Wir können nicht schliessen, ohne den Herren Desmoutis und Chapuis dafür zu danken, dass sie uns mit grosser Liberalität eine beträchtliche Menge sehr reines Platin und andere, noch sehr seltene Metalle zur Verfügung stellten, die sie mit grosser Sorgfalt dargestellt hatten.

Wir werden bald die Verfahren auf trockenem Wege mittheilen, mittelst deren wir das Platin, das Osmium und das Iridium behandelt haben, um die einzelnen Metalle im reinen Zustand oder Legirungen von ihnen darzustellen. Es ist uns die Bereitung einer Legirung gelungen, welche ausser dem Platin auch das Rhodium und das Iridium des Platinerzes enthält, und welche nach dem Schmelzen vollkommene Dehnbarkeit und Hämmerbarkeit zeigt, und dabei einen sehr hohen Grad von Starrheit besitzt. Letztere Eigenschaft kann in gewissen Fällen von hohem Werth sein; sie zeichnete das Platin von Janetty aus, das nach einem jetzt verlassenen Verfahren mittelst Arsen dargestellt war.

Ueber das Silicium und seine Verbindungen mit Metallen;

von *H. Sainte-Claire Deville* und *H. Caron* *).

Das Silicium krystallisirt bekanntlich aus seiner Auflösung in Aluminium. Wir haben gefunden, dass auch das Zink das Silicium auflöst und dass das letztere sich aus dieser Lösung krystallinisch abscheidet.

*) Compt. rend. XLV, 163.

Die Darstellung des Siliciums ist bei Anwendung von Zink eine sehr leicht auszuführende Operation, welche Silicium in beträchtlicher Menge und in der schönsten Form mit einem nur unbedeutenden Kostenaufwand liefert. Man erhitzt einen irdenen Tiegel zum Rothglühen und bringt in ihn ein sorgfältig zubereitetes Gemenge von 3 Th. Fluorsiliciumkalium, 1 Th. in kleine Stücke zerschnittenem Natrium und 1 Th. gekörntem Zink. Die Reduction des Siliciums geht nur unter sehr schwacher Einwirkung vor sich, die nicht zureichend ist, um die vorhandenen Substanzen vollständig in Flufs zu bringen. Man mufs deshalb den Tiegel zum Rothglühen erhitzen und ihn während einiger Zeit bei dieser Temperatur erhalten, bis die Schlacke vollständig geschmolzen ist. So weit, dafs das Zink verdampfe, darf man die Temperatur nicht steigern, wenn man nicht den Erfolg der Operation gefährden will. Man läfst dann langsam erkalten und zerschlägt den Tiegel, wenn der Inhalt desselben vollständig fest geworden ist. Man findet einen Regulus von Zink, das seiner ganzen Masse hindurch und namentlich in seinem oberen Theile von langen Nadeln von Silicium durchdrungen ist. Diese Nadeln sind Aggregate von Octaëdern, die in der Richtung einer octaëdrischen Axe an einander gereiht und mit einander verwachsen sind. Um sie zu isoliren braucht man nur das Zink mittelst Salzsäure zu lösen und die rückständigen Siliciumnadeln mit Salpetersäure auszukochen.

Man erhält auf diese Art sehr schöne und sehr grofse Siliciumkrystalle, und in reichlicherer Ausbeute als nach jedem anderen Verfahren. Es scheint nicht, dafs das Zink noch im Moment des Erstarrens erhebliche Mengen von Silicium zurückhalte, denn in den Lösungen fanden wir nur Spuren von Kieselerde oder graphitförmigem Silicium, und die Menge des Siliciums, die man verlieren kann, ist nur die, welche sich in

Form des von Wöhler und Buff entdeckten Siliciumwasserstoffs bei dem Auflösen des Zinks entwickeln kann.

Erhitzt man das siliciumhaltige Zink weit über die Verdampfungstemperatur dieses Metalls, so bleibt eine von Zink freie geschmolzene Masse. Das Silicium selbst schmilzt dann zu einer Masse, die bei dem Erstarren alle bereits für das geschmolzene Silicium bekannten kristallographischen Merkmale annimmt. Das reine Silicium läßt sich schmelzen und in Formen gießen.

Wir sind jetzt damit beschäftigt, die Verbindungen des Siliciums mit den wichtigsten Metallen darzustellen. Diese Verbindungen verdienen unter verschiedenen Gesichtspunkten genauere Untersuchung. So geben Silicium und Eisen mehrere Arten dem Gußeisen oder dem Stahl entsprechender und in den Eigenschaften vergleichbarer Massen, in denen sich das Silicium verhält wie der Kohlenstoff in den eben genannten Substanzen. Für den Augenblick haben wir, einer Aufforderung des Artillerie-Oberst Treuille de Beaulieu folgend, unsere Aufmerksamkeit vorzugsweise solchen Siliciumverbindungen zugewendet, die dem gewöhnlichen Geschützmetall vergleichbar, hart, zähe, etwas hämmerbar und nicht aussaigerbar seien. Wir sind zu folgenden Resultaten gekommen.

Verbindungen des Siliciums mit Kupfer. — Wenn man das Silicium durch Einwirkung von Chlorsilicium auf Natrium in Kupferschiffchen bereitet, so bekleiden sich diese mit einer weissen metallischen Schichte von solcher Härte, daß die Feile sie nicht angreift; diese Schichte ist eine Verbindung von Silicium und Kupfer, die wir auch nach leicht ausführbaren Verfahren selbst in ziemlich großem Mafsstab dargestellt haben. Man erhält eine sehr harte Metalllegirung von ähnlicher Sprödigkeit und weifser Farbe wie das Wis-muth, die 12 pC. Silicium enthält, durch Zusammenschmelzen

von 3 Th. Fluorsiliciumkalium *), 1 Th. Natrium und 1 Th. Kupferdrehspähnen bei einer solchen Temperatur, dafs auf dem geschmolzenen Metall eine dünnflüssige Schlacke schwimmt**). Das Kupfer nimmt hierbei einen beträchtlichen Antheil von dem Silicium auf, das bei dieser Operation reducirt wird, und giebt eine weifse Masse, die leichter schmelzbar ist als Silber und welche uns zur Darstellung anderer Legirungen gedient hat.

Eine Kupfersiliciumlegirung, die 4,8 pC. Silicium enthält, besitzt eine schöne helle Bronzefarbe; sie ist etwas weniger hart als Eisen und verhält sich beim Feilen, Sägen und Drehen gerade so wie dieses Metall, während die gewöhnliche Bronze, obgleich weniger hart, die Werkzeuge verschmiert. Die Dehnbarkeit jener Legirung ist sehr grofs und die Festigkeit der daraus gezogenen Drähte kommt denen von Eisendrähten mindestens gleich. Diese Legirung ist von gleicher Schmelzbarkeit wie die gewöhnliche Bronze.

Die anderen Legirungen des Siliciums mit Kupfer sind um so härter, um je gröfser ihr Siliciumgehalt ist; doch verlieren sie in demselben Mafse an Dehnbarkeit. Diese Legirungen enthalten stets das Silicium durch ihre ganze Masse hindurch gleichförmig vertheilt, so dafs sie ganz homogen sind und durch Saigerung Nichts abgeben. Diefs ist, zusammen mit der Zähigkeit, der Härte und der Dehnbarkeit, eine sehr kostbare Eigenschaft dieser Legirungen, welche man als

*) Das Fluorsiliciumkalium kann durch ein Gemenge von Sand und Kochsalz ersetzt werden; doch geht die Reduction dann weniger leicht vor sich.

***) Die Schlacke besteht aus zwei Theilen, einer leichteren klaren, die man beseitigt, und einer taigigen schwarzen; schmilzt man letztere nochmals mit 1 Th. Kupfer, so erhält man abermals weifses Siliciumkupfer. Doch mufs man stärker erhitzen, damit die Verbindung vor sich gehe.

Kupferstahl bezeichnen kann, da die Eigenschaften des Kupfers hier durch das Silicium in derselben Weise abgeändert sind, wie die des Eisens durch Kohlenstoff und Silicium in dem Stahl.

Mit dem Blei scheint sich das Silicium nicht zu vereinigen. Verdampft man aus einer Auflösung von Silicium in gewöhnlichem käuflichem Zink das letztere, so bleibt unter den rückständigen Massen von Silicium ein kleines Bleikügelchen, das sich durch Erhitzen niemals vollständig fort-schaffen läßt.

Wir haben unsere Versuche nicht auf das Silicium beschränkt, und wir versuchen durch Wechsel in der Wahl der aufzulösenden Substanzen und der Lösungsmittel noch andere einfache oder zusammengesetzte Substanzen zu isoliren oder im krystallisirten Zustande zu erhalten.

Untersuchung des japanischen Pfeffers, der Frucht von *Xanthoxylum piperitum* De Candolle;

von *J. Stenhouse*.

Vor etwa 3 Jahren *) veröffentlichte ich eine vorläufige Untersuchung des japanischen Pfeffers, von welchem mir eine gewisse Menge durch meinen Freund D. Hanbury mitgetheilt worden war, und beschrieb ich einen krystallinischen Bestandtheil desselben, welchen ich als Xanthoxylum bezeichnete. Ich habe später eine größere Menge Material erhalten und sah mich dadurch in den Stand gesetzt, eine vollständigere

*) Diese Annalen LXXXIX, 251.

Untersuchung auszuführen. Dem früher Mitgetheilten füge ich hier Folgendes Berichtigende und Ergänzende zu.

Die in einem Mörser gequetschten Samen wurden mit Wasser destillirt. Auf dem übergehenden Wasser schwamm eine Mischung eines Oels mit einem krystallinischen Körper (dem Xanthoxylin).

Das Oel und das Stearopten wurden nach der Abscheidung vom Wasser stark erkaltet, wobei der größte Theil des Stearoptens auskrystallisirte und von dem Oel durch Abfiltriren getrennt wurde.

Als das Oel fractionirter Destillation unterworfen wurde, ging der größere Theil bei etwa 130° C. über; dieses Destillat war frei von Stearopten. Die in der Retorte gebliebene Portion wurde in einem Becherglas mit Filtrirpapier lose bedeckt während mehrerer Wochen stehen gelassen, wo sich Stearopten ausschied. Das bei 130° übergegangene Oel wurde mittelst geschmolzenen Chlorcalciums entwässert, dann über Aetzkali rectificirt und zuletzt durch Destillation über Natrium und etwas Kalium rein erhalten. So gereinigt ergab es den constanten Siedepunkt 162° C. und bei der Analyse, die mittelst Kupferoxyd in einem Gas-Verbrennungsapparat ausgeführt wurde, folgende Zahlen :

I.	0,192 Grm. Oel gaben	0,198 HO	und	0,620 CO ₂ .
II.	0,191 " " "	0,199 " "	" "	0,623 "
		gefunden		
		I.	II.	berechnet
	Kohlenstoff	88,00	88,02	C ₁₀ 88,23
	Wasserstoff	11,45	11,62	H ₈ 11,77.

Diese Zahlen zeigen, daß das Oel ein mit dem Terpentinöl isomerer Kohlenwasserstoff ist. Das reine Oel, für welches ich den Namen *Xanthoxylen* vorschlage, ist farblos, von starkem Lichtbrechungsvermögen, behält seinen sehr angenehmen aromatischen Geruch selbst nach wiederholten Rec-

tificationen und scheint nicht die Veränderung im Geruch zu erleiden, die gewöhnlich bei Kohlenwasserstoffen aus ätherischen Oelen bei der Einwirkung von Natrium eintritt*). Nach der Sättigung des Oels mit trockenem Chlorwasserstoffgas schied sich auch bei mehrtägigem Stehen Nichts Krystallinisches ab, aber eine flüssige Verbindung hatte sich offenbar gebildet.

Das als *Xanthoxylin* bezeichnete krystallinische Stearopten, welches sich bei der Destillation der Samen mit Wasser auf der Oberfläche des Destillats abschied und auch bei dem Stehen des Rückstands nach dem Abdestilliren des unter 130° übergehenden Oels auskrystallisirte, wurde durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol, gereinigt und bildete dann grofse seideglänzende Krystalle, deren Analyse folgende Resultate ergab :

I.	0,2135	Grm.	gaben	0,118	HO	und	0,477	CO ₂ .
II.	0,252	"	"	0,139	"	"	0,563	"
III.	0,332	"	"	0,184	"	"	0,748	"
				gefunden				
				I.	II.	III.		berechnet
Kohlenstoff	60,88			60,91	61,11		C ₁₀	61,22
Wasserstoff	6,31			6,11	6,00		H ₈	6,12
Sauerstoff	—			—	—		O ₄	32,66.

Das Stearopten ist unlöslich in Wasser, aber leichtlöslich in Alkohol und in Aether. Wenn ganz rein riecht es nur schwach, etwas an Stearin erinnernd, und schmeckt es schwach aromatisch. Es läßt sich unzersetzt destilliren; vor und nach der Destillation zeigt es den Schmelzpunkt 80° und den Erstarrungspunkt 78°. Bei Zusatz einer alkoholischen Lösung des Stearoptens zu alkoholischen Lösungen von sal-

*) Der angenehme Geruch des japanischen Pfeffers beruht auf seinem Gehalt an Xanthoxylen.

petersaurem Silberoxyd oder essigsurem Bleioxyd erfolgt keine Fällung, auch nicht nach Zusatz von Ammoniak. Salpetersäure verwandelt das Stearopten zu Oxalsäure.

In meiner früheren Untersuchung des Xanthoxylins, wo ich die kleine mir zu Gebote stehende Menge desselben von anhängendem Harze mittelst wässerigen Ammoniaks zu reinigen suchte, glaubte ich einen geringen Gehalt an Stickstoff in diesem Stearopten annehmen zu müssen, was ohne Zweifel darauf beruhte, daß das Stearopten etwas Ammoniak zurückgehalten hatte. Ganz reines Xanthoxylin ist vollkommen frei von Stickstoff.

Prof. Miller's krystallographische Bestimmung des Xanthoxylins habe ich schon in meinem früheren Aufsätze mitgetheilt.

Verfahren, aus einigen Arten Leder Leim darzustellen; von *Demselben*.

Werden die dünneren Arten von gewöhnlichem Leder, s. g. Oberleder, in kleine Stückchen zerkleinert in einem Papin'schen Topfe, unter einem Druck von etwa 2 Atmosphären, mit 15 pC. Kalkhydrat und einer beträchtlichen Menge Wasser gekocht, so wird das Leder fast vollständig zersetzt; die Gerbsäure verbindet sich mit dem Kalk und es bildet sich eine ziemlich concentrirte Leimlösung, die nach dem Abdampfen einen vortrefflichen Leim giebt.

Die Menge des auf diese Art erhaltenen Leims betrug durchschnittlich 25 pC. von der des Leders, schwankte jedoch

innerhalb ziemlich weiter Grenzen, denn manchmal wurden 36 pC., manchmal nur 15 erhalten, wobei natürlich verschiedene Arten Leder zu den Versuchen angewendet wurden; die Ursache dieser Schwankungen wird sogleich deutlich werden.

Die Vermuthung lag nahe, es möchte dickeres Leder, s. g. Sohlleder und ähnliches, bei dem Digeriren mit Kalk unter erhöhtem Druck in ähnlicher Weise zersetzt werden; was indessen der Versuch nicht bestätigte, sofern diese Art Leder, auch wenn fein zertheilt, nur Spuren von Leim gab, und dieses war selbst bei Anwendung von Baryt an der Stelle des Kalks der Fall. Hiernach haben offenbar die dickeren Arten Leder eine ganz andere Constitution, als die dünneren, und sind beide Arten wesentlich verschiedene Substanzen. Diese Verschiedenheit in der Constitution beruht wohl auf den Veränderungen, welche das dickere Leder in der Lohgrube erleidet, in der es gewöhnlich 6 bis 18 Monate bleibt, während das Gerben der dünneren Arten Leder gewöhnlich in wenig Wochen vollendet ist. Diese sonderbare Veränderung, die das dicke Leder bei dem lange andauernden Maceriren mit Gerbsäure erleidet, erklärt, weshalb die zahlreichen Versuche, die zum Gaarmachen von Sohlleder nöthige Zeit abzukürzen, sämmtlich erfolglos geblieben sind, sofern bekanntlich das Leder um so viel schlechter ausfiel, je mehr der Gerbeprocess abgekürzt wurde, und überhaupt das bei den Schnellgerbeprocessen erhaltene Leder weich und schwammig war, während ein längeres Liegen der Häute in der Lohgrube sich für die Erzielung eines dichten Leders, das die charakteristische Umwandlung erlitten hat, als nothwendig herausstellte. Auch die dünneren, in kürzerer Zeit gegerbten Lederarten scheinen bei längerem Aufbewahren, im Lauf von etwa 10 bis 12 Jahren, eine ähnliche Umwandlung zu erleiden, so daß sie dann unter

erhöhtem Druck mit Kalk digerirt nur sehr geringe Mengen Leim geben. Diese Umwandlung scheint rascher einzutreten, wenn das Leder der Einwirkung von Luft und Feuchtigkeit ausgesetzt ist; daher ist die aus altem Schuhwerk zu erhaltende Menge Leim nur sehr unbedeutend.

Da ich es nicht für unwahrscheinlich hielt, daß das Leder bei der Umwandlung einen Verlust an Stickstoff erleiden möge, wurden verschiedene Arten Leder der Elementaranalyse unterworfen; nach den hierbei erlangten Resultaten scheint indessen die Umwandlung mehr auf einer bloßen Umlagerung der Molecule, als auf einem Verlust an Stickstoff zu beruhen.

Neues Sohlleder :

- I. 0,185 Grm. gaben 0,346 CO₂, 0,099 HO und 0,002 Asche ;
0,152 „ „ 0,102 Pt.
- II. 0,255 „ „ 0,475 CO₂, 0,130 HO „ 0,0025 Asche.

Neues Oberleder :

- I. 0,056 Grm. gaben 0,098 CO₂, 0,028 HO und 0,0015 Asche ;
0,012 „ „ 0,059 Pt.
- II. 0,075 „ „ 0,132 CO₂, 0,035 HO „ 0,002 Asche ;
0,198 „ „ 0,113 Pt.

Altes Oberleder :

- I. 0,115 Grm. gaben 0,210 CO₂, 0,060 HO und 0,002 Asche ;
0,241 „ „ 0,154 Pt.
- II. 0,1725 „ „ 0,315 CO₂, 0,085 HO „ 0,0025 Asche ;
0,195 „ „ 0,123 Pt.

	Neues Sohlleder		Neues Oberleder		Altes Oberleder	
	I.	II.	I.	II.	I.	II.
Kohlenstoff	50,81	50,58	46,67	48,00	49,73	49,79
Wasserstoff	5,94	5,64	5,53	5,17	5,21	5,15
Sauerstoff						
Stickstoff	9,52	9,21	8,25	8,12	9,12	9,00
Asche	1,08	1,00	2,67	2,66	1,73	1,75.

Die Zersetzung des Leders durch Kalk bei Mitwirkung von Wasser unter hohem Druck ist wissenschaftlich genommen nicht ohne Interesse, aber ich glaube nicht, daß sich darauf ein practisch vortheilhaftes Verfahren gründen läßt, da selbst die dünneren Arten Leder einen relativ allzuhohen Handelswerth haben.

Ich will zum Schlasse noch bemerken, daß die einzige practisch erprobte Verbesserung im Gerbeprocess, die seit Jahren erzielt wurde, darin besteht, die Häute öfters aus der Lohgrube herauszunehmen und theilweise trocknen zu lassen; auf diese Art werden die erschöpften Portionen Lohbrühe grosentheils aus den Häuten entfernt, und bei dem nachherigen Wieder-Eintauchen der Häute in die Lohbrühe geht der Gerbeprocess mit beschleunigter Geschwindigkeit vor sich. Die Einwirkung von Luft und Feuchtigkeit bei diesen Operationen begünstigt vermuthlich wesentlich das Gaarwerden der dickeren Arten von Leder.

Ueber einige Verbindungen von Brom mit Kohlenwasserstoffen;

nach A. Wurtz *).

Wurtz stellt einige Angaben über verschiedene Verbindungen von Brom mit Kohlenwasserstoffen zusammen, die er bei Gelegenheit seiner Untersuchungen über die Glycole und das Glycerin bereitet und untersucht hat.

*) Ann. chim. phys. [3] LI, 84.

Bromverbindung des gebromten Aethylens: C_4H_3Br, Br_2 . — Das von Regnault entdeckte gebromte Aethylen oder Bromaldehyden, C_4H_3Br , absorbirt das Brom mit Begierde. Man bringt erstere Substanz in einen langhalsigen Kolben, den man in eine Kältemischung eintaucht, und setzt das Brom in kleinen Portionen hinzu. Das jedesmal zugesetzte Brom verbindet sich mit dem gebromten Aethylen unter Geräusch. Die so erhaltene schwere Flüssigkeit wird mit alkalihaltigem, dann mit reinem Wasser gewaschen, mittelst Chlorcalciums getrocknet und rectificirt; über 180° geht die Verbindung C_4H_3Br, Br_2 als eine farblose und an das Chloroform erinnernd riechende, bei $186^\circ,5$ siedende Flüssigkeit von 2,620 spec. Gewicht bei 23° über.

	gefunden		berechnet
Kohlenstoff	9,10	C_4	8,98
Wasserstoff	1,15	H_3	1,12
Brom	—	Br_2	90,00.

Brompropylen $C_6H_6Br_2$. — Das von Dusart*) angegebene Verfahren, ein Gemenge äquivalenter Mengen von essigsaurem Kali und oxalsaurem Kalk der Destillation zu unterwerfen und die sich entwickelnden Gase in kühl gehaltenes Brom zu leiten, um sofort Brompropylen darzustellen, giebt zwar manchmal die letztere Verbindung, doch stets in so geringer Menge, daß dieses Verfahren nicht als vortheilhaft zu betrachten ist. Bessere Resultate gab das von Reynolds**) befolgte Verfahren, durch Zersetzung von Amylalkohol in der Hitze Propylen darzustellen und dieses mit Brom zu verbinden. In einen mit einem Sicherheitsrohr versehenen Kolben bringt man den Amylalkohol; den Dampf des letzteren läßt man durch ein in einem Verbrennungsofen bis

*) Diese Annalen XCVII, 127.

**) Dasselbst LXXVII, 114.

zu einer zwischen Dunkel- und Hellrothglühen liegenden Temperatur erhitztes Porcellanrohr streichen; die durch die Zersetzung entwickelten Gase und Dämpfe leitet man zuerst durch eine mit Aetzkali gefüllte Waschflasche, wo sich eine ölartige Flüssigkeit (unzersetzer Amylalkohol und verschiedenen flüssige Kohlenwasserstoffe) absondert, und fängt dann die Gase in großen Ballons über Wasser auf. In diese mit unreinem Propylengas gefüllten und von Wasser leeren Ballons gießt man Brom; dieses verbindet sich mit dem Propylen sofort und unter Wärmeentwicklung. Nach wenigen Augenblicken ist das Brom, wenn es nicht im Ueberschufs zugesetzt war, entfärbt; war es überschüssig vorhanden, so gießt man die noch gefärbte Flüssigkeit in einen anderen mit unreinem Propylengas gefüllten Ballon. Die Verbindung läßt sich durch Umschwenken des Ballons befördern. So lassen sich in wenigen Stunden an 500 Grm. eines unreinen Brompropylens darstellen, das man durch wiederholte fractionirte Rectificationen reinigt. Das rohe Product beginnt gewöhnlich gegen 125° zu sieden; man fängt das zwischen 125° und 138° Uebergewende besonders auf und erhält aus dieser, Bromäthylen und Brompropylen enthaltenden Portion das letztere etwas reiner als Rückstand bei einer nochmaligen Destillation, die man unterbricht, wenn die Temperatur auf 138° gestiegen ist. Das bei der Destillation des rohen Products zwischen 138° und 150° Uebergewende ist fast reines Brompropylen; bei wiederholten Rectificationen destillirt der größte Theil desselben bei etwa 140° . Bei weiter fortgesetzter Destillation des rohen Products steigt das Thermometer von 150° bis gegen 200° , wo Entwicklung von Bromwasserstoffdämpfen beginnt; auch durch wiederholte Rectificationen dieser zwischen 150 und 200° übergegangenen Portion läßt sich noch etwas Brompropylen erhalten. Gereinigt ist dieses eine farblose, bei 140 bis 145° siedende Flüssigkeit

von einem dem des Chloräthylens ähnlichen Geruch. Es ergab I eine zwischen 137 und 140°, II eine zwischen 140 und 144° überdestillirte Portion :

	gefunden			berechnet
	I.	II.		
Kohlenstoff	16,66	18,15	C ₆	17,82
Wasserstoff	2,87	3,04	H ₆	2,98
Brom	—	—	Br ₂	69,20.

Dafs sich bei der Zersetzung des Amylalkohols durch Hitze aufser Propylen auch Aethylen bildet, wurde noch bestimmter in der Weise dargethan, dafs das in den Ballons aufgefangene unreine Propylengas mit Jod behandelt wurde. Dieses bildet mit Propylen eine flüssige, mit Aethylen eine an den Wandungen des Ballons sich absetzende krystallinische Verbindung. Letztere gab — durch Abwaschen mit Wasser, Auspressen zwischen Flietspapier und Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt, wodurch sie in farblosen Prismen erhalten wurde — die Zusammensetzung des *Jodäthylens* C₄H₄J₂ :

	gefunden		berechnet
Kohlenstoff	8,86	C ₄	8,57
Wasserstoff	1,44	H ₄	1,42
Jod	—	J ₂	90,01.

Unter den Producten der Zersetzung des Amylalkohols durch Hitze liefs sich auch Butylen C₆H₆ nachweisen; die Untersuchung der von ihm gebildeten Bromverbindung, welche aus den bei der Rectification des rohen Brompropylens zuletzt übergehenden Portionen erhalten wurde, vgl. S. 249.

Wurtz nimmt an, dafs der Amylalkohol bei Einwirkung der Hitze sich zunächst zu Wasser und Amylen zersetze, und letzteres sich dabei zu anderen Kohlenwasserstoffen, namentlich Propylen und Aethylen, spalte.

Bromverbindung des gebromten Propylens : C₆H₅Br, Br₂. — Brom wirkt auf Brompropylen nur äufserst schwierig ein;

man muß, um die Bildung eines Substitutionsproducts einzuleiten, beide Substanzen in Dampfform auf einander einwirken lassen. Ein Kolben *A*, in welchem Brompropylen zum Kochen erhitzt wird, ist einerseits durch eine Röhre mit einem Kolben *B*, welcher ihm die Dämpfe von siedendem Brom zusendet, andererseits mittelst einer schief aufwärts geneigten und zu mehreren Kugeln erweiterten Röhre mit einer kalt gehaltenen Vorlage *C* verbunden; sind die beiden Kolben bis zum Sieden ihres Inhalts erhitzt, so verdichten sich die Dämpfe des Brompropylens und des entstehenden Substitutionsproducts in der schief aufsteigenden Röhre und diese Substanzen fließen in den Kolben *A* zurück, während das frei bleibende Brom sich in der Vorlage *C* verdichtet und der entstehende Bromwasserstoff entweicht. Ist alles Brom aus dem Kolben *B* verdampft, so füllt man das in der Vorlage *C* angesammelte Brom wieder in den Kolben *B* und wiederholt die Operation, bis das Brompropylen nahezu die von der Theorie geforderte Menge Brom (5 Th. Brompropylen 4 Th. Brom) absorbiert hat. Den Inhalt des Kolbens *A* unterwirft man nun der fractionirten Destillation. Das zwischen 180 und 200° Uebergende enthält die Bromverbindung des gebromten Propylens, welche durch nochmalige Rectification und Aufsammlen des zwischen 190 und 197° Uebergenden reiner erhalten wird. Sie ist eine farblose, bei etwa 195° siedende Flüssigkeit von 2,392 spec. Gew. bei 23° und einem heftig reizenden und hartnäckig anhaftenden Geruch, welche auf Silbersalze ziemlich leicht einwirkt. Eine bei 195° übergegangene Portion ergab :

	gefunden		berechnet
Kohlenstoff	12,68	C ₆	12,81
Wasserstoff	1,62	H ₅	1,78
Brom	—	Br ₃	85,41

Bromverbindung des gebromten Propylens nach Cahours; **Bromallyl-Bromür**. — Eine mit der vorhergehenden Verbindung isomere, wenn nicht identische Substanz erhält man durch Behandlung des gebromten Propylens oder Bromallyls C_3H_5Br mit Brom. Das Bromallyl erhält man bekanntlich leicht durch Behandlung des Brompropylens mit weingeistiger Kalilösung; Cahours hatte beobachtet, daß dieses Bromallyl Brom mit Begierde absorbiert.

Wurtz kühlt das Bromallyl mittelst einer Kältemischung ab und setzt das Brom (4 Th. auf 3 Th. Bromallyl) in kleinen Portionen hinzu. Die anfangs sehr heftige Einwirkung wird in dem Maße, als schon Brom zugesetzt ist, schwächer, und man erhält zuletzt eine Flüssigkeit, die durch Waschen mit alkalihaltigem und dann mit reinem Wasser, Trocknen mittelst Chlorcalciums und Rectificiren rein erhalten wird; sie geht vollständig zwischen 190 und 200° über, der größte Theil bei 195°. Die so erhaltene Verbindung ergab die Zusammensetzung:

	gefunden			berechnet
Kohlenstoff	12,56	12,61	C_6	12,81
Wasserstoff	1,76	1,89	H_5	1,78
Brom	—	—	Br_3	85,41.

Diese Substanz ist eine farblose Flüssigkeit, die nicht den reizenden Geruch der vorhergehenden Verbindung hat, sondern eher an das Chloroform erinnernd riecht; ihr spec. Gewicht ist = 2,392 bei 23°; in einer Kältemischung bleibt sie flüssig; sie siedet bei ungefähr 195° und destillirt ohne Zersetzung über. Auf Silbersalze wirkt sie langsamer ein, als die vorhergehende Verbindung.

Dreifach-Bromallyl $C_3H_3Br_3$. — Diese Verbindung ist mit den beiden vorhergehenden isomer; man erhält sie durch Behandlung des Jodallyls mit seinem 1½fachen Gewicht Brom. In einem in eine Kältemischung eingetauchten

Kolben mit langem Halse setzt man dem Jodallyl das Brom in kleinen Portionen zu, und läßt die Flüssigkeit bis zum anderen Tage stehen. Man trennt die Flüssigkeit dann von dem auskrystallisirten Jod mittelst eines mit Amianth lose verschlossenen Trichters, wascht sie mit alkalihaltigem und mit reinem Wasser, entwässert sie und destillirt sie. Bei der Destillation färbt sie sich schwarzbraun und entwickelt sie reichlich Joddämpfe. Das Destillat wird wiederum mit Kalilösung und mit Wasser gewaschen und nochmals destillirt; jetzt steigt das Thermometer rasch auf 180° , und der größte Theil der Flüssigkeit geht zwischen 210 und 220° über. Die zwischen 200 und 220° übergehende purpurrothe Flüssigkeit erstarrt bei längerem Erkalten auf 0° zu einer Krystallmasse, die man von der sie rosenroth färbenden Mutterlauge befreit, schmilzt und abermals destillirt, wobei man die zuerst übergehenden, noch röthlich gefärbten Tropfen beseitigt. Man erhält so eine farblose neutrale, nicht unangenehm riechende, bei 217 bis 218° siedende und unter 10° erstarrende Flüssigkeit (bei langsamem Erkalten bilden sich in ihr glänzende Prismen, die bei 16° schmelzen) von 2,436 spec. Gewicht bei 23° und der Zusammensetzung $C_6H_5Br_3$:

	gefunden		berechnet	
Kohlenstoff	13,11	13,05	C_6	12,81
Wasserstoff	1,86	1,65	H_5	1,78
Brom	84,34		Br_3	85,41.

Durch alkoholische Kalilösung wird diese Verbindung zu einer ätherartigen, bei etwa 135° siedenden Substanz. Zur Erklärung der Verschiedenheit in den Eigenschaften, welche diese Verbindung im Vergleich zu der vorhergehenden zeigt, bezieht Wurtz die eine, mit einem zweiatomigen Radical, auf den Typus $\begin{matrix} H_2 \\ H_2 \end{matrix}$, die andere, mit einem dreiatomigen Radical, auf den Typus $\begin{matrix} H_3 \\ H_3 \end{matrix}$:

Typus	Brompropylen	Bromallyl-Bromür
H ₂	C ₆ H ₆	C ₆ H ₅ Br
H ₂	Br ₂	Br ₂
Typus	Dreifach-Bromallyl	
H ₃	C ₆ H ₅	
H ₃	Br ₃ .	

Brombutylen C₈H₈Br₂. — Diese Verbindung findet sich in kleiner Menge in der Flüssigkeit, die bei der Einwirkung von Brom auf die bei Zersetzung des Amylalkohols durch Hitze gebildeten Gase entsteht (vgl. S. 245). Werden die über 150° überdestillirenden Portionen oft wiederholten fractionirten Destillationen unterworfen, so erhält man zuletzt eine gewisse Menge einer farblosen, bei etwa 158° siedenden Flüssigkeit von der Zusammensetzung C₈H₈Br₂ :

	gefunden		berechnet
Kohlenstoff	21,73	C ₈	22,22
Wasserstoff	3,56	H ₈	3,70
Brom	—	Br ₂	74,06.

Die Anwesenheit von Bromamylen in den am wenigsten flüchtigen Portionen jener Flüssigkeit liefs sich nicht mit Sicherheit nachweisen. Diese Portionen zersetzen sich bei der Destillation unter Schwärzung und steter Entwicklung von Bromwasserstoffdämpfen.

Ueber einige Verbindungen aus der Nitroessigsäure-Reihe;

von *L. Schischkoff* und *A. Rosing* *).

Die zu dieser Reihe gehörigen Verbindungen lassen sich bekanntlich nicht durch directe Substitution der Untersalpeter-

*) Compt. rend. XLV, 273.

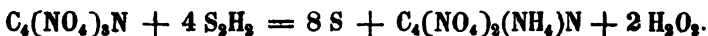
säure an die Stelle des Wasserstoffs erhalten. Die Knallsäure, welche eine zur Nitroessigsäure gehörige Atomgruppe fertig gebildet enthält, ist bis jetzt der einzige Ausgangspunkt für die Untersuchung der nitrirten Substanzen, die sich von der Essigsäure ableiten.

Der Eine von uns hat früher *) gezeigt, daß das Trinitro-Acetonitril bei Aufnahme der Elemente des Wassers, statt das Ammoniumsalz der Trinitro-Essigsäure zu geben, sich zu Nitroform, Ammoniak und Kohlensäure zersetzt:



Bei dieser Reaction tritt die Kohlensäure mit einem Theil des nicht zersetzten Körpers zu einer wenig beständigen Verbindung zusammen, und bildet auf diese Art sehr complicirt zusammengesetzte und noch nicht genauer untersuchte Substanzen **).

Wie schon früher dargelegt wurde, wird das Trinitro-Acetonitril bei Einwirkung von Schwefelwasserstoff in einer ganz ausnahmsweisen Art reducirt; statt daß sonst NH_2 an die Stelle von NO_2 tritt, findet hier eine Ersetzung von NO_2 durch NH_4 statt; der Vorgang ist:

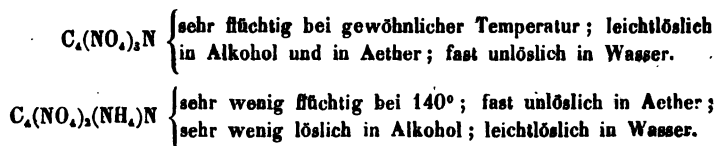


Wir erinnern hier an folgende Eigenschaften der so entstehenden Substanz: Sie ist farblos, krystallisirt in schönen glänzenden Nadeln, ist sehr leicht löslich in Wasser, weniger löslich in Alkohol und fast unlöslich in Aether. Bei raschem Erhitzen entzündet sich diese Substanz und brennt ab; bei 100° verflüchtigt sie sich in wahrnehmbarer Menge

*) Diese Annalen CI, 218; CIII, 364.

***) Als das Trinitro-Acetonitril mit Wasser in einer zugeschmolzenen Röhre im Wasserbad erhitzt wurde, zersetzte es sich unter einer furchtbaren Explosion; unter gewöhnlichem Druck geht bei 100° eine sehr lebhaft e Einwirkung vor sich, ohne daß sich viel Gas entwickelte.

und riecht sie ungemein scharf. Wir heben diese physikalischen Eigenschaften hervor, weil sich hier eine Gelegenheit bietet, den Wechsel der Eigenschaften kennen zu lernen, welcher bei einer Vertretung des Sauerstoffs durch Wasserstoff nach gleichen Aequivalenten statt hat. Gewöhnlich sind die sauerstoffhaltigen Körper löslicher und weniger flüchtig als die wasserstoffhaltigen; hier aber findet gerade das Gegentheil statt :

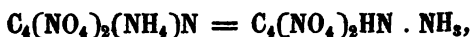


Wir nennen die letztere Substanz — Acetonitril C_4H_5N , in welchem 2 H durch 2 (NO_2) und 1 H durch 1 (NH_4) ersetzt sind — *Dinitrammonyl der Essigsäurereihe*.

Obleich das Dinitrammonyl sich gegen Reagentien ganz neutral verhält, besitzt es doch die Eigenschaften einer Säure, denn sein Wasserstoffgehalt läßt sich theilweise durch Metall ersetzen. Läßt man seine wässrige Lösung mit Silberoxyd kochen, so erhält man bei dem Erkalten der filtrirten Flüssigkeit ein schön krystallisirtes Salz, das sehr leicht explodirt und sich in kaltem Wasser nur wenig, in heißem Wasser reichlicher löst; dieses Salz ist ein Silbersalz des Dinitrammonyls :

	gefunden			berechnet
Kohlenstoff	9,39	9,41	C_4	9,41
Wasserstoff	1,19	1,18	H_5	1,17
Stickstoff	21,35	—	N_4	21,96
Silber	41,81	42,00	Ag	42,35
Sauerstoff	—	—	O_8	25,11.

Man könnte zuerst versucht sein zu glauben, daß das Dinitrammonyl nur eine Verbindung von Ammoniak mit Dinitro-Acetonitril sei :



wie ja auch eine solche Ammoniakverbindung des Nitroforms bekannt ist, das sich, wie eine kräftige Säure, direct mit dem Ammoniak verbindet. Aber diese Verbindung verhält sich ganz anders als das Dinitrammonyl. Letzteres ist keineswegs ein Ammoniak Salz, denn man kann es mit einer aus 1 Th. Kali auf 2 Th. Wasser bestehenden Kalilauge kochen, ohne daß es Ammoniak entwickelt. Nach dem Kochen geseht die Flüssigkeit bei dem Erkalten plötzlich zu einer Masse, was auf der Bildung eines Kalisalzes beruht, das wahrscheinlich dem oben besprochenen Silbersalz analog zusammengesetzt ist.

So viel uns bekannt ist, bietet das Dinitrammonyl das erste Beispiel einer Ersetzung von Wasserstoff durch Ammonium, ohne daß das Product die Eigenschaften eines Ammoniaksalzes habe. Im Gegentheil hat das Product die Eigenschaften einer Säure, und es wird sich Wasserstoff dieser Säure, oder richtiger gesagt Wasserstoff des Ammoniums, selbst wieder durch Ammonium ersetzen lassen. Diese That-sachen bieten eine Stütze für die von Gerhardt bezüglich der Constitution der Kupfer-, Silber- und Platinbasen aufgestellten Ansichten.

Läßt man kräftigere Agentien auf das Dinitrammonyl einwirken, so unterliegt dieser Körper tief eingreifenden Veränderungen. Wir haben die Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure und einer fast syrupsdicken Kalilauge untersucht.

Wird Schwefelsäure mit Dinitrammonyl zusammengebracht, so zersetzt sich das letztere langsam; die Einwirkung wird durch wiederholte zeitweise Erwärmung im Wasserbade befördert; bald bildet sich eine ölige Schichte auf der Schwefelsäure, mit welcher letzteren dann Ammoniak in Verbindung getreten ist. Bei dieser Reaction findet eine nicht

reichliche Gasentwicklung statt. Die von der unterstehenden Flüssigkeit getrennte ölige Schichte krystallisirt in einer Kältemischung aus Eis und Kochsalz in schönen grossen Prismen, welche bei dem Herausnehmen aus der Kältemischung alsbald schmelzen. Da wir nur etwa 2 Gramm von dieser Substanz hatten, konnten wir dieselbe nicht reinigen; zum Zweck einer vorläufigen Untersuchung haben wir die Krystalle und die Mutterlauge jede für sich analysirt. Diese Mutterlauge wird bei der Abkühlung zähe bevor sie krystallisirt, so dafs wir die Krystalle nicht vollständig von ihr befreien konnten; auch zeigen die beiden folgenden Analysen deutlich hervortretende Differenzen :

	gefunden		berechnet	
Kohlenstoff	29,73	28,96	C ₁₀	30,76
Wasserstoff	0,51	0,57	H	0,51
Stickstoff	—	36,6	N ₃	35,89
Sauerstoff	—	—	O ₃	67,16.

Die Formel C₁₀N₃HO₃ entspricht den gefundenen Zahlen am besten. Was die rationelle Constitution dieser Substanz betrifft, so möchten wir sie vorläufig als Cy₃. C₄(NO₄)₃H betrachten und sie als der Verbindung Cl₃C₄H₃ (dem zweifach-gechlorten Chloräthyl) analog ansehen. Wenn die Umwandlungsproducte dieser Substanz einstens die hier vorgeschlagene rationelle Formel bestätigen, so wird man sich die Bildung der ersteren durch die Tendenz der Cyanverbindungen, drei Atome zu Einem zusammentreten zu lassen, erklären können. Die Atomgruppe C₄(NO₄)₃H wäre in diesem Falle dreiatomig.

Die Schwefelsäure, welche zu dieser Zersetzung des Dinitrammonyls diente, enthält aufser einem Ammoniaksalz noch einen Körper von demselben Aussehen, wie das der vorhergehenden Substanz, in Lösung, welche wir durch Schütteln der Säure mit Aether auszogen; da wir denselben

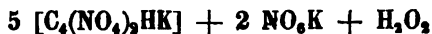
indessen nur in einer für die Analyse unzureichenden Menge erhalten, können wir seine Identität mit der vorhergehenden Substanz nicht mit Sicherheit behaupten.

Wir haben noch anzuführen, daß die Verbindung $C_{10}N_3HO_8$ bei dem Erhitzen explodirt, daß sie in Wasser unlöslich und in wässrigem Ammoniak sehr schwerlöslich ist; die letztere Lösung ist dunkelgelb und hinterläßt bei dem Abdampfen eine braune, harzartig aussehende Substanz.

Eine sehr concentrirte wässrige Kalilösung wirkt auf das Dinitrammonyl ganz anders ein. Kocht man die Mischung in einem Kolben, so entwickelt sich viel Ammoniak; allmählig scheidet sich ein in Prismen krystallisirendes, in der Aetzlauge nur sehr wenig lösliches Salz ab; läßt man, wenn die Ammoniakentwicklung aufgehört hat, die Flüssigkeit erkalten, so erhält man eine neue Menge dieses Salzes. Dasselbe löst sich nur sehr wenig in kaltem, aber sehr reichlich in siedendem Wasser; es verhält sich bei der Behandlung mit Alkohol ebenso. Bei dem Abkühlen seiner Lösungen scheidet es sich in Form glänzender hellgelber Blättchen ab, deren Aussehen an das der Pikrinsäure erinnert; bei dem Erhitzen explodirt es; gegen Reagenspapier verhält es sich neutral. Die Analyse des bei 100° getrockneten Salzes ergab:

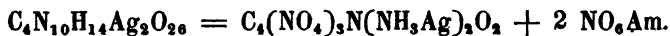
	gefunden				berechnet
Kohlenstoff	12,46	12,11	12,60	C_{20}	12,00
Wasserstoff	0,88	0,82	—	H_7	0,70
Stickstoff	16,80	17,00	—	N_{12}	16,80
Kali	27,34	27,51	—	K_7	27,37
Sauerstoff	—	—	—	O_{54}	43,13

welche Zahlen sich durch die Formel



ausdrücken ließen. Da die Analysen keinen Zweifel bezüglich der empirischen Formel lassen, halten wir die hier gegebene rationale Formel für ziemlich wahrscheinlich, um so

mehr, da der Eine von uns in einer früheren Untersuchung *) bereits an dem Trinitro-Acetonitril dieselbe Neigung zur Bildung von Doppelsalzen erkannt hat. Er erhielt und analysirte einen Körper von der Zusammensetzung



Die Verbindung $C_{20}H_7N_{12}K_7O_{34}$ wird durch verdünnte Säuren unter Gasentwicklung zersetzt. Bei dem Zusammenbringen dieser Verbindung mit concentrirter Schwefelsäure tritt eine Explosion ein.

*) Schischkoff in der ausführlicheren Darlegung (Ann. ch. phys. [3] XLIX, 323) der Untersuchung der Constitution der Knallsäure, über welche er in diesen Annalen CI, 213 eine auszugsweise Mittheilung machte. Er erhielt die Verbindung $C_4N_{10}H_{14}Ag_2O_{20}$ (am angef. Ort in den Ann. ch. phys. sowohl als auch in dem Original der oben mitgetheilten Abhandlung, Compt. rend. XLV, 277 ist die Formel unrichtig $C_4N_{10}H_{14}Ag_2O_{14}$ gedruckt) durch Fällen einer ammoniakalischen Lösung von Trinitro-Acetonitril mit salpetersaurem Silber; der gelbe Niederschlag löst sich ziemlich leicht in heißem Wasser und krystallisirt beim Erkalten der Lösung in gelben Nadeln von der Zusammensetzung:

	gefunden		berechnet
Kohlenstoff	4,53	C ₄	3,99
Wasserstoff	2,52	H ₁₄	2,33
Stickstoff	24,95	N ₁₀	23,25
Silber	35,39	Ag ₂	35,88
Sauerstoff	—	O ₂₀	34,55

(Schischkoff giebt die berechnete Zusammensetzung: C 4,05, H 2,36, N 23,64, Ag 36,45, O 35,13 pC.) D. R.

Ueber das Stickstoffsilicium.

H. Sainte-Claire Deville und Wöhler, beschäftigt mit dem näheren Studium einer Verbindung des Siliciums mit dem Stickstoff, die sie aus den Verbindungen der beiden Siliciumchlorüre mit Ammoniak hervorgebracht haben, theilen darüber vorläufig Folgendes mit :

Das Stickstoffsilicium ist vollkommen weifs, amorph, in den höchsten Hitzgraden unschmelzbar und unveränderlich und selbst beim Glühen an der Luft nicht oxydirbar. Säuren und Alkalien in Lösung sind ohne Wirkung darauf, nur von Flufssäure wird es allmählig in Fluorkieselammonium verwandelt. Mit schmelzendem Kalihydrat entwickelt es eine grofse Menge Ammoniak, indem es sich in kieselsaures Kali verwandelt. Mit rothem Bleioxyd erhitzt, bewirkt es unter Feuererscheinung und Bildung von salpetriger Säure die Reduction des Bleis. Mit kohlenurem Kali geschmolzen bildet es kieselsaures und *cyansaures* Kali. Es reducirt also, gleich dem Stickstoffbor, den Kohlenstoff aus der Kohlensäure. Mit dem so gebildeten cyansauren Kali konnte krystallisirter Harnstoff dargestellt werden. Wendet man dabei das Stickstoffsilicium im Ueberschufs an, so entsteht zugleich Cyankalium, aus dem Blausäure entwickelt und Berlinerblau gemacht werden konnte.



ANNALEN

DER

CHEMIE - UND PHARMACIE.

CIV. Bandes drittes Heft.

Untersuchung über die zweibasischen Säuren der Reihe $C_nH_{n-2}O_8$; von C. Wirtz.

Die Reihe der zweibasischen organischen Säuren $C_nH_{n-2}O_8$, deren Anfangsglied die Oxalsäure $C_4H_2O_8$, deren Endglied die Sebacylsäure $C_{20}H_{18}O_8$ bildet, zeigt, was die Existenz und selbst die genauere Feststellung der Zusammensetzung und der Eigenschaften mehrerer Glieder betrifft, noch einige nicht unwesentliche Lücken. Die nachstehende, im chemischen Laboratorium zu Gießen auf die Veranlassung und unter Leitung des Herrn Prof. Will ausgeführte Untersuchung bietet, wie ich hoffe, einige Beiträge zur Ergänzung dieser Lücken.

Der gegenwärtige Stand unserer Kenntnisse über die erwähnte Säurereihe, welchen kurz zu präcisiren mir nicht überflüssig erscheint, ist folgender :

Die Reihe besteht nach Gerhardt's *) letzter Aufstellung aus folgenden Gliedern :

*) *Traité de Chim. org.* T. IV, 623.

Oxalsäure	$C_4 H_2 O_8$
Unbekannt
Bernsteinsäure	$C_8 H_6 O_8$
Pyroweinsäure	$C_{10} H_8 O_8$
Adipinsäure	$C_{12} H_{10} O_8$
Pimelinsäure	$C_{14} H_{12} O_8$
Korksäure	$C_{16} H_{14} O_8$

?

Sebacyl-(Fett)säure $C_{20} H_{18} O_8$.

Es fehlen noch, wie man sieht, das zweite und das achte Glied der Reihe, und von dem vierten Glied, der Pyroweinsäure, ist es mehr als zweifelhaft, daß es in der That der Reihe angehört. Die meisten dieser Säuren entstehen durch Oxydation der Oelsäure und der höheren einbasischen fetten Säuren von der Formel $C_n H_n O_4$ mittelst Salpetersäure; in theoretischer Beziehung die wichtigste Bildungsweise ist aber ohne Zweifel die durch Oxydation aus den zweiatomigen Alkoholen (Glycolen) von der Formel $C_n H_{n+2} O_4$, welche A. Wurtz für das Anfangsglied, die Oxalsäure, thatsächlich nachgewiesen hat *). Ihre Bildung läuft dann parallel mit der der einbasischen Säuren der Reihe $C_n H_n O_4$ (oder ihrer Nebenreihe) aus einem einatomigen Alkohol $C_n H_{n+2} O_2$ (oder der Nebenreihe) in der Art, daß, während in dem einatomigen Alkoholradical H_2 durch O_2 unter Bildung eines einatomigen Säureradicals $C_n O_2$, $C_n H_{n+1}$ ersetzt wird, in dem zweiatomigen Alkoholradical $C_n H_n$, H_4 durch O_4 unter Bildung eines zweiatomigen Säureradicals ersetzt wird, welches im Anfangsgliede aus $C_4 O_4$, in den folgenden Gliedern aus der Combination von $C_n O_4$ mit einem Kohlenwasserstoff $C_n H_n$ besteht, z. B. :

*) Diese Annalen CIII, 366.

Aethylalkohol $C_4H_8 \left\{ \begin{array}{l} O_2 \\ H \end{array} \right.$	Essigsäure $C_2O_2C_2H_4 \left\{ \begin{array}{l} O_4 \\ H \end{array} \right.$	Glycol $C_4H_8 \left\{ \begin{array}{l} O_4 \\ H_2 \end{array} \right.$	Oxalsäure $C_4O_4 \left\{ \begin{array}{l} O_4 \\ H_2 \end{array} \right.$
Propylalkohol $C_6H_{10} \left\{ \begin{array}{l} O_2 \\ H \end{array} \right.$	Propionsäure $C_2O_2C_3H_6 \left\{ \begin{array}{l} O_4 \\ H \end{array} \right.$	$C_6H_{10} \left\{ \begin{array}{l} O_4 \\ H_2 \end{array} \right.$	$C_4O_4C_2H_4 \left\{ \begin{array}{l} O_4 \\ H_2 \end{array} \right.$
Butylalkohol $C_8H_{14} \left\{ \begin{array}{l} O_2 \\ H \end{array} \right.$	Buttersäure $C_2O_2C_4H_8 \left\{ \begin{array}{l} O_4 \\ H \end{array} \right.$	$C_8H_{14} \left\{ \begin{array}{l} O_4 \\ H_2 \end{array} \right.$	Bernsteinsäure $C_4O_4C_4H_8 \left\{ \begin{array}{l} O_4 \\ H_2 \end{array} \right.$

Die erste Arbeit, welcher wir die Auffindung der meisten Glieder der Säurereihe $C_nH_{n-2}O_6$ verdanken, ist von Laurent*); derselbe fand unter den Oxydationsproducten der Oelsäure mittelst Salpetersäure folgende Säuren: die Korksäure, Pimelinsäure, Adipinsäure und Lipinsäure. Bromeis**), welcher diese Arbeit wiederholte, fand die Korksäure, Pimelinsäure, Adipinsäure und Bernsteinsäure, die Lipinsäure entging demselben. Sacc***) wies die Korksäure, Pimelinsäure und Oxalsäure unter den Oxydationsproducten des Leinöles mittelst Salpetersäure nach. Malaguti†) erhielt große Mengen von Adipinsäure durch Kochen von Talg mit Salpetersäure. Smith††) erhielt die Adipinsäure aus Wallrath mittelst Salpetersäure, Gerhardt†††) erhielt dieselbe aus Wachs.

Durch diese Arbeiten ist es wohl als unzweifelhaft erwiesen, dass sowohl alle Fette, sie mögen die Glyceride der höheren einbasischen fetten Säuren der Reihe $C_nH_n + O_6$, oder die der Oelsäure enthalten, als auch die höheren fetten Säuren selbst und die gewöhnliche Oelsäure, durch Oxyda-

*) Ann. de Chim. et de Phys. T. LXVI, 154.

**) Diese Annalen XXXV, 87. 93.

***) Daselbst LI, 221.

†) Nouv. Ann. de Chim. et de Phys. T. XVI, 84.

††) Diese Annalen XLII, 252.

†††) Revue scientifique T. XIII, 362.

tion mittelst Salpetersäure die verschiedenen, wenn nicht alle Glieder der zweibasischen Säuren der Reihe $C_nH_{2n-2}O_8$ liefern; ausserdem scheinen die höheren Glieder durch fortgesetzte Einwirkung concentrirter Salpetersäure in die niedern überzugehen, die Endglieder scheinen so beständig zu sein, dafs dieselben der weiteren Einwirkung der Salpetersäure widerstehen. Für die Umwandlung des höchsten Gliedes, der Sebacylsäure, werde ich bei der Beschreibung der Lipinsäure aus den Arbeiten von Schlieper*) und von Arppe**) die Gründe, welche mich zu dieser Annahme führen, näher angehen.

Die grofse Schwierigkeit, welche das Trennen, somit die Reindarstellung der einzelnen Glieder einer Reihe physikalisch und chemisch so ähnlicher Körper bietet, liefs frühere Forscher einzelne Glieder nicht auffinden, so dafs z. B. die Existenz der Lipinsäure bezweifelt wurde; an deren Stelle setzte Gerhardt in die Reihe die Pyroweinsäure. Diese Säure, welche Arppe***) genau studirte, hat zwar dieselbe procentische Zusammensetzung, der Formel $C_{10}H_8O_8$ entsprechend, wie die Lipinsäure, unterscheidet sich aber von derselben sowohl in Bezug auf das äufsere Ansehen, als auch durch verschiedene Löslichkeit, Schmelzpunkt und Eigenschaften der Salze, worauf ich genauer bei der Lipinsäure selbst eingehen werde.

In der nachstehenden Arbeit glaube ich aufser der Feststellung der Existenz der Lipinsäure die Reihe um eine Säure bereichert zu haben, nämlich das fehlende Glied zwischen der Korksäure $C_{16}H_{14}O_8$ und der Sebacylsäure $C_{20}H_{18}O_8$;

*) Diese Annalen LXX, 121.

**) Dasselbat XCV, 242.

***) Im Ausz. diese Annalen LXVI, 73.

für diese neue Säure schlage ich den Namen Lepargylsäure vor.

Zur Darstellung der im Nachstehenden beschriebenen Säuren wurden die höheren fetten Säuren des Cocosöles verwandt, welche mir beim Zersetzen der Natronseife mit Schwefelsäure und Destillation behufs der Gewinnung der flüchtigen Fettsäuren in der Retorte geblieben waren. Ich verwandte etwa 5 Pfund, welche auf zweimal verarbeitet wurden. Die Hälfte wurde mit etwa der dreifachen Menge käuflicher Salpetersäure in eine geräumige, nur halb damit gefüllte Retorte gebracht, an deren Hals ein langes weites Rohr angefügt war, welches in eine geräumige, kühl gehaltene Vorlage mündete.

Die anfängliche Einwirkung beim Erhitzen war nicht besonders heftig, die Masse siedete ruhig, unter Entwicklung von rothen Dämpfen, denen Dämpfe eines eigenthümlich riechenden, die Respirationsorgane stark reizenden Körpers beigemischt waren *). Das Auftreten eines ähnlichen Körpers erwähnt Bromeis **) bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Margarinsäure und auf Oelsäure.

*) Mit der Salpetersäure destillirte ein Körper über, welcher als eine eigenthümlich riechende, dünne, leicht bewegliche Flüssigkeit auf derselben schwamm. Während eines Tages gingen nur wenige Tropfen davon über, durch sorgfältiges Sammeln wurde jedoch nach und nach eine ziemliche Menge erhalten. Man findet diesen Körper in den Lehrbüchern als Oenanthylsäure bezeichnet. Laurent nennt denselben Azoleinsäure. Zur Reinigung suchte ich die Flüssigkeit zu rectificiren, bei 218° gingen einige Tropfen über, dann fing beim Steigen der Temperatur die Flüssigkeit an sich gelb und immer dunkeler zu färben, weshalb der Versuch unterbrochen wurde. Der Aethyläther, gewonnen durch Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholische Lösung des Körpers, hat einen angenehmen Obstgeruch, liefs sich jedoch eben so wenig wie die Flüssigkeit selbst destilliren.

**) Diese Annalen XXXV, 87. 94.

Nach etwa 14tägigem Kochen, unter beständigem Erneuern der sich sehr verdünnenden Salpetersäure, fing die Einwirkung an heftiger zu werden. Die Masse blähte sich unter reichlicher Entwicklung von Dämpfen stark, manchmal traten die Dämpfe in solcher Menge auf, daß die Masse unter Stossen in die Vorlage geschleudert wurde. Das Aussehen des Retorteninhaltes fing sich nach dieser Zeit zu ändern an; anfangs war beim Erkalten das Fett in Form eines Kuchens auf der Salpetersäure erstarrt, jetzt lagerte sich ein Theil desselben als eine dicke öartige Masse an den Boden der Retorte, ein anderer Theil erstarrte auf der Salpetersäure zu einem Kuchen. Die dicke ölige Masse nahm mit jedem Tage zu; dabei bemerkte man nun beim Erkalten in derselben einzelne weiße Körner, die sich bei weiterer Einwirkung der Salpetersäure immer mehrten, bis zuletzt die Masse zu einem weißen Krystallbrei erstarrte. Diefs fand nach Verlauf von circa zwei Monaten statt; neue Quantitäten von Salpetersäure zeigten nur noch eine schwache Einwirkung, so daß die Oxydation beendigt zu sein schien; die Salpetersäure wurde möglichst abdestillirt und der Inhalt der Retorte in Wasser gelöst. Ich erhielt eine gelb gefärbte, von einzelnen Oelkugelchen getrübe Lösung; nach längerem Stehen in der Wärme klärte sich dieselbe, auf der Oberfläche schwamm eine dünne Fettschicht, die Oelkugelchen sammelten sich am Boden des Gefäßes in Gestalt eines gelben dicken öartigen Körpers. Die von dem oben aufschwimmenden Fette und dem am Boden liegenden öartigen Körper befreite Lösung enthielt neben Salpetersäure fünf oder sechs Säuren gelöst, zu deren Trennung ich vorläufig kein anderes Mittel hatte, als fractionirtes Krystallisiren, bedingt durch die verschiedene Löslichkeit der einzelnen Säuren.

Die klare gelbe Flüssigkeit wurde so weit als möglich, zuletzt im Wasserbade eingeeengt, um die Salpetersäure mög-

lichst zu verjagen. Nach dem Erkalten war Alles zu einem Krystallbrei erstarrt; dieser wurde wieder in Wasser gelöst, von Neuem eingedampft diese Behandlung und einigemal wiederholt, bis die Salpetersäure möglichst entfernt war. Der erhaltene Krystallbrei, in etwa dem doppelten Volum Wasser in der Wärme gelöst, schied nach zwölfstündigem Stehen einen Brei von weissen Körnern aus, welcher von der gelben Mutterlauge getrennt, auf einen locker verstopften Trichter gebracht und mit kaltem Wasser so lange gewaschen wurde, bis die gelbe Mutterlauge möglichst entfernt war. Die erhaltene Krystallisation, nochmals umkrystallisirt und mit kaltem Wasser gewaschen, stellte nach dem Trocknen lose, weich anzufühlende Körner dar. Die so erhaltene Mutterlauge mit dem Waschwasser von der ersten Krystallisation wurde besonders eingedampft, so lange sich noch lose Körner ausschieden, welche mit dem Product der ersten Krystallisation als Korksäure bezeichnet wurden. Die Mutterlauge von diesen Krystallisationen mit der ursprünglichen vereinigt, wurde weiter eingedampft; nach dem Erkalten schied sich eine Krystallisation aus, welche von den ersten verschieden war; es waren Krusten, aus Körnern und Warzen bestehend. Mit dem Eindampfen der jedesmaligen Mutterlauge wurde so lange fortgefahren, als noch deutliche Krystalle erhalten wurden; zuletzt blieb eine syrupdicke, gelbbraune, stark salpetersäurehaltige, eigenthümlich riechende Masse zurück, welche beim weiteren Eindampfen im Wasserbade gallertartig wurde, ohne weitere Krystalle zu bilden.

Jede Krystallisation wurde besonders gesammelt, mit kaltem Wasser möglichst von der gelben Mutterlauge befreit, für sich von Neuem umkrystallisirt, zuletzt aus Alkohol, um die große Menge Gyps und anderer unorganischer Substanzen zu entfernen.

Beim Behandeln mit Alkohol beobachtete ich jedesmal, wenn der Alkohol von der Lösung abdestillirt war, dafs ein Theil der im Alkohol gelöst gewesenen Säuren sich in Aether verwandelt hatte. Um dies zu vermeiden, wurde zur Beförderung der Auflösung der Alkohol nur gelinde erwärmt, von den ungelösten unorganischen Substanzen abfiltrirt, die alkoholische Lösung vor dem Eindampfen mit viel Wasser verdünnt, wodurch die so unangenehme Aetherbildung vermieden war. Dieselbe Beobachtung machte schon Laurent^{*)}. Die Pimelin-, Adipin- und Lipinsäure scheinen die Eigenschaft zu haben, in starkem Alkohol gelöst beim Erwärmen leicht sich zu ätherificiren.

Nach dem wiederholten Umkrystallisiren der einzelnen Krystallisationen waren mir verschiedene bestimmt auftretende Formen geläufig geworden; ich unterschied eine Form, welche Krusten darstellte, aus einzelnen weissen stecknadelkopfgroßen Körnern bestehend, von einer andern, deren Krusten aus größeren halbkugeligen Wäzchen bestanden. Die zuletzt erhaltenen Krystallkrusten bestanden aus harten halbdurchscheinenden Warzen, welche aus der Vereinigung einzelner Kryställchen gebildet waren; zum Theil krystallisirten dieselben von der Oberfläche der Flüssigkeit aus in nach unten halbkugeligen, oben flachen, rosenkranzartig vereinigten Warzen.

Die physikalischen Eigenschaften der einzelnen Glieder bieten jedoch viel zu geringe Merkmale, als dafs dadurch eine scharfe Scheidung der einzelnen Individuen möglich wäre. Um sicherer die einzelnen Glieder zu unterscheiden, wählte ich die durch fractionirte Fällung erhaltenen Silber-salze. Die Form aus einzelnen zu Krusten vereinigten Körnern

^{*)} Ann. de Chim. et de Phys. T. LXVI, 174.

bestehend stimmt mit der von Bromeis*) gegebenen Beschreibung der Pimelinsäure überein; um mich davon zu überzeugen, wurde das Silbersalz dargestellt. Die Lösung des Ammoniaksalzes wurde in drei Portionen mit salpetersaurem Silber gefällt, die erhaltenen Niederschläge gaben der erste einen zu geringen, der dritte einen zu hohen, der zweite einen für die Formel $C_{14}H_{10}O_4 \left\{ \begin{matrix} O_4 \\ 2 Ag \end{matrix} \right\}$ berechneten ziemlich nahekommenen Silbergehalt. Durch wiederholtes Umkrystallisiren erhielt ich ein Product, dessen durch fractionirte Fällung erhaltenes Silbersalz nur einen Unterschied von wenigen Zehntel Procenten zeigte. Dasselbe Verfahren wurde für die andere Krystallisation in Anwendung gebracht; es wurde Alles so lange umkrystallisirt, bis das durch fractionirte Fällung erhaltene Silbersalz mit einem für die folgenden Säuren berechneten Silbergehalte möglichst übereinstimmte.

Nachdem im Vorhergehenden die Mittel angegeben wurden, welcher ich mich bediente, um die einzelnen Glieder zu unterscheiden, gehe ich nun zur Beschreibung derselben über.

Lepargylsäure. — Die Krystallisation, welche sich aus der Lösung des Productes der Einwirkung der Salpetersäure auf Fette zuerst in Gestalt weißer Körner ausscheidet, findet man überall als Korksäure bezeichnet. Diese Säure ist schon durch eine Reihe von Analysen hinlänglich bekannt; um mich jedoch von der Reinheit derselben zu überzeugen, hielt ich nicht für überflüssig, eine bestätigende Analyse davon zu machen. Zu diesem Behufe wurde zuerst durch Fällen des Ammoniaksalzes mit salpetersaurem Silber ein Silbersalz dargestellt. Der Gehalt dieses Salzes an Silber war um mehr als ein Procent zu niedrig gegen den für die Formel $C_{16}H_{12}O_4 \left\{ \begin{matrix} O_4 \\ 2 Ag \end{matrix} \right\}$ berechneten; ich krystallisirte daher die Säure

*) Diese Annalen XXXV, 104.

um, stellte von den zuerst erhaltenen Körnern wieder ein Silbersalz dar, dieß ergab einen noch niedrigeren Silbergehalt; dadurch aufmerksam geworden, wurde der Silbergehalt mehrerer höheren Säuren nachgerechnet, der zuletzt gefundene Silbergehalt kam dem für die Formel $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_4 \left\{ \text{O}_4 \right.$ $\left. \begin{matrix} \\ 2 \text{Ag} \end{matrix} \right\}$ berechneten ziemlich nahe, 54,1 pC. statt 53,7 pC.

Die Korksäure enthielt demnach eine, wenn nicht mehrere höhere Säuren, die derselben Reihe angehörten und schwerer löslich als diese sein mußten. Der größte Theil der für Korksäure gehaltenen Säure wurde umkrystallisirt, die zuerst sich ausscheidende Portion von Neuem umkrystallisirt, bis ein Product erhalten wurde, dessen durch fractionirte Fällung bereitetes Silbersalz genau mit dem für die Formel $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_8$ berechneten Gehalte übereinstimmte.

Die so erhaltene Säure bildet kleine runde, der Korksäure sehr ähnlich sehende, jedoch härtere Körnchen; auf dem Platinbleche geschmolzen erstarrt dieselbe zu einer kleinstrahligen perlmutterglänzenden Masse, während die Korksäure nach dem Schmelzen zu einer länger strahligen, mehr durchsichtigen krystallinischen Masse erkaltet. Die Löslichkeit in Wasser ist geringer wie die der Korksäure. 100 Theile Wasser von 18° lösen 0,46 Theile Säure*). Der Schmelzpunkt, in einem feinen Haarröhrchen bestimmt, wurde bei 115° C. gefunden, jedoch war bei dieser Temperatur erst ein Theil geschmolzen, die Temperatur stieg bis 124°, bis der ganze Inhalt des Röhrchens geschmolzen war.

*) Die Löslichkeit wurde durch Titriren mit einer Natronlauge von bekanntem Gehalte bestimmt. Dieses Verfahren bewährte sich sehr gut, indem die Säure eine starke Reaction auf Lackmus zeigte. Ein Eindampfen der Lösung war deshalb nicht ausführbar, weil mit den Wasserdämpfen Säure sich verflüchtigte.

Folgende Analysen wurden mit der bei 100° C. getrockneten Säure ausgeführt :

- I. 0,344 Grm. gaben 0,715 Kohlensäure und 0,267 Wasser *).
- II. 0,290 Grm. gaben 0,602 Kohlensäure und 0,224 Wasser.

	berechnet		gefunden	
			I.	II.
C_{18}	108	57,4	56,6	56,6
H_{16}	16	8,5	8,6	8,6
O_8	64	34,1	34,8	34,8
	188	100,0	100,0	100,0.

Das Silbersalz, erhalten durch Fällen der Lösung des Ammoniaksalzes mit salpetersaurem Silber, bildet ein weißes Pulver, welches feucht am Lichte sich leicht verändert. Bei 100° getrocknet hinterließen :

- I. 0,323 Grm. 0,174 Grm. Silber = 53,8 pC.
- II. 0,338 " 0,181 " " = 53,8 "
- III. 0,235 " 0,126 " " = 53,5 "

Bei der Analyse gaben :

- I. 0,467 Grm. 0,453 Kohlensäure und 0,148 Wasser.
Im Schiffchen blieben 0,252 Silber.
- II. 0,681 Grm. 0,659 Kohlensäure und 0,211 Wasser.
Im Schiffchen blieben 0,367 Silber.

*) Alle diese, so wie folgende Analysen wurden im Sauerstoffstrome ausgeführt; die Substanz war in einem kleinen Platinschiffchen enthalten, welches in das Rohr geschoben wurde. Fast durchgängig wurde der Kohlenstoffgehalt bei der Säure zu niedrig gefunden, während bei dem Silbersalze die Zahlen die größte Uebereinstimmung zeigten. Diefs, wie das Zuniedrigfinden des Wasserstoffs konnte ich mir nicht erklären.

	berechnet		gefunden	
			I.	II.
C ₁₈	108	26,8	26,4	26,3
H ₁₄	14	3,4	3,5	3,4
Ag ₂	216	53,7	53,7	53,8
O ₈	64	16,1	16,4	16,5
	402	100,0	100,0	100,0.

Das Barytsalz, erhalten durch Sättigen der Säure mit frisch gefälltem kohlen saurem Baryt, stellt nach dem Eindampfen und Trocknen neben Schwefelsäure eine weiße, porcellanartig undurchsichtige Masse dar. Dasselbe ist wasserfrei und nach der Formel $C_{18}H_{14}O_4 \left\{ \begin{matrix} O_4 \\ 2 Ba \end{matrix} \right\}$ zusammengesetzt.

- I. 0,350 Grm. gaben 0,252 schwefels. Baryt = 42,3 pC.
 II. 0,277 „ „ 0,199 „ „ = 42,2 „
 III. 0,5695 „ „ 0,408 „ „ = 42,2 „

	berechnet		gefunden		
			I.	II.	III.
C ₁₈	108	33,7	—	—	—
H ₁₄	14	4,3	—	—	—
Ba ₂	137	42,4	42,3	42,2	42,2
O ₈	64	19,6	—	—	—
	323	100,0.			

Der Aethyläther der Lepargylsäure wurde erhalten durch Einleiten von Chlorwasserstoffgas in die alkoholische Lösung der Säure. Derselbe bildet eine gelblich gefärbte, schwach nach Reinetten riechende Flüssigkeit, leichter als Wasser; bei einem Versuche denselben zu destilliren farbte sich der Aether bei 260° braun, ohne dafs etwas überging.

0,2665 Grm. des unter der Luftpumpe getrockneten Aethers gaben 0,623 Kohlensäure und 0,233 Wasser.

	berechnet		gefunden
C_{26}	156	63,9	63,7
H_{24}	24	9,8	9,9
O_8	64	26,3	26,4
	244	100,0	100,0.

Die erhaltenen Resultate lassen keinen Zweifel über die Eigenthümlichkeit dieser neuen Säure zu. Ich habe den Namen Lepargylsäure gewählt, und zwar ist derselbe gebildet durch Versetzung der Sylben der correspondirenden einbasischen Säure, der Pelargonsäure, um daran zu erinnern, daß die Säure 18 Atome Kohlenstoff enthält.

Zur Gewinnung der Lepargylsäure war nicht alle Korksäure verwandt worden; der noch übrig gebliebene Theil wurde einer Behandlung mit Aether unterworfen, in der Voraussetzung, daß dieses Lösungsmittel wie Wasser zuerst die Säuren vom niedersten Atomgewichte auflöst; ich fand jedoch die Voraussetzung nicht bestätigt.

Ein Gewichtstheil Korksäure wurde mit 2 Gewichtstheilen Aether übergossen unter öfterem Umschütteln 24 Stunden stehen gelassen, nach welcher Zeit die klare Lösung abgossen wurde; der Rückstand wurde wieder mit Aether übergossen, und so fort, bis nach viermaliger Behandlung alles gelöst war.

Jede Lösung wurde für sich verdunstet und getrennt aufbewahrt; von allen 4 Portionen wurde ein Silbersalz dargestellt; das des ersten Auszugs ergab 52 pC. Silber, das des zweiten 53,9 pC., das des dritten 55,5 pC., das des vierten 57 pC. Silber.

Der Aether hatte also zuerst im Wesentlichen die Säuren vom höchsten Atomgewichte gelöst; aus der ersten Lösung war eine Säure ausgeschieden, deren Silbersalz dem der Sebacylsäure nahe kam. Diese Säure wurde wiederholt aus

Wasser umkrystallisirt und so ein Körper erhalten, welcher aus feinen weissen, zart sich anführenden Körnchen bestand, schon bei 98° C. schmolz, dessen Ammoniaksalz mit Silbersalpeter einen weissen flockigen Niederschlag gab.

0,2455 Grm. dieses Silbersalzes hinterliessen 0,1260 Silber = 51,3 pC.; diese Zahl stimmt sehr mit der für die Sebacylsäure berechneten überein, so dafs ich diesen Körper dafür hielt, welches ich jedoch nicht durch die Analyse der Säure selbst bestätigt fand.

I. 0,3132 Grm. bei 110° getrocknet gaben 0,636 Kohlensäure und 0,241 Wasser.

II. 0,2872 Grm., ebenso getrocknet, gaben 0,5915 Kohlensäure und 0,2174 Wasser.

gefunden		Sebacylsäure berechnet	
I.	II.		
C	55,7	C ₂₀	120 59,4
H	8,1	H ₁₈	18 8,9
O	36,2	O ₈	64 31,7
<hr/>		<hr/>	
	100,0		202 100,0.

0,2835 Grm. des Silbersalzes gaben 0,305 Kohlensäure und 0,1006 Wasser.

Im Schiffchen blieben 0,1458 Silber.

gefunden		Sebacylsaures Silber berechnet	
C	29,3	C ₂₀	120 28,8
H	3,9	H ₁₆	16 3,8
Ag	51,4	Ag ₂	216 51,9
O	15,4	O ₈	64 15,5
<hr/>		<hr/>	
	100,0		416 100,0.

Aus Mangel an Material war ich nicht im Stande, die Säure näher zu studiren. Aus der Analyse der Säure läßt sich die Formel C₂₀H₁₈O₁₀ berechnen, welche Formel

Laurent*) einer Säure beilegt, welche derselbe durch Aether aus Korksäure auszog; Laurent nannte die Säure Azelainsäure.

Korksäure. — Aus der Mutterlauge der Lepargylsäure wurde durch weiteres Eindampfen die Korksäure rein erhalten.

Die so erhaltene Korksäure stellt einzelne weisse, sich zart anfühlende Körner dar, welche beim Schmelzen auf dem Platinbleche zu einer strahlig-krystallinischen Masse erstarren. In einem feinen Haarröhrchen fand ich den Schmelzpunkt bei $120^\circ C.$, bei welcher Temperatur jedoch erst ein Theil geschmolzen war; bei 128° war Alles geschmolzen.

100 Theile Wasser von 18° lösen 1,014 Theile Korksäure; eine heifs bereitete Lösung, welche nach dem Erkalten eine reichliche Menge Korksäure ausschied, enthielt bei 18° in 100 Theilen noch 2,32 Theile Korksäure gelöst.

0,367 Grm. geschmolzener Korksäure gaben bei der Analyse 0,734 Kohlensäure und 0,267 Wasser.

	berechnet		gefunden
C_{16}	96	55,17	54,50
H_{14}	14	8,04	8,06
O_6	64	36,79	37,44
	174	100,00	100,00.

Das korksäure Silber stellt ein weisses Pulver dar; bei 100° getrocknet gaben :

0,489 Grm. 0,269 Grm. Silber = 55,01 pC.

0,377 Grm. 0,207 Grm. Silber = 55,17 pC.

0,5705 Grm. 0,529 Kohlensäure und 0,172 Wasser.

*) Ann. de Chim. et de Phys. T. LXVI, 172.

	berechnet		gefunden
C ₁₆	96	24,74	25,2
H ₁₂	12	3,09	3,3
Ag ₂	216	55,67	55,1
O ₈	64	16,50	16,4
	388	100,00	100,0.

Pimelinsäure. — Die Pimelinsäure bildet aus Wasser häufig umkrystallisirt Krusten, welche aus einzelnen länglichen Körnern bestehen, viel gröfser als die der Korksäure, deren Körner sich nie zu Krusten vereinigen; unter der Loupe betrachtet lassen diese Körner durchaus keine Form erkennen.

In einem Kölbchen erhitzt giebt die Säure beim Schmelzen Wasser aus, ein Theil verflüchtigt sich in Form stechender, zum Husten reizender Dämpfe, der gröfste Theil bleibt im Retörtchen zurück und färbt sich bei weiterer Einwirkung der Hitze dunkeler. Sie schmilzt genau bei 130° C.

100 Th. Wasser von 18° lösen 2,56 Th. Säure, in kochendem Wasser ist dieselbe außerordentlich löslich. Eine heifs bereitete Lösung, welche nach dem Erkalten Krystalle ausschied, enthielt bei 18° in 100 Th. noch 4,32 Th. Säure gelöst.

Die bei 100° getrocknete Säure gab bei der Analyse einen Kohlenstoffgehalt, welcher für den aus der Formel C₁₄H₁₂O₈ berechneten zu niedrig war. Ich war erstaunt über dieses Resultat; ich hatte eine Säure, deren Silbersalz genau den für die Pimelinsäure berechneten Gehalt ergab, die bei der Analyse einen Kohlenstoffgehalt gab, welcher dem für die Adipinsäure berechneten nahe kam. Bei einem Sublimationsversuche hatte ich gefunden, dafs die geschmolzene Säure Wasser abgiebt*), ich erklärte mir daher den zu

*) Die Säuren der Reihe C_nH_{2n-2}O₈ scheinen alle, wie die Oxalsäure, mit 2 Aequivalenten Krystallwasser zu krystallisiren. Die Oxalsäure

geringen Kohlenstoffgehalt durch einen Rückhalt an Wasser. Die Säure wurde nun längere Zeit einige Grade über ihren Schmelzpunkt erhitzt; diese Säure gab einen höheren Kohlenstoffgehalt, derselbe war jedoch immer noch zu niedrig. Es wurde nun versucht, die Säure zu destilliren und solche deshalb in einem kleinen Retörtchen in einem Luftbade erhitzt; dieselbe gab reichlich Wasser aus, es verflüchtigte sich jedoch äußerst wenig, bei 280° färbte sich der Rückstand in der Retorte braun, das Erhitzen wurde deshalb nicht weiter fortgesetzt. Der braun gefärbte Inhalt in der Retorte schien mir nicht zur Analyse geeignet; derselbe wurde in einer Mischung von wasserfreiem Aether und Alkohol gelöst; die gelbliche Lösung setzte schwarze Flocken ab, welche durch Filtriren getrennt wurden; beim Verdunsten blieb eine schwach gelb gefärbte Säure zurück, die bei der Analyse den richtigen Kohlenstoffgehalt gab.

Die bei 100° C. getrocknete Säure gab einen Kohlenstoffgehalt, welcher mit einer Säure plus 1 Atom Krystallwasser übereinstimmt; wahrscheinlich krystallisirt die Säure mit 2 Atom Wasser, wovon jedoch beim Trocknen an der Luft ein Theil verloren geht. Ein Versuch, dieses Wasser direct zu bestimmen, mißlang; es wurde nämlich eine

schmilzt bei 98° in ihrem Krystallwasser, verliert dasselbe schwierig, bei etwas höherer Temperatur sublimirt ein Theil wasserfrei, der größte Theil zersetzt sich unter Bildung von Kohlenoxyd, Kohlensäure und Ameisensäure. Bei den andern Gliedern geht beim Trocknen an der Luft ein Theil dieses Wassers verloren, ein anderer Theil beim Schmelzen, ein geringer Rückhalt davon wird hartnäckig festgehalten; dies scheint mir zu erklären, weshalb bei der Analyse der Säure immer ein zu geringer Kohlenstoffgehalt gefunden wurde. Für die Bernsteinsäure ist es bewiesen, daß dieselbe bei oft genug wiederholter Sublimation in das Anhydrid übergeht, für die andern Glieder findet dies ebenfalls statt, sofern dieselben unzersetzt flüchtig sind.

gewogene Quantität der Säure einige Grade über den Schmelzpunkt erhitzt, über die geschmolzene Säure liefs ich einen trockenen Luftstrom streichen, es verflüchtigten sich jedoch mit den Wasserdämpfen auch Säuretheilchen.

Bei der Analyse ergaben :

- I. 0,244 Grm. bei 100° getrockneter Säure 0,441 Kohlensäure und 0,163 Wasser.
 II. 0,274 Grm. 0,491 Kohlensäure und 0,183 Wasser.

	berechnet		gefunden	
	I.	II.	I.	II.
C ₁₄	84	49,7	49,3	49,8
H ₁₃	13	7,6	7,4	7,4
O ₉	72	42,7	43,3	42,8
	169	100,0	100,0	100,0.

Von der geschmolzenen Säure gaben :

- I. 0,510 Grm. 0,961 Kohlensäure und 0,341 Wasser.
 II. 0,343 „ 0,642 „ „ 0,4055 „
 III. 0,4055 „ 0,7605 „ „ 0,274 „
 IV. 0,388 „ welche bei dem Destillationsversuch in der Retorte geblieben, daraus durch wasserfreien Aether und Alkohol gelöst, 0,752 Kohlensäure und 0,268 Wasser.

	berechnet		gefunden			
	I.	II.	I.	II.	III.	IV.
C ₁₄	84	52,5	51,52	51,05	51,1	52,82
H ₁₃	12	7,5	7,40	7,60	7,4	7,62
O ₈	64	40,0	41,08	41,35	41,5	39,50
	160	100,0	100,00	100,00	100,0	100,00.

Das pimelinsäure Silber, erhalten durch Fällen der Lösung des Ammoniaksalzes mit salpetersaurem Silber, ist ein weisses, am Licht wenig veränderliches Pulver.

Bei 100° C. getrocknet hinterließen 0,400 Grm. 0,231 Grm. Silber = 57,7 pC.,

0,5245 Grm. gaben bei der Analyse 0,430 Kohlensäure und 0,132 Wasser.

Im Schiffchen blieben 0,3205 Grm. Silber.

	berechnet		gefunden	
			I.	II.
C_{14}	84	22,46	22,39	—
H_{10}	10	2,67	2,70	—
Ag_2	216	57,75	57,30	57,7
O_8	64	17,12	17,61	—
	374	100,00	100,00.	

Die Barytverbindung wurde erhalten, durch Sättigen der Säure mit frisch gefälltem kohlen-saurem Baryt; sie bildet nach dem Eindampfen weiße undurchsichtige warzige Krusten ohne erkennbare Form, unter Wasser erscheinen diese Krusten durchsichtig. Das Salz ist wasserfrei nach der Formel



0,630 Grm. gaben 0,491 schwefelsauren Baryt.

	berechnet		gefunden
C_{14}	84	—	—
H_{10}	10	—	—
Ba_2	137	46,4	45,8
O_8	64	—	—
	295.		

Adipinsäure. — Die Adipinsäure stellt aus wässriger Lösung krystallisirt Krusten dar, welche aus einzelnen halbkugeligen, weissen, undurchsichtigen, weichen Warzen bestehen, die aus einer Aneinanderhäufung kleiner Kryställchen zusammengesetzt scheinen. In einem Kölbchen erhitzt, giebt sie beim Schmelzen zuerst Wasser aus, dann sublimirt dieselbe in Gestalt langer feiner Nadeln. Beim Destilliren in einem Retörtchen verdichtet sich der übergehende Theil in

dem Halse desselben zu einer strahlig-krystallinischen Masse, ein Theil verdichtet sich beim Erkalten des Retörtchens in Form langer Nadeln. Sie hinterläßt dabei einen geringen kohligen Rückstand. Sie schmilzt bei 140° C.

100 Theile Wasser von 18° lösen 7,73 Theile Säure; eine heiß bereite Lösung, welche beim Erkalten reichlich Krystalle absetzte, enthielt in 100 Theilen bei 18° C. noch 8,61 Theile gelöst.

Die bei 100° getrocknete Säure gab, wie die Pimelinsäure, bei der Analyse einen Kohlenstoffgehalt, welcher für den aus der Formel $C_{12}H_{10}O_8$ berechneten zu niedrig war. Die erhaltenen Zahlen stimmten vielmehr sehr nahe mit einer Säure, welche ein Atom Krystallwasser enthält; ein Versuch, dieses Wasser zu bestimmen, mißlang, wie bei der Pimelinsäure.

Von der bei 100° getrockneten Säure gaben :

- I. 0,376 Grm. 0,673 Kohlensäure und 0,224 Wasser.
 II. 0,3955 „ 0,673 „ „ 0,238 „
 III. 0,3873 „ 0,6805 „ „ 0,2365 „

	berechnet		gefunden		
			I.	II.	III.
C ₁₂	72	46,4	46,2	46,4	47,8
H ₁₁	11	7,0	6,6	6,6	6,8
O ₈	72	46,6	47,2	47,0	45,4
	155	100,0	100,0	100,0	100,0.

- I. 0,383 Grm. der geschmolzenen Säure gaben 0,678 Kohlensäure und 0,233 Wasser.
 II. 0,3779 Grm. längere Zeit unter der Luftpumpe getrockneter Säure gaben 0,6695 Kohlensäure und 0,236 Wasser.
 III. 0,4102 Grm. sublimirter Säure gaben 0,745 Kohlensäure und 0,246 Wasser.

	berechnet		gefunden		
			I.	II.	III.
C_{12}	72	49,31	48,2	48,3	49,5
H_{10}	10	6,84	6,8	6,9	6,6
O_8	64	43,85	45,0	44,8	43,9
	146	100,00	100,0	100,0	100,0.

Das adipinsäure Silber ist ein weißes Pulver; bei 100° getrocknet hinterließen 0,3385 Grm. 0,2055 Silber, = 60,05 pC.

0,673 Grm. gaben bei der Analyse 0,485 Kohlensäure und 0,131 Wasser. Im Schiffchen blieben 0,405 Silber.

	berechnet		gefunden
C_{12}	72	20,00	19,65
H_8	8	2,22	2,16
Ag_2	216	60,00	60,17
O_8	64	17,78	18,02
	360	100,00	100,00.

Die Barytverbindung, erhalten durch Sättigen der Säure mit kohlen-saurem Baryt, bildet neben Schwefelsäure getrocknet weiße undurchsichtige warzige Massen. Das Salz ist wasserfrei nach der Formel $C_{12}H_8O_4 \left\{ \begin{matrix} 2 \\ Ba \end{matrix} \right\} O_4$ zusammengesetzt.

0,615 Grm. dieses Barytsalzes gaben 0,498 schwefel-sauren Baryt.

	berechnet		gefunden
C_{12}	72	—	—
H_8	8	—	—
Ba_2	137	48,0	47,5
O_8	64	—	—
	281.		

Die Kalkverbindung bildet dem Barytsalze ähnliche weiße undurchsichtige warzige Massen, welche unter Wasser durchsichtig erscheinen.

0,5785 Grm. verloren von 100 bis 200° 0,0505 Wasser und gaben 0,378 schwefelsauren Kalk. Diese gefundenen Zahlen entsprechen der Formel $\left. \begin{array}{l} C_{12}H_8O_4 \\ 2 Ca \end{array} \right\} O_4 + 2 HO$.

	berechnet	gefunden	
C ₁₂	120	—	—
H ₈	8	—	—
Ca ₂	40	19,8	19,2
O ₈	64	—	—
2 HO	18	8,9	8,7
	202.		

Lipinsäure. — Diese von Laurent *) aufgefundene Säure war seither von keinem Forscher unter den Oxydationsproducten der Fette mit Salpetersäure mehr aufgefunden worden, so dafs Zweifel über die Existenz dieser Säure entstanden waren, wozu besonders die von Laurent angegebene procentische Zusammensetzung Veranlassung gab. Arppe **) war der Erste, welcher durch Vergleichung der procentischen Zusammensetzung der Bernsteinsäure mit der Lipinsäure die Vermuthung aussprach, dieselbe sei identisch mit ersterer. Gerhardt ***) liefs darauf hin durch Bräunlin eine Analyse und vergleichende Studien zwischen der Lipinsäure und der Bernsteinsäure anstellen, welche zu dem Resultate führte, dafs die von Laurent Lipinsäure genannte Säure, wovon Gerhardt eine Probe besafs, nichts als Bernsteinsäure sei. Nichts desto weniger existirt die Lipinsäure doch; Laurent belegte sie mit diesem Namen und analysirte eine lipinsäurehaltige Bernsteinsäure, nicht, wie Arppe glaubt, eine Bernsteinsäure, welcher etwas Pimelin- oder

*) Ann. de Chim. et de Phys. LXVI, 169.

**) Diese Annalen XCV, 251.

***) Traité de Chim. org. IV, 923.

Adipinsäure beigemischt war, in welchem Falle Arppe die Existenz der Adipinsäure für zweifelhaft hält. Es existirt für jede Zusammensetzungs-differenz C_2H_2 der Reihe $C_nH_{n-2}O_8$, von $C_8H_8O_8$ bis $C_{20}H_{18}O_8$, eine Säure, welche sich durch fractionirte Fällung nicht weiter spalten läßt und sich durch bestimmt ausgesprochene physikalische und chemische Eigenschaften, sowohl für sich, als auch in ihren Salzen von dem vorhergehenden und folgenden Gliede unterscheidet.

Laurent*) legte seiner Lipinsäure die Formel $C_{10}H_8O_{10}$ bei, welche Formel auch Gerhardt annimmt. Gmelin**) legte derselben die Formel $C_{10}H_8O_8$ bei; nach diesen Formeln gehörte die Säure der Reihe $C_nH_{n-2}O_8$ nicht an. Das Resultat meiner Analysen führt zu der Formel $C_{10}H_8O_8$, so daß die Lipinsäure an die Stelle der von Gerhardt in die Reihe aufgenommenen Pyroweinsäure gehört, welche durchaus mit der Lipinsäure nicht identisch ist.

Bei der Lipinsäure ist die Erwähnung der Schlieper'schen Arbeit***) über die Oxydationsproducte der Fettsäure mit Salpetersäure am Orte. Schlieper fand als einziges Product der Einwirkung der Salpetersäure auf Fettsäure die Pyroweinsäure; die Resultate seiner Analyse stimmen mit der für die Pyroweinsäure berechneten procentischen Zusammensetzung recht gut, im Silbersalz fand derselbe jedoch 2 bis 3 pC. zu wenig. Arppe †), welcher eine gründliche Untersuchung der Pyroweinsäure angestellt hat, wiederholte die Arbeit von Schlieper und zeigte, daß derselbe ein Säuregemenge analysirt hat. Arppe fand unter den Oxydationsproducten der Fettsäure eine neue Säure, die Oxypyrolsäure

*) *Traité de Chim. org.* II, 122.

**) *Handbuch d. org. Chem.* V.

***) *Diese Annalen* LXX, 121.

†), *Dieselbst* XCV, 251.

und Bernsteinsäure. Die Oxypyrolsäure von Arppe ist jedoch sicher nichts als Pimelinsäure, wie aus der Vergleichung der angegebenen Eigenschaften in Bezug auf äußeres Ansehen, Löslichkeit, Schmelzpunkt, Gehalt des Silbersalzes mit denen der Pimelinsäure hervorgeht. Sicher finden sich unter den Oxydationsproducten der Fettsäure außer Bernsteinsäure auch Adipin- und Lipinsäure.

Die Lipinsäure unterscheidet sich in ihrem äußeren Ansehen wesentlich von den vorhergehenden Gliedern der Reihe $C_nH_{n-2}O_8$. Sie bildet aus Wasser krystallisirt durchscheinende Krusten, welche aus der Aneinanderlagerung runder harter Warzen bestehen, die wieder aus der Anhäufung von kleinen Prismen gebildet sind. In einer concentrirten Lösung krystallisirt häufig ein Theil von der Oberfläche der Flüssigkeit aus; es entstehen dann nach oben flache, nach unten halbkugelige Warzen, welche sich zu Kränzen vereinigen; es ist diefs eine Eigenschaft, die zwar nicht ausschließlic der Lipinsäure zukommt, doch ist die Erscheinung bei ihr am häufigsten und schönsten.

In einem Retörtchen erhitzt giebt sie reichlich Wasser und destillirt dann unter Hinterlassung eines kleinen kohligen Rückstandes über. Die einmal destillirte Säure sublimirt zwischen zwei Uhrgläsern schon bei 100° in Gestalt langer glänzender Nadeln. Bei oft genug wiederholter Destillation geht die Lipinsäure nach und nach in das Anhydrid über. Der Schmelzpunkt der Säure wurde bei 151° C. gefunden.

100 Theile Wasser von 18° C. lösen 10,56 Th. Lipinsäure.

- I. 0,362 Grm. bei 100° getrockneter Säure gaben 0,5855 Kohlensäure und 0,194 Wasser.
- II. 0,3515 Grm. geschmolzener Säure gaben 0,574 Kohlensäure und 0,198 Wasser.
- III. 0,4363 Grm. einmal sublimirter Säure gaben 0,748 Kohlensäure und 0,223 Wasser.

IV. 0,3515 Grm. zweimal sublimirter Säure gaben 0,6135 Kohlensäure und 0,162 Wasser.

	berechnet		gefunden			
			I.	II.	III.	IV.
C_{10}	60	45,5	44,10	44,3	46,9	47,4
H_8	8	6,0	5,95	6,2	5,6	5,1
O_8	64	48,5	49,95	49,5	47,5	47,5
	132	100,0	100,00	100,0	100,0	100,0.

Das lipinsaure Silber bildet ein weißes Pulver.

0,412 Grm. bei 100° C. getrocknet hinterließen 0,258 Silber = 62,3 pC.

0,411 Grm. gaben 0,255 Silber = 62,04 pC.

I. 0,531 Grm. dieses Salzes gaben bei der Elementaranalyse 0,338 Kohlensäure und 0,093 Wasser.

0,5435 Grm. Silbersalz von einer andern Portion Lipinsäure bereitet gaben 0,341 Silber = 62,7 pC.

II. 0,6865 Grm. dieses Silbersalzes gaben 0,425 Kohlensäure und 0,108 Wasser.

Im Schiffchen blieben 0,430 Grm. Silber.

III. 0,704 Grm. gaben 0,436 Kohlensäure und 0,110 Wasser.

	gefunden		berechnet		
			I.	II.	III.
C_{10}	60	17,34	17,35	16,88	16,90
H_8	6	1,73	1,93	1,76	1,73
Ag_3	216	62,40	62,11	62,50	62,50
O_8	64	18,53	18,61	18,86	18,87
	346	100,00	100,00	100,00	100,00.

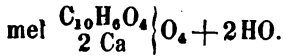
Der lipinsaure Kalk, erhalten durch Sättigen der Säuren mit kohlenurem Kalk, bildet nach dem Abdampfen und Trocknen neben Schwefelsäure eine weißse undurchsichtige warzige Masse.

I. 0,600 Grm. dieses Kalksalzes neben Schwefelsäure ge-

trocknet verloren von 100 bis 200° 0,058 Wasser und gaben 0,4215 Grm. schwefelsauren Kalk.

II. 0,535 Grm. gaben 0,380 schwefelsauren Kalk.

Das Salz enthält 2 Atome Krystallwasser nach der Formel



	berechnet		gefunden	
			I.	II.
C ₁₀	60	—	—	—
H ₆	6	—	—	—
Ca ₂	40	21,2	20,7	20,9
O ₈	64	—	—	—
2 HO	18	9,5	9,6	—
	<hr/> 188.			

Das lipinsäure Natron, erhalten durch Sättigen der Säure mit kohlen-saurem Natron, bildet neben Schwefelsäure gestellt Krystalle in Form flacher rhombischer Säulen, welche dem monoklinometrischen Systeme anzugehören scheinen. An der Luft verwittern dieselben leicht; das Salz läßt sich bis 220° ohne Zersetzung erhitzen, der Wasserverlust bei dieser Temperatur entspricht am nächsten 12 Aequivalenten.

I. 0,782 Grm. verloren bis 200° 0,310 Wasser und gaben 0,398 schwefelsaures Natron.

II. 0,767 Grm. verloren 0,296 Wasser und gaben 0,396 schwefelsaures Natron.

III. 0,352 Grm. verloren 0,136 Wasser und gaben 0,138 kohlen-saures Natron.

	berechnet		gefunden		
			I.	II.	III.
C ₁₀	60	—	—	—	—
H ₆	6	—	—	—	—
Na ₂	46	16,20	16,4	16,7	17,01
O ₈	64	—	—	—	—
12 HO	108	38,02	39,7	38,5	38,60
	<hr/> 284.				

Da die Lösung des lipinsäuren Ammoniaks durch schwefelsaures Kupferoxyd nicht gefällt wird, so versuchte ich die Darstellung des Kupfersalzes durch Sättigen der Säure mit kohlensaurem Kupferoxyd. Ich erhielt eine grüne Lösung, welche beim Eindampfen schuppige Krystalle absetzte, die jedoch die neutrale Verbindung nicht darstellten, sondern ein Gemenge des Salzes mit noch unverbundener Säure. Durch lang fortgesetztes Kochen der Säure mit überschüssigem kohlensaurem Kupferoxyd war ich nicht dahin gelangt, die Verbindung zu erhalten. Von den grünen Krystallschuppen wurde eine gewogene Menge in einem Platintiegel zwischen 150 und 200° erhitzt, bis derselbe an Gewicht nicht mehr abnahm. Durch das Erhitzen wurde die unverbundene Lipinsäure verjagt, das Salz blieb bei dieser Temperatur unverändert.

0,1775 Grm. dieses blaugrünen Salzes hinterließen beim Glühen an der Luft 0,0715 Kupferoxyd = 32,05 pC. Kupfer.

	berechnet		gefunden
C_{10}	60	—	—
H_6	6	—	—
Cu_2	64	32,9	32,05
O_8	64	—	—
	<hr/>		
	194.		

Um mich zu überzeugen, in wie fern die von einigen Chemikern angenommene Identität der Lipinsäure mit der Pyroweinsäure richtig sei, stellte ich einige vergleichende Versuche an.

Beiden Säuren kommt dieselbe empirische Formel $C_{10}H_6O_8$ zu; die Pyroweinsäure krystallisiert deutlich in schiefen Prismen von rhombischer Basis, die Lipinsäure konnte ich nur in Form von Warzen erhalten, ohne erkennbare Form.

Die Pyroweinsäure ist viel löslicher als die Lipinsäure; erstere schmilzt bei 110°, letztere bei 151°.

Das Ammoniak Salz der Pyroweinsäure wird durch Chlorcalcium gefällt, der pyroweinsaure Kalk bildet ein weißes krystallinisches Pulver; das Ammoniak Salz der Lipinsäure wird durch Chlorcalcium nicht gefällt. Diefs sind Unterschiede, welche stark gegen die Identität dieser zwei Säuren sprechen.

Bernsteinsäure. — Die Bernsteinsäure, aus der letzten Mutterlauge erhalten, bildet aus Wasser krystallisirt harte durchscheinende Warzen, aus strahlig zusammengefügtten Prismen bestehend; aus Alkohol krystallisirt erscheint dieselbe in der Form langer dünner Blättchen.

- I. 0,481 Grm. bei 100° getrockneter Säure gaben 0,721 Kohlensäure und 0,225 Wasser.
 II. 0,421 Grm. einmal sublimirte Säure gaben 0,672 Kohlensäure und 0,188 Wasser.

	berechnet		gefunden
			I.
C ₈	48	40,68	40,87
H ₆	6	5,09	5,19
O ₈	64	54,23	53,94
	118	100,00	100,00
			II.
C ₈	48	44,04	43,50
H ₆	5	4,59	4,95
O ₇	56	51,37	51,55
	109	100,00	100,00.

Von dem Silbersalz bei 100° getrocknet gaben :
 0,444 Grm. 0,287 Silber = 64,6 pC.
 0,336 Grm. 0,217 Silber = 64,5 pC.
 0,573 Grm. 0,300 Kohlensäure und 0,074 Wasser.

	berechnet		gefunden
C_8	48	14,46	14,15
H_4	4	1,20	1,40
Ag_2	216	64,80	64,55
O_8	64	19,54	19,90
	332	100,00	100,00.

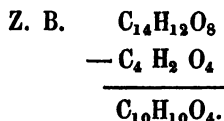
Versuche, welche angestellt wurden, in der letzten Mutterlauge, die Oxalsäure, oder die Säure zwischen dieser und der Bernsteinsäure aufzufinden, hatten ein negatives Resultat.

Durch die vorstehende Arbeit ist die Reihe der zwei-basischen organischen Säuren von der allgemeinen Formel $C_nH_{n-2}O_8$ um ein Glied vermehrt, und die Existenz eines zweifelhaften festgestellt worden; so daß die Reihe nun aus folgenden Gliedern besteht :

Oxalsäure	$C_4 H_2 O_8$
Fehlt	$C_6 H_4 O_8$
Bernsteinsäure . . .	$C_8 H_6 O_8$
Lipinsäure	$C_{10} H_8 O_8$
Adipinsäure	$C_{12} H_{10} O_8$
Pimelinsäure	$C_{14} H_{12} O_8$
Korksäure	$C_{16} H_{14} O_8$
Lepargylsäure	$C_{18} H_{16} O_8$
Sebacylsäure	$C_{20} H_{18} O_8$.

Alle Glieder aufser dem letzten sind als Producte der Einwirkung von Salpetersäure auf Fette nachgewiesen. Ihre Zersetzungsproducte sind noch fast gar nicht bekannt. Gerhardt führt von mehreren Gliedern an, daß dieselben durch Schmelzen mit Kalihydrat unter Entwicklung von Wasserstoff in flüchtige Säuren übergehen; so fand derselbe, daß die Pimelinsäure bei dieser Behandlung eine flüchtige Säure giebt von dem Geruche der Baldriansäure. Ist dies der Fall, so würden alle Glieder durch Schmelzen mit Kalihydrat in

eine einbasische fette Säure übergehen, welche 4 Atome Kohlenstoff, 2 Atome Wasserstoff und 4 Atome Sauerstoff weniger enthält, als die zweibasische Säure, woraus sie entstanden.



In Bezug auf die physikalischen Eigenschaften war es von Interesse, ähnliche Gesetzmäßigkeiten aufzufinden, wie sie Kopp für die Glieder anderer homologer Reihen auffand.

In dem äußeren Ansehen sind es immer zwei Glieder, welche nahe stehen, das erste und das letzte Glied stehen allein.

Oxalsäure

Bernstein- und Lipinsäure

Adipin - „ Pimelinsäure

Kork - „ Lepargylsäure

Sebacylsäure.

Die Löslichkeit nimmt ab mit der Höhe des Atomgewichtes, ohne dafs aus den Versuchen eine constante Abnahme für den Unterschied von C_2H_2 hervorgeht.

100 Theile Wasser bei 18° C. lösen 0,46 Theile Lepargylsäure.

100 Theile Wasser bei 18° C. lösen 1,04 Theile Korksäure.

100 Theile Wasser bei 18° C. lösen 2,56 Theile Pimelinsäure.

100 Theile Wasser bei 18° C. lösen 7,73 Theile Adipinsäure.

100 Theile Wasser bei 18° C. lösen 10,56 Theile Lipinsäure.

100 Theile Wasser bei 10° C. lösen 20,00 Theile Bernsteinsäure (Lecanu und Serbat).

Die Schmelzpunkte ergaben folgende Unterschiede :

Die Sebacylsäure	schmilzt bei	127°	
„ Lepargylsäure	„	118°	} 6 6 10 11
„ Korksäure	„	124°	
„ Pimelinsäure	„	130°	
„ Adipinsäure	„	140°	
„ Lipinsäure	„	151°	
„ Bernsteinsäure	„	180°	

Außer dem letzten Glied, dessen Schmelzpunkt höher liegt als der der beiden vorhergehenden, nimmt der Schmelzpunkt mit der Höhe des Atomgewichtes ab, und zwar zwischen 6 und 11 Grad.

Es schien mir außerdem nicht überflüssig, das Verhalten des Ammoniaksalzes der verschiedenen Glieder gegen einige Reagentien zu prüfen, um darauf etwa eine sicherere und schnellere Trennung zu gründen, als durch fractionirtes Krystallisiren.

Die folgende Zusammenstellung giebt eine Uebersicht davon :

	CaO_3	PbO_A	FeOSO_3	Fe_2Cl_3	BaCl	CaCl
Lepargylsaurer Ammoniak	Blaugrüner Niederschlag	Weißer Niederschlag	Weißlicher Niederschlag	Hellgelber Niederschlag	Nichts. Auf Zusatz von Weingeist entsteht ein gelblicher Niederschlag	Gelatinöser Niederschlag
Korksaurer Ammoniak	deßgleichen	deßgleichen	deßgleichen	deßgleichen	deßgleichen	deßgleichen
Pimelinsaurer Ammoniak	deßgleichen	deßgleichen	deßgleichen	deßgleichen	Der Niederschlag auf Zusatz von Weingeist ist körnig	Auf Zusatz von Alkohol entsteht ein Niederschlag
Adipinsaurer Ammoniak	Der Niederschlag entsteht erst nach einiger Zeit	deßgleichen	Nichts	Dunkelgelber Niederschlag	deßgleichen	Der auf Zusatz von Alkohol entstehende Niederschlag löst sich größtentheils
Lipinsaurer Ammoniak	Nach längerer Zeit entsteht eine schwache Trübung	Der anfänglich entstehende Niederschlag löst sich zum Theil wieder	Nichts	deßgleichen	Der Niederschlag auf Zusatz von Weingeist wird krystallinisch	deßgleichen
Bernsteinsaurer Ammoniak	Klar	Weißer Niederschlag, welcher sich wieder löst	Nichts	deßgleichen	deßgleichen	deßgleichen

Seite 262 dieser Abhandlung erwähnte ich eines dicken ölartigen Körpers, der neben den in Wasser löslichen zwei-basischen Säuren bei der Oxydation der höheren fetten Säuren des Cocosnufsöles mittelst Salpetersäure erhalten wurde.

Laurent*) erwähnt eines ähnlichen Körpers, welcher die aus Oelsäure erhaltene Korksäure verunreinigte und beim Auflösen derselben in der Lösung in Form kleiner Oelkügelchen vertheilt war, welche sich erst nach längerem Stehen in der Wärme an dem Boden des Gefäßes sammelten.

Bromeis**) erwähnt eines ölartigen Körpers, welcher die aus Stearinsäure mittelst Salpetersäure erhaltene Margarinsäure verunreinigte, sich mit Kali blutroth färbte, welche Eigenschaft meinem Product auch zukommt. Beide Chemiker stellten weiter keine Untersuchung über die Natur dieses Körpers an.

Die Substanz stellte eine dicke zähe Masse schwerer als Wasser dar, in der einzelne weiße Körner zu bemerken waren. Diese weißen Körner waren von dem Aussehen der Korksäure; zur Reinigung davon wurde der Körper wiederholt mit heißem Wasser behandelt. Das Auswaschen dieser löslichen Substanz ging schwierig von statten, indem die einzelnen Körner, von der öligen Masse umhüllt, dem Lösungsmittel wenig Angriffspunkte boten.

Die durch wiederholtes Waschen gereinigte Substanz ist von gelbröthlicher Farbe, syrupdick, spec. Gewicht 1,093 bei 18° C., sehr wenig löslich in Wasser, löslich in Alkohol und concentrirter Salpetersäure, von stark bitterem Geschmack und eigenthümlichem Geruch. Beim Erhitzen färbt sich dieselbe bald dunkel, bei weiterem Steigen der Temperatur stößt dieselbe unter gelinder Verpuffung zum Husten rei-

*) Ann. de Chim. et de Phys. LXVI, 156.

**) Diese Annalen XXXV, 87 u. 97.

zende, nach salpetriger Säure riechende Dämpfe aus, verbrennt dann vollständig. Der beim Verbrennen auftretende Geruch und das Verpuffen liefs mich vermuthen, die Substanz sei ein Nitrokörper. Von dem Stickstoffgehalt überzeugte ich mich sicher durch Erhitzen mit Natronkalk.

Die Substanz neutralisirt die Lösung von Kali und Ammoniak vollständig, die Lösung in Kali ist tiefroth, die in Ammoniak mehr gelbroth; beim Eindampfen erhält man eine dicke Masse, welche sich nach und nach an der Luft dunkel schwarzbraun färbt, ohne Spur von Krystallisation zu zeigen.

In der Lösung des Ammoniaksalzes bringen Baryt-, Kalk-, Blei- und Kupfersalze flockige Niederschläge hervor, welche sich beim Umrühren zu pflasterartig zähen Massen zusammenballen. Salpetersaures Silber erzeugt einen gelblich-weißen flockigen Niederschlag, welcher an der Luft rasch rothbraun wird.

Das Silbersalz war unter allen Verbindungen mit Metallen die einzige, welche sich zur Untersuchung über die Natur dieses Körpers eignete; von anderen Verbindungen fand ich noch den Aethyläther zur Analyse geeignet. Dieser Aether wurde leicht erhalten durch Einleiten von Chlorwasserstoffgas in die alkoholische Lösung des Körpers; durch Waschen mit einer verdünnten Lösung von kohlen-saurem Natron wurde der Aether von der etwa nicht ätherificirten Säure befreit, dann mit Wasser gewaschen und neben Schwefelsäure getrocknet. Der Aether ist eine gelbe Flüssigkeit von dünnerer Consistenz als die Säure, hat das spec. Gew. 1,031 bei 18° C., besitzt einen angenehmen Obstgeruch.

Das Silbersalz, bereitet durch Fällen der Lösung des Ammoniaksalzes mit salpetersaurem Silber bei möglichstem Lichtabschlusse, bildet nach dem Trocknen neben Schwefelsäure unter der Luftpumpe eine gelblich-graue leichte Masse.

Von dem Silbersalz wurde behufs der Analyse zu verschiedenen Malen welches bereitet; die Salze der verschiedenen Bereitungen ergaben bei der Analyse kein übereinstimmendes Resultat.

Von dem Silbersalz der ersten Portion wurde eine Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Stickstoffbestimmung gemacht; dieselbe ergab folgendes :

I. 0,375 Grm. dieses Salzes hinterliessen 0,134 Silber.

0,3345 Grm. gaben beim Verbrennen 0,376 Kohlensäure und 0,142 Wasser.

Zur Stickstoffbestimmung nach der Dumas'sohen Methode wurden 1,0595 Grm., Silbersalz verwandt; diese gaben 60 CC. Stickgas gemessen bei 7° und 331,7'' Druck.

C	30,46
H	4,71
N	6,80
Ag	35,73
O	22,30
	100,00.

Das Ergebnifs dieser Analyse stimmt am nächsten mit einer Säure von der Formel $C_{16}H_{15}NO_4$ überein; es wäre die Nitrocaprylsäure.

Das Ergebnifs der Analyse der später dargestellten Silbersalze war folgendes :

II. 0,862 Grm. Silbersalz hinterliessen 0,2935 Silber.

0,560 Grm. gaben 0,691 Kohlensäure und 0,260 Wasser.

III. 0,393 Grm. Silbersalz hinterliessen 0,126 Silber.

0,649 " " " 0,212 "

0,442 " gaben 0,583 Kohlensäure und 0,252 Wasser.

	II.	III.
C	33,57	35,97
H	5,64	6,30
Ag	34,04	31,90.

Die Analyse mit der Substanz selbst wurde in der Art ausgeführt, daß dieselbe in einen etwa 6 Zoll langen Glasnachen getropft wurde, dieser wurde in das Verbrennungsröhr geschoben und das Kupferoxyd darüber gegossen; mit dem Aether wurde eben so verfahren.

I. 0,361 Grm. der Substanz gaben 0,7195 Kohlensäure und 0,270 Wasser.

II. 0,361 Grm. gaben 0,652 Kohlensäure und 0,253 Wasser.

Zur Stickstoffbestimmung nach der Dumas'schen Methode wurde 0,6015 Grm. der Substanz verwandt, diese gaben 47 CC. Stickgas gemessen bei 16° C. und 333,15^{mm} Druck.

	I.	II.
C	49,22	49,03
H	7,60	7,73
N	8,86	—

0,328 Grm. Aether gaben 0,669 Kohlensäure und 0,265 Wasser.

C	55,4
H	8,9.

Die Analysen der Silbersalze beweisen zur Genüge, daß der Körper aus einem Gemenge mehrerer nitrirten Säuren besteht, die zu trennen unmöglich war. Es wurde außerdem die Lösung des Ammoniaksalzes in drei Portionen fractionirt gefüllt; diese Fällungen ergaben folgende Resultate:

I. Fällung.

0,634 Grm. hinterließen 0,183 Silber = 28,89 pC.

0,712 „ „ 0,209 „ „ 29,3 „

II. Fällung.

0,426 Grm. hinterließen 0,142 Silber = 33,3 pC.

0,369 „ „ 0,121 „ „ 32,8 „

III. Fällung.

0,487 Grm. hinterließen 0,182 Silber = 37,4 pC.

0,335 „ „ 0,124 „ „ 37,0 „

Vergleicht man die gefundenen Zahlen mit der Zusammensetzung zweier Nitrosäuren, der Nitrocaprylsäure und Nitrocaprinsäure, so stimmen die Analysen der Säure mehr mit ersterer, die der Silbersalze mehr mit letzterer, so daß der Körper ein Gemenge beider zu sein und letztere vorherrschend zu enthalten scheint.

Nitrocaprylsäure

	berechnet		gefunden	
			I.	II.
C ₁₆	96	50,7	49,22	49,03
H ₁₆	15	7,9	7,60	7,73
N	14	7,4	8,86	—
O ₈	64	34,0	—	—
	189	100,0		

Nitrocaprinsäure

	berechnet	
C ₂₀	120	55,3
H ₁₉	19	8,7
N	14	6,4
O ₈	64	29,6
	217	100,0

Nitrocaprylsaures Silber

	berechnet		gefunden
			I.
C ₁₆	96	32,4	30,46
H ₁₄	14	4,7	4,70
N	14	4,7	6,80
Ag	108	36,4	35,73
O ₈	64	21,8	—
	296	100,0.	

Nitrocaprinsaures Silber

	berechnet		gefunden	
			II.	III.
C ₂₀	120	37,1	33,57	35,97
H ₁₈	18	5,2	5,14	6,30
N	14	4,3	—	—
Ag	108	33,2	34,04	31,90
O ₈	64	21,2	—	—
	324	100,0.		

Nitrocaryll-Aethyläther				Nitrocaprin-Aethyläther			
	$\left. \begin{array}{l} \text{H}_{14} \\ \text{C}_{10}\text{C}_4\text{H}_5 \\ \text{NO}_4 \end{array} \right\} \text{O}_4$		gefunden		$\left. \begin{array}{l} \text{H}_{18} \\ \text{C}_{20}\text{C}_4\text{H}_5 \\ \text{NO}_4 \end{array} \right\} \text{O}_4$		
C ₃₀	120	55,3	55,4	C ₂₄	144	58,9	
H ₁₈	19	8,7	8,9	H ₂₂	23	7,3	
N	14	6,4	—	N	14	5,7	
O ₈	64	29,6	—	O ₈	64	28,1	
	<hr/>				<hr/>		
	217	100,0			245	100,0	

Die Bildung dieser Nitrosäuren vermittelt sicher den Uebergang zwischen den einbasischen fetten Säuren und den zweibasischen, welche durch die Einwirkung der Salpetersäure daraus entstehen.

Die Wirkung der Salpetersäure scheint in der Art stattzufinden, daß aus den höheren Fettsäuren niedere entstehen; diese werden entweder nitriert, oder destilliren unverändert ab, wie die Oenanthylsäure und verwandte. Ein Theil des Kohlenstoffs tritt wohl in Form noch flüchtigerer Producte aus, wofür das Auftreten des die Respirationsorgane so heftig reizenden Körpers zu sprechen scheint. Durch weitere Einwirkung der Salpetersäure entstehen aus dem Gemenge der Nitrosäuren die verschiedenen zweibasischen Säuren, ohne daß dabei das Auftreten von Oenanthylsäure, noch das des die Respirationsorgane reizenden flüchtigen Körpers bemerkt wurde.

Ueber ammoniakalische Kobaltverbindungen ; nach *W. Gibbs* und *F. Genth*.

(Schluss der S. 174 abgebrochenen Abhandlung.)

Luteokobalt - Salze.

Die Luteokobalt-Salze sind gelb oder braungelb gefärbt, und lassen sich fast alle gut krystallisirt erhalten. Sie sind im Allgemeinen leichter löslich in Wasser, als die entsprechenden Roseokobalt-Salze; die Lösungen sind braungelb. Die Luteokobalt-Salze zeigen bei Gegenwart von Säuren im Allgemeinen große Beständigkeit, werden aber durch längeres Erhitzen mit Schwefelsäure zersetzt. In neutralen oder alkalischen Lösungen werden diese Salze, wie die der anderen Kobaltbasen, bei dem Kochen leicht zersetzt. Fast alle schmecken rein salzig. Die wasserhaltigen Luteokobalt-Salze verwittern im Allgemeinen in trockener Luft oder im leeren Raum und werden undurchsichtig, eigenthümlich porcellanartig glänzend und röthlichbraun. Die Luteokobalt-Salze lassen sich, wie die Salze der anderen hier beschriebenen Basen, durch directe Oxydation ammoniakalischer Kobaltlösungen erhalten; sie finden sich auch häufig unter den Zersetzungsproducten der Roseokobalt- und der Purpureokobalt-Salze. Dies ist bemerkenswerth, sofern die Constitution des Roseokobalts ($5 \text{NH}_3 \cdot \text{Co}_2\text{O}_3$) einfacher ist als die des Luteokobalts ($6 \text{NH}_3 \cdot \text{Co}_2\text{O}_3$). Das Luteokobalt ist, wie das Roseokobalt, eine dreisäurige Base.

Luteokobalt - Chlorid. — Eine ammoniakalische Lösung von Chlorkobalt, welcher eine reichliche Menge grob gepulverten Chlorammoniums zugesetzt ist, bildet bei mehrtägigem Stehen an der Luft oft keine Spur von Roseokobalt- oder Purpureokobalt-Chlorid, sondern scheidet am Boden des

Gefäßes orangegelbe Krystalle von Luteokobalt-Chlorid aus; eine weitere Menge des letzteren Salzes wird durch Zusatz von Salzsäure zu der überstehenden Flüssigkeit ausgefällt. Das so erhaltene Salz läßt sich durch wiederholtes Umkrystallisiren aus seiner Lösung in heißem Wasser leicht reinigen. Diese Art der Darstellung gelingt indessen nicht immer, da manchmal sich nur Roseokobalt- und Purpureokobalt-Chlorid mit kaum einer Spur von Luteokobalt-Chlorid bilden. Fast stets gelingt es indessen bei Anwendung einer schwefelsaures Kobaltoxydul und Chlorokobalt enthaltenden Lösung, die entsprechenden Salze des Luteokobalts zu erhalten. Das so entstehende, Chlor und Schwefelsäure enthaltende Doppelsalz (vgl. S. 304) giebt bei dem Kochen mit Salzsäure und Chlorbaryum eine Lösung, aus welcher das Luteokobalt-Chlorid durch wiederholtes Krystallisiren rein gewonnen werden kann. Bei langsamem Verdunsten der Lösung scheidet sich dieses Salz in schönen bräunlich-orangefarbenen Krystallen aus, die nach Dana's Bestimmung rhombisch sind und deren Form mit der des schwefelsauren Luteokobalts viele Uebereinstimmung hat. Die Krystalle zeigen hemiëdrische Ausbildung, $\infty P. OP.$ $\check{P} \infty . 3 \check{P} \infty$, nur an Einer Seite der Makrödiagonale zwei Flächen $\infty \check{P} 3$, und von $\frac{3}{2} P$ vier in Einer Zone liegende Flächen; es ist $\infty P : \infty P = 113^{\circ} 16'$, $\check{P} \infty : \check{P} \infty$ an der Hauptaxe = $112^{\circ} 2'$, $3 \check{P} \infty : 3 \check{P} \infty$ daselbst = $52^{\circ} 26'$. In Reguläroctaëdern, die Fremy für dieses Salz angiebt, wurde es nie erhalten. Das Luteokobalt-Chlorid zeigt Dichroismus; in der dichroscopischen Loupe sind die ordentlich gebrochenen Strahlen blafs-violett, die außerordentlich gebrochenen orange-violett. Sein spec. Gewicht ist 1,7016 bei 20° . Das Salz löst sich leicht in siedendem Wasser und krystallisirt bei dem Abkühlen der Lösung größtentheils wieder aus; durch Salzsäure und die Chlorverbindungen der Alkalimetalle wird es unverändert gefällt. Bei dem Kochen mit Schwefel-

säure entwickelt das Salz reichliche Mengen Chlorwasserstoff; doch läßt sich letzterer nicht leicht vollständig austreiben, ohne daß zugleich ein Theil des entstehenden schwefelsauren Salzes zersetzt würde. Das Salz wird durch kochende Ammoniakflüssigkeit langsam zersetzt, wobei sich als Zersetzungsproducte nur Chlorammonium und ein dunkelbraunes Kobaltoxyd nachweisen ließen. Reducirende Agentien wirken im Allgemeinen auf dieses Salz ebenso ein, wie auf Rosekobalt- und Purpurekobalt-Chlorid; doch ließen sich durch Behandlung des Luteokobalt-Chlorids mit schwefliger Säure und mit Stickoxyd ähnliche Zersetzungsproducte, wie die aus den genannten beiden anderen Chloriden erhaltenen, nicht hervorbringen. Das Luteokobalt-Chlorid hat grofse Neigung, mit Chlormetallen Doppelsalze zu bilden. Seine Zusammensetzung ist, wie auch Fremy und Rogojski angaben, $6\text{NH}_3 \cdot \text{Co}_2\text{Cl}_3$:

	berechnet	gefunden			
Kobalt	22,06	22,05	22,01	22,11	22,02
Chlor	39,79	39,68	39,78	—	—
Wasserstoff	6,73	6,68	6,73	—	—
Stickstoff	31,42	31,49	31,34	—	—

Das Luteokobalt-Chlorid giebt mit Jodkalium einen glänzend gelben, mit Bromkalium einen weniger glänzenden gelben Niederschlag, mit Ferrocyankalium einen chamoisfarbigen, bei dem Kochen sich schwärzenden Niederschlag, mit Ferridcyankalium gelbe, fast unlösliche Nadeln, mit Kobaltidcyankalium einen blafs-rehfarbigen, aus Nadeln bestehenden Niederschlag, mit Goldchlorid glänzende gelbe körnige Krystalle, mit Platinchlorid gelbe oder orangegelbe Nadeln, mit chromsaurem Kali einen glänzend gelben Niederschlag, mit oxalsaurem Kali einen in Oxalsäure löslichen röthlichgelben Niederschlag, mit dreibasisch-phosphorsaurem Natron nach kurzer Zeit einen gelben, mit pyrophosphorsaurem Natron einen blafs-röthlichgelben, mit pikrinsaurem Ammoniak einen gel-

ben, aus seideartigen Nadeln bestehenden Niederschlag. Durch ätzende und kohlen saure Alkalien wird das Salz in der Kälte nicht gefällt, mit Schwefelammonium giebt es einen schwarzen Niederschlag.

Verbindung von Luteokobalt-Chlorid und Platinchlorid.

— Diese Verbindung wird bei der Vermischung der Lösungen beider Salze sofort niedergeschlagen, bei Anwendung concentrirter Lösungen mit Orangefarbe, bei Anwendung verdünnterer in Form gelber Nadeln, die einen anderen Gehalt an Krystallwasser besitzen und in welche der orangefarbene Niederschlag durch Auflösen in einer großen Menge heißen Wassers und Krystallisirenlassen umgewandelt werden kann. Die gelben Nadeln sind nach Dana's Bestimmung anscheinend monoklinometrisch, die Combination $\infty P. \infty P \infty . OP$; $\infty P : \infty P$ im klinodiagonalen Hauptschnitt = $107^{\circ} 10'$, $OP : \infty P \infty = 114^{\circ} 15'$; häufig finden sich Zwillingskrystalle, mit OP als Zusammensetzungsfläche. Das Doppelsalz löst sich nur sehr wenig in kaltem, etwas mehr in siedendem Wasser; bei mäßigem Erhitzen entwickelt es Ammoniak und Chlorammonium und wird es zu einer grünen Masse, deren Lösung in Wasser kugelförmige Aggregate von kleinen röthlichgelben Krystallen giebt, die nicht genauer untersucht wurden; Zink zersetzt das Doppelsalz in saurer Flüssigkeit erst bei sehr langem Kochen, wobei metallisches Platin als schwarzes Pulver ausgefällt und Chlorkobalt und Chlorammonium gebildet werden.

Der orangefarbene Niederschlag (A) ist $6 NH_3 . Co_2Cl_2 + 3 PtCl_2 + 6 HO$, die gelben Nadeln (B) $6 NH_3 . Co_2Cl_2 + 3 PtCl_2 + 21 HO$:

	A		B		
	berechnet	gefunden	berechnet	gefunden	
Kobalt	7,10	7,05	Platin	30,99	31,16
Platin	35,64	35,41	Chlor	33,42	33,54

Verbindung von Luteokobalt-Chlorid mit Goldchlorid. —

Eine Lösung von Goldchlorid fällt aus einer Lösung von Luteokobalt-Chlorid sofort einen schönen gelben, aus kleinen körnigen Krystallen bestehenden Niederschlag, welcher in kaltem Wasser fast unlöslich, in siedendem, mit etwas Salzsäure angesäuertem Wasser etwas leichter löslich ist. Diese Verbindung hat die Zusammensetzung $6 \text{NH}_3 \cdot \text{Co}_2\text{Cl}_3 + \text{AuCl}_3$:

	berechnet	gefunden
Kobalt	10,33	10,53
Gold	34,50	34,62
Chlor	37,30	37,36.

Luteokobalt-Jodid. — Jodkalium fällt aus Lösungen des Chlorids, des schwefelsauren oder des salpetersauren Salzes von Luteokobalt diese Jodverbindung als schön gelben Niederschlag, welcher in kaltem Wasser fast unlöslich, in heißem Wasser ziemlich löslich ist; aus letzterer Lösung scheiden sich bei freiwilligem Verdunsten braungelbe Krystalle ab, anscheinend von der Form des Chlorids. Die Jodverbindung ergab 10,79 pC. Kobalt; nach der Formel $6 \text{NH}_3 \cdot \text{Co}_2\text{J}_3$ berechnen sich 10,88. — Die schöne Farbe dieser Verbindung liefs hoffen, daß letztere als Malerfarbe vortheilhaft angewendet werden könne; sie hat indessen zu wenig Deckkraft und das Gelb der Substanz wird bei dem Anreiben mit Oel oder Wasser zu Braungelb.

Luteokobalt-Bromid. — Bromkalium bringt in Lösungen von Luteokobalt-Salzen einen dunkler gelben Niederschlag hervor, aus dessen Lösung in heißem Wasser bei langsamem Verdunsten derselben sich weingelbe Krystalle von der Form des Chlorids ausscheiden, deren Zusammensetzung somit $6 \text{NH}_3 \cdot \text{Co}_2\text{Br}_3$ ist.

Luteokobalt-Kobaltidcyanid. — Diese Verbindung wird aus Lösungen von Luteokobalt durch Kobaltidcyanalkalium als ein blasser gelblich-fleischfarbener Niederschlag gefällt, der

in kaltem Wasser unlöslich ist und durch siedendes Wasser zersetzt wird. Unter dem Mikroskop zeigt der Niederschlag schief-rhombische Kryställchen; er ergab die Zusammensetzung $6 \text{NH}_3 \cdot \text{Co}_2\text{Cy}_3 + \text{Co}_2\text{Cy}_3 + \text{HO}$:

	berechnet	gefunden
Kobalt	30,57	30,88
Kohlenstoff	18,70	18,82
Wasserstoff	4,93	5,19.

Eine Lösung von Ferrideyankalium fällt aus Luteokobalt-Lösungen einen aus orangegelben, unter dem Mikroskop dieselbe Form wie die vorhergehende Verbindung zeigenden Nadeln bestehenden Niederschlag, der somit wohl auch eine analoge Zusammensetzung hat.

Schwefelsaures Luteokobalt. — Das schwefelsaure Salz wird, gemischt mit dem Chlorid, leicht erhalten, wenn eine schwefelsaures Kobaltoxydul und Chlorkobalt enthaltende und ammoniakalisch gemachte Lösung nach Zusatz eines grossen Ueberschusses von grob gepulvertem Chlorammonium der Luft ausgesetzt wird. Die sich an dem Boden des Gefässes nach einigen Tagen zeigende Krystallmasse besteht aus einem Gemenge jener beiden Salze. Um daraus das schwefelsaure Salz für sich zu erhalten, löst man die Salzmasse in heissem Wasser, filtrirt die Flüssigkeit, digerirt das Filtrat nach Zusatz einiger Tropfen Schwefelsäure mit schwefelsaurem Silberoxyd, und läßt die abfiltrirte Flüssigkeit verdampfen; das schwefelsaure Salz scheidet sich dann in schönen Krystallen aus.

Ein anderes Verfahren zur Darstellung desselben Salzes besteht darin, schwefelsaures Roseokobalt (durch vorsichtigen Zusatz von Schwefelsäure zu vollständig oxydirter ammoniakalischer Lösung von schwefelsaurem Kobaltoxydul niedergeschlagen) mit starker Ammoniakflüssigkeit zu übergiessen, wobei es sich oft dunkel rothgelb färbt, während die über-

stehende Flüssigkeit eine schöne rothe Farbe annimmt; das rothgelbe Pulver giebt nach dem Auflösen in heißem Wasser Krystalle von schwefelsaurem Luteokobalt; die rothe Flüssigkeit ist eine ammoniakalische Lösung von schwefelsaurem Roseokobalt. Bei diesem Uebergang des schwefelsauren Roseokobalts in schwefelsaures Luteokobalt nimmt ersteres einfach 1 Aeq. Ammoniak auf. Manchmal bleibt nur sehr wenig von dem Roseokobalt-Salz unverändert, in anderen Fällen wurde gar kein Luteokobalt-Salz gebildet, ohne daß die Umstände, auf welchen dieses abweichende Verhalten beruht, genauer angegeben werden könnten.

Nach Fremy soll bei Zusatz von Schwefelsäure zu einer vollständig oxydirten ammoniakalischen Lösung von schwefelsaurem Kobaltoxydul ein saures schwefelsaures Roseokobalt-Salz niedergeschlagen werden, dem er die Formel $5 \text{NH}_3 \cdot \text{Co}_2\text{O}_3, 5 \text{SO}_3 + 5 \text{HO}$ beilegt. Bei dem Kochen dieses sauren Salzes mit Ammoniak werde alsbald schwefelsaures Luteokobalt als gelber Niederschlag gefällt; die rothe Flüssigkeit, aus welcher sich das schwefelsaure Luteokobalt ausgeschieden, gebe bei dem Abdampfen Krystalle von neutralem schwefelsaurem Roseokobalt. — Gibbs und Genth erhielten weder auf dem hier angegebenen Wege noch auf andere Weise ein saures schwefelsaures Roseokobalt-Salz; sie fanden im Gegentheil, daß Schwefelsäure aus jener oxydirten Lösung neutrales schwefelsaures Roseokobalt fällt, und sie vermuthen, das von Fremy analysirte Salz möge, nach ungenügendem Auswaschen, noch freie Schwefelsäure beigemischt enthalten haben.

Bei dem Kochen einer reinen Lösung von schwefelsaurem Roseokobalt wird Ammoniak entwickelt, schwefelsaures Ammoniak und schwefelsaures Luteokobalt bleiben in Lösung, und ein dunkelgefärbtes Kobaltoxyd wird niedergeschlagen. Aus der Lösung läßt sich durch Abdampfen

und Krystallisation schwefelsaures Luteokobalt erhalten; doch ist die Ausbeute an demselben nur gering. — Manchmal wird dieses Salz auch, neben anderen Producten, erhalten, wenn man schwefelsaures Roseokobalt mit Schwefelsäure digerirt und die Einwirkung unterbricht, bevor vollständige Zersetzung eintritt.

Leicht und bequem läßt sich das schwefelsaure Luteokobalt darstellen durch Zersetzung des trocknen schwefelsauren Roseokobalts durch Hitze. Wird dieses Salz in einem Porcellantiegel über der Spirituslampe gelinde erhitzt, oder besser in einem Kolben in einem Oelbad bei der Temperatur des schmelzenden Blei's erhalten, so entwickelt sich Ammoniak reichlich und die (stets umzurührende) Masse nimmt eine Purpurilafärbung an. Bei Erhitzen über der Lampe darf die Temperatur niemals bis zum Rothglühen gesteigert werden, und es dürfen keine Dämpfe von schwefelsaurem Ammoniak entweichen. Die rückständige Masse wird dann in heißem Wasser gelöst und die purpurrothe Lösung mit überschüssiger Salzsäure versetzt; es wird die Verbindung von schwefelsaurem Luteokobalt und Luteokobalt - Chlorid sofort als orangefarbener Niederschlag ausgefällt, der wie oben angegeben durch Behandlung mit schwefelsaurem Silberoxyd und Umkrystallisiren zu reinem schwefelsaurem Luteokobalt wird; die überstehende Flüssigkeit enthält Luteokobalt-Chlorid, Purpureokobalt-Chlorid und eine lauchgrüne krystallisirbare Substanz, welche von Gibbs und Genth vorläufig als Praseokobalt bezeichnet wird, aber noch nicht genauer untersucht ist.

Die Krystalle des schwefelsauren Luteokobalts sind weingelb; sie gehören dem rhombischen Systeme an, haben hemiëdrische Ausbildung und zeigen viel Uebereinstimmendes mit den Krystallen des Luteokobalt-Chlorids. Die Krystalle zeigen als gewöhnliche Formen $\infty P . OP . \frac{2}{3} P . \frac{1}{3} P . 3\bar{P} \infty . \bar{P}\infty$,

auch mit $3\bar{P}\infty$, oder $\infty\bar{P}\frac{1}{2}.\bar{P}\infty.3\bar{P}\infty$, auch mit OP und $\bar{P}\infty$; die Pyramiden treten hemiëdrisch auf, und zwar mit parallelfächiger Hemiëdrie (wie monoklinometrische Hemi-pyramiden und wie wenn die Makrodiagonale eine Klinodiagonale wäre), und auch die brachydiagonalen Formen zeigen sich hemiëdrisch, mit je nur zwei Flächen an Einer Seite des makrodiagonalen Hauptschnitts auftretend. Es ist $\infty P:\infty P = 113^{\circ}38'$ und $66^{\circ}22'$, $\infty\bar{P}\frac{1}{2}:\infty\bar{P}\frac{1}{2} = 88^{\circ}44'$ und $91^{\circ}16'$, $\bar{P}\infty:\bar{P}\infty$ an der Hauptaxe = $112^{\circ}8'$, $\bar{P}\infty:\bar{P}\infty$ daselbst = $88^{\circ}22'$.

Das schwefelsäure Luteokobalt ist in kaltem Wasser sehr schwerlöslich, in heißem ziemlich löslich; die verdünnte Lösung ist gelb, die concentrirte dunkel Xereswein-farbig. Es zeigt Dichroismus; in der dichroscopischen Loupe sind die ordentlich gebrochenen Strahlen blafs-rosenroth, die außerordentlich gebrochenen orangeroth. Durch Schwefelsäure wird es aus seiner Lösung nicht gefällt, aber Salzsäure und Salpetersäure schlagen in der Kälte Mischungen des Chlorids mit dem schwefelsauren und dem salpetersauren Salze nieder. Das Salz wird auch bei längerem Kochen, selbst nach Zusatz von etwas Ammoniak, nur schwierig zersetzt; bei dieser Zersetzung bildet sich keine neue Base. Wird das trockene Salz in einem Porcellantiegel mäsig erhitzt, so giebt es Ammoniak ab, und wenn man die Hitze so regulirt, daß kein schwefelsaures Ammoniak ausgetrieben wird, und dabei beständig umrührt, so bleibt nach einigen Minuten eine rothe Masse, die mit Wasser eine rothe, ein schwefelsaures Salz (wahrscheinlich von Purpureokobalt) enthaltende Flüssigkeit giebt; doch läßt sich diese Operation mit diesem Erfolg nur unsicher und schwierig ausführen, und meistens erhält man nur ein Gemenge von schwefelsaurem Luteokobalt, schwefelsaurem Kobaltoxydul und schwefelsaurem Ammoniak. Schwefelsäure, wenn nicht allzu ver-

dünnt, zersetzt das schwefelsaure Luteokobalt bei dem Erhitzen der Lösung rasch. Es scheint, daß auch ein saures schwefelsaures (wie ein saures kohlensaures) Luteokobalt existirt, welches indeßsen nicht für sich erhalten werden konnte.

Das schwefelsaure Luteokobalt (es war zum Zweck der Analyse nur durch Auspressen zwischen Fließpapier getrocknet) hat die Zusammensetzung $6 \text{NH}_3 \cdot \text{Co}_2\text{O}_3, 3 \text{SO}_3 + 5 \text{HO}$:

	berechnet	gefunden		
Kobalt	16,85	16,80	16,85	16,83
Schwefelsäure	34,28	34,52	34,32	—
Wasserstoff	6,57	6,71	6,67	—
Stickstoff	24,00	24,00	23,85	—
Sauerstoff	18,28	—	—	—

Nach Fremy enthält es nur 4 Aeq. Krystallisationswasser. Im leeren Raum oder in trockener Luft verwittert es, wird undurchsichtig und röthlich gelb, und verliert es 4 Aeq. oder 10,13 pC. Wasser.

Rogojski erhielt das schwefelsaure Luteokobalt durch Zersetzung des Chlorids mit schwefelsaurem Silberoxyd nicht, und er giebt an, es bilde sich unter diesen Umständen ein Doppelsalz von der Zusammensetzung



Gibbs und Genth betrachten das schwefelsaure Salz und das Chlorid, wegen der Aehnlichkeit in der Krystallform, als isomorph; nach diesen Chemikern können beide Salze nach allen Verhältnissen zusammen krystallisiren und lassen sie sich durch Umkrystallisiren nicht von einander trennen. In dem das schwefelsaure Salz und das Chlorid einschließenden Salz von verschiedenen Darstellungen fanden sie, dieser Ansicht entsprechend, den Kobaltgehalt zwischen 16,96 und 21,47 pC. wechselnd.

Chromsaures Luteokobalt. — Aus Lösungen des Chlorids, des schwefelsauren oder des salpetersauren Salzes von Luteokobalt fällt einfach-chromsaures Kali einen gelben Niederschlag, welcher löslich ist in heißem Wasser und aus dieser Lösung in braungelben, denen des schwefelsauren Salzes ähnlichen Krystallen sich abscheidet. Das Salz (welches nur durch Fällung des salpetersauren Luteokobalts ganz rein erhalten wird, hingegen aus dem schwefelsauren Salz oder dem Chlorid gefällt stets Schwefelsäure oder Chlor enthält) betrachten Gibbs und Genth als dem schwefelsauren Salze analog zusammengesetzt, da es wie letzteres in Mischungen nach veränderlichen Verhältnissen mit dem Luteokobalt-Chlorid zusammenkrystallisirt und zwar in Krystallen, deren Formen mit denen der Mischungen von Luteokobalt-Chlorid und schwefelsaurem Luteokobalt ganz übereinstimmen.

Salpetersaures Luteokobalt bildet sich fast stets bei der Oxydation einer ammoniakalischen Lösung von salpetersaurem Kobaltoxydul, und setzt sich an dem Boden des Gefäßes in orangefarbenen krystallinischen Blättchen ab; die überstehende Flüssigkeit ist gewöhnlich roth und enthält salpetersaures Roseokobalt; das orangefarbene Salz läßt sich leicht durch Umkrystallisiren reinigen. Das salpetersaure Luteokobalt läßt sich auch aus dem Luteokobalt-Chlorid oder dem schwefelsauren Salz durch Zersetzung mittelst salpetersauren Silbers oder salpetersauren Baryts erhalten. Es krystallisirt nach Dana's Bestimmung in quadratischen Formen, mit den Flächen $P. 3 P. 0 P$; es ist $P : P$ in den Seitenkanten $= 110^{\circ} 20'$, $3 P : 3 P$ daselbst $= 153^{\circ} 52'$, die Hauptaxe in $P = 1,0161$. Die Krystalle sind gewöhnlich klein, oft sehr glänzend. Das Salz löst sich leicht in heißem Wasser und scheidet sich bei dem Erkalten der Lösung wieder in kleinen Krystallen ab. Es ist wasserfrei, von der Zusammensetzung

6 NH₃ . Co₂O₃, 3 NO₅, welche Formel schon Fremy und Rogojski gegeben hatten.

	berechnet	gefunden	
Kobalt	17,00	16,98	16,89
Wasserstoff	5,18	5,27	5,28
Stickstoff	36,31	36,23	36,33.

Salzsäure schlägt das Salz aus seiner Lösung als gelbes krystallinisches Pulver nieder, ebenso Salpetersäure; Schwefelsäure wandelt es mehr oder weniger vollständig zu schwefelsaurem Salze um. Bei dem Erhitzen zersetzt sich das salpetersaure Luteokobalt unter schwacher Explosion, und hinterläßt es ein schwarzes pulverförmiges Kobaltoxyd.

Oxalsaures Luteokobalt. — Bei Zusatz einer Lösung von oxalsaurem Ammoniak zu der eines löslichen Luteokobalt-Salzes bildet sich ein röthlichgelber, aus feinen Nadeln bestehender Niederschlag, welcher in heißem wie in kaltem Wasser unlöslich ist, aber sich in einer Oxalsäurelösung leicht auflöst. Aus dieser Lösung krystallisirt das neutrale oxalsaure Luteokobalt in prismatischen Krystallen von der Farbe des schwefelsauren Salzes und des Chlorids. Diese Krystalle, welche an der Luft verwittern, haben die Zusammensetzung $6 \text{ NH}_3 \cdot \text{Co}_2\text{O}_3, 3 \text{ C}_2\text{O}_3 + 4 \text{ HO}$:

	berechnet	gefunden	
Kobalt	17,93	17,99	18,00 18,01
Oxalsäure	32,82	32,95	— —

Ein saures oxalsaures Luteokobalt liefs sich nicht erhalten.

Kohlensaure Salze des Luteokobalts. — Das neutrale kohlensaure Salz wird erhalten durch Zersetzung einer Lösung des Chlorids mittelst kohlensauren Silbers; die gelbe Flüssigkeit giebt bei dem Verdunsten Xereswein-farbige Krystalle des neutralen Salzes, untermischt mit Krystallen des sauren Salzes in Folge der Absorption von Kohlensäure aus der Luft

während des Verdunstens. Die ersteren Krystalle sind leicht löslich in heißem Wasser; sie gehören dem rhombischen Systeme an und ähneln dem Arragonit. Eine gewöhnliche Combination ist $\infty P . \infty \check{P} \infty . \check{P} \infty$; $\infty P : \infty P = 116^{\circ}50'$, $\check{P} \infty : \check{P} \infty$ an der Hauptaxe = $114^{\circ}16'$. Ihre Zusammensetzung scheint zu sein $6 NH_3 . Co_2O_3, 3 CO_2 + 7 HO$:

	berechnet	gefunden
Kobalt	18,79	18,61
Kohlensäure	21,01	22,34;

Gibbs und Genth glauben, dafs dem analysirten Salze noch etwas saures Salz beigemischt war. Das Salz verliert an trockener Luft Wasser und wird porcellanartig.

Bei dem Einleiten von Kohlensäure in eine Lösung des neutralen Salzes scheidet sich bald saures kohlensaures Luteokobalt in Form großer braunrother oder Xereswein-farbiger Krystalle aus, die nach Dana's Bestimmung monoklinometrische Combinationen $\infty P . \infty P \infty . (\infty P \infty) . 0 P . - P . + 2 P \infty$ sind; $\infty P : \infty P$ im klinodiagonalen Hauptschnitt = $85^{\circ}54'$, $0 P : \infty P = 102^{\circ}20'$, $0 P : \infty P \infty = 71^{\circ}44'$, $0 P : - P = 139^{\circ}50'$, $0 P : + 2 P \infty = 111^{\circ}46'$. Das saure Salz verliert sein Krystallwasser nicht an der Luft, wohl aber im luftverdünnten Raum. Es hat die Zusammensetzung $6 NH_3 . Co_2O_3, 3 CO_2 + HO, CO_2 + 5 HO$:

	berechnet	gefunden
Kobalt	18,04	18,12
Kohlensäure	26,91	26,93.

Luteokobalt-Oxyd läßt sich durch Zersetzung einer Lösung des schwefelsauren Salzes mittelst Barytwasser erhalten. Seine Lösung ist braungelb, und schmeckt und reagirt alkalisch; bei dem Abdampfen tritt Zersetzung ein, unter Entwicklung von Ammoniak und Abscheidung eines schwarzen Pulvers. Die Lösung absorbiert Kohlensäure aus der Luft und giebt bei dem Abdampfen Krystalle der kohlensauren Salze.

Das Luteokobalt-Oxyd scheint mit Kupfersalzen Verbindungen zu bilden, die vielleicht den ammoniakhaltigen Salzen dieses Metalls analog, vielleicht auch nur Doppelsalze von Kupfer und Luteokobalt sind: Eine Mischung der Lösungen von Luteokobalt-Oxyd und schwefelsaurem Kupferoxyd giebt bei dem Stehen schöne chromgrüne Krystalle eines noch nicht näher untersuchten Salzes.

Xanthokobalt-Salze.

Die Xanthokobalt-Salze lassen sich auf zwei verschiedene Arten darstellen, entweder direct aus ammoniakalischen Lösungen der Kobaltsalze, oder aus neutralen, sauren oder ammoniakalischen Lösungen von Rosekobalt- oder Purpureokobalt-Salzen. Jedenfalls wird das durch Einwirkung von Salpetersäure auf Stärkmehl oder Sägespäne entwickelte, neben Kohlensäure, Stickoxyd und salpetriger Säure hauptsächlich wohl Untersalpetersäure enthaltende Gas in die Flüssigkeit geleitet. Es tritt Absorption des Gases ein, neben Bildung reichlicher Dämpfe von kohlensaurem Ammoniak; die Flüssigkeit wird allmählig dunkel-röthlichbraun und giebt dann bei dem Abkühlen gewöhnlich eine reichliche Ausscheidung von braungelben Krystallen eines Xanthokobalt-Salzes. Wird ein Strom der eben erwähnten salpetrigen Dämpfe in eine saure, Kobalt und Ammoniak enthaltende Lösung geleitet, so tritt gewöhnlich auch Absorption ein, aber es scheidet sich dann nur ein krystallinisches gelbes Salz aus, welches die dem von Fischer *) entdeckten, dann von Saint-Evre **) und zuletzt von Stromeyer ***) untersuchten Kali-

*) Diese Annalen LXVIII, 227.

**) Dasselbst LXXX, 274.

***) Dasselbst XCVI, 218.

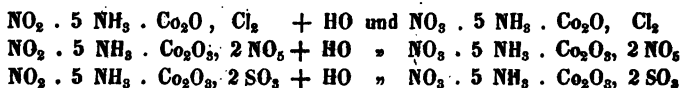
salz *) entsprechende Ammoniakverbindung ist; die Bildung dieser Verbindung wird leicht vermieden, indem man die Flüssigkeit durch stets erneuten Zusatz von Ammoniak ammoniakalisch erhält.

Die Xanthokobalt-Salze sind dunkel Xereswein-farbig oder braungelb. Sie sind sowohl in heissem als in kaltem Wasser etwas löslicher als die Roseokobalt-, Purpureokobalt- oder Luteokobalt-Salze; die verdünnten Lösungen sind gelb, die concentrirten dunkelbraun. Die Salze werden bei dem Kochen der Lösungen, wenn auch manchmal nur schwierig, zersetzt; in einigen Fällen bewirkt schon eine Temperatur, die noch weit unter dem Siedepunkt liegt, bald beginnende Zersetzung, so daß man bei dem Abdampfen, um die Salze zur Krystallisation zu bringen, sehr vorsichtig sein muß. Bei dieser Zersetzung durch Kochen wird Ammoniak entwickelt, während ein schweres schwarzes oder dunkelbraunes Pulver sich ausscheidet. Zusatz einer unorganischen Säure verhindert diese Zersetzung, bringt aber selbst in geringer Menge eine andere Veränderung hervor, indem Stickoxydgas entwickelt und ein Purpureokobalt-Salz gebildet wird, das dem noch unzersetzten Xanthokobalt-Salz beigemischt bleibt und

*) Es war bereits von Fischer, Saint-Evre und Stromeyer vorgeschlagen worden, das Kobalt in Form dieser Verbindung von anderen Metallen zu trennen und zu bestimmen. Gibbs und Genth empfehlen zu letzterem Zweck, nicht das Salz selbst zu wägen, sondern nach dem Trocknen sammt dem Filter zu verbrennen, den Rückstand mit etwas Schwefelsäure zu befeuchten, zum Verjagen der überschüssigen Schwefelsäure bis zum beginnenden Glühen zu erhitzen, das rückständige Gemenge von schwefelsaurem Kobalt-oxydul und schwefelsaurem Kali zu wägen und aus diesem Gewicht die Menge des Kobalts zu berechnen. Das aus dem Kalisalz Co_2O_3 , $2 \text{NO}_2 + 3(\text{KO}, \text{NO}_2) + 2 \text{HO}$ (nach Stromeyer) entstehende Salzgemenge ist $2(\text{CoO}, \text{SO}_3) + 3(\text{KO}, \text{SO}_3)$. Nach diesem Verfahren untersucht ergab das gelbe Kalisalz 13,66 pC. Kobalt; nach Stromeyer's Formel berechnen sich 13,63 pC.

nur schwierig davon zu trennen ist. Ein Zusatz einiger Tropfen Essigsäure zu der Lösung eines Xanthokobalt-Salzes, so daß diese schwach sauer reagirt, reicht gewöhnlich hin, Zersetzung beim Abdampfen in gelinder Wärme zu verhüten. Die trockenen Xanthokobalt-Salze werden bei dem Erhitzen im Porcellantiegel leicht zersetzt, unter Entwicklung reichlicher rother Dämpfe und dann von Ammoniak, während ein schwarzes Pulver rückständig bleibt. Salze neuer Kobaltbasen ließen sich unter den Producten der Zersetzung der Xanthokobalt-Salze auf nassem oder trockenem Wege nicht auffinden.

Xanthokobalt unterscheidet sich von allen anderen Kobaltbasen dadurch, daß es Stickoxyd als Paarling enthält. Gibbs und Genth legen ihm die Formel $\text{NO}_2 \cdot 5 \text{NH}_3 \cdot \text{Co}_2$ bei, wonach es 1 Aeq. NO_2 mehr enthält als Roseokobalt oder Purpureokobalt, und es erklärt sich hiernach leicht der Uebergang der Salze der beiden letzteren Basen in Xanthokobalt-Salze durch Aufnahme von NO_2 , sowie auch die Zersetzung der Xanthokobalt-Salze zu NO_2 und Purpureokobalt-Salzen. Doch machen Gibbs und Genth darauf aufmerksam, daß, da die Xanthokobalt-Salze alle mindestens 1 Aeq. Wasser enthalten, sie vielleicht NO_3 als Paarling, und nicht NO_2 , enthalten; sie heben hervor, daß zwischen den Formeln



kaum durch die Analyse entschieden werden kann, da es sich hier, bei Verbindungen von hohem Aequivalentgewicht, nur um 1 Aeq. Wasserstoff handelt und die Analyse der Verbindungen außerdem Schwierigkeiten hat. Sie nehmen die Formeln, in welchen NO_2 figurirt, vorläufig als die richtigen an; und machen noch darauf aufmerksam, daß die Analysen der am sichersten rein darzustellenden Xantho-

kobalt - Verbindung, des salpetersauren Salzes, mit dieser Annahme sehr genau übereinstimmen.

Xanthokobalt-Chlorid. — Dieses Salz läßt sich leicht darstellen durch Zersetzung einer Lösung des schwefelsauren Salzes mittelst Chlorbaryum. Nach dem Abfiltriren des schwefelsauren Baryts wird das Filtrat mit einigen Tropfen Essigsäure versetzt und bei gelinder Wärme eingedampft, wo dann bei ruhigem Stehen große Krystalle des Chlorids sich bilden. Dieses Verfahren ist das einzige, nach welchem die Darstellung dieses Salzes gelang; dasselbe kann nicht durch directe Einwirkung eines Stroms von Stickoxydgas auf eine ammoniakalische Lösung von Kobaltchlorid erhalten werden, wo zwar ein braungelbes krystallinisches Salz entsteht, das aber ein Gemenge von viel salpetersaurem Xanthokobalt mit einer geringeren Menge eines anderen Salzes ist, welches das Chlorid einer noch nicht genauer untersuchten Base zu sein scheint.

Das Xanthokobalt-Chlorid bildet braungelbe Krystalle, die, wenn sie größer ausgebildet sind, eine schwache röthliche Färbung zeigen. Ihre Form ist noch nicht genauer bestimmt; sie zeigen ein prachtvolles Irisiren. Das Salz ist löslich in heißem Wasser, aber die Lösung wird leicht, wenn auch nur theilweise, bei dem Sieden und, wenn sie ganz neutral ist, selbst bei niedrigeren Temperaturen zersetzt. Bei dem Kochen wird Ammoniak entwickelt und ein schwerer schwarzer Niederschlag bildet sich; zu vollständiger Zersetzung ist sehr lange andauerndes Kochen nothwendig. Das Salz ist in kaltem Wasser fast unlöslich; Salzsäure, wie auch die Lösungen von Chloralkalimetallen, fällt es in der Kälte ohne Zersetzung. Säuren zersetzen selbst im verdünnten Zustande das Xanthokobalt-Chlorid bei dem Kochen leicht und vollständig. Bei längerem Kochen mit stark übersehüsiger Salzsäure wird das Xanthokobalt-Chlorid vollständig

zu Purpureokobalt-Chlorid umgewandelt, wobei Stickoxyd und nebenbei Chlor entweichen. Auch Schwefelsäure und Salpetersäure zersetzen das Xanthokobalt-Chlorid, doch unter Bildung von Kobaltsalzen oder von Doppelsalzen von Kobaltoxydul und Ammoniak. Auch Oxalsäure bewirkt bei längerem Kochen vollständige Zersetzung und bildet oxalsaures Kobaltoxydul und oxalsaures Ammoniak, und selbst starke Essigsäure bewirkt bei dem Kochen mit Xanthokobalt-Chlorid theilweise Zersetzung dieses Salzes. Alkalien zersetzen das Chlorid bei dem Erwärmen mit einer Lösung desselben rasch, unter Entwicklung von Ammoniak und Fällung eines schwarzen Pulvers. Im trockenen Zustand wird das Chlorid leicht schon unter der Rothglühhitze zersetzt; zuerst werden rothe Dämpfe in reichlicher Menge entwickelt, dann Ammoniak, und zuletzt bleibt eine schwarze höhere Oxydationsstufe des Kobalts als Rückstand.

Reducirende Agentien zersetzen in gewissen Fällen die Lösung des Xanthokobalt-Chlorids vollständig, unter Bildung von Kobaltoxydul- und Ammoniaksalzen. Wird Schwefelwasserstoffgas während einiger Zeit durch jene Lösung geleitet, so scheiden sich Schwefel und Schwefelkobalt aus, Stickgas entwickelt sich, und Chlorammonium und Schwefelammonium bleiben in Lösung. In einer sauren Lösung geht die Zersetzung in ähnlichem Sinne vor sich, nur dafs natürlich kein Schwefelkobalt gefällt wird. Diese Versuche wurden in der Erwartung angestellt, es könne vielleicht hier die in den Xanthokobalt-Salzen enthaltene Atomgruppe NO_2 in ähnlicher Weise zersetzt werden, wie die Atomgruppe NO_4 in organischen Verbindungen bei entsprechenden Reductionseinwirkungen; in derselben Richtung wurden auch Versuche darüber angestellt, wie sich Xanthokobalt-Chlorid bei dem Kochen mit Essigsäure und Eisenfeile verhält, die indessen keine bemerkenswerthen Resultate ergaben.

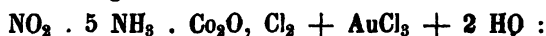
Das Xanthokobalt-Chlorid hat die Zusammensetzung :



	berechnet	gefunden	
Kobalt	22,52	22,34	22,29
Chlor	27,09	26,94	27,22
Wasserstoff	6,10	6,18	6,16
Stickstoff	32,06	31,84	31,97
Sauerstoff	12,23	—	—

Verbindung von Xanthokobalt-Chlorid und Goldchlorid.—

Dieses Salz bildet sich alsbald nach Zusatz einer Lösung von Goldchlorid zu einer Lösung von Xanthokobalt-Chlorid. Schöne gelbe Nadeln scheiden sich aus, die sich durch Umkrystallisiren aus heißem Wasser leicht reinigen lassen. Diese Verbindung krystallisirt in schönen braungelben irisirenden Prismen, nach Dana's Bestimmung rhombischen Combinationen $\infty P \cdot \bar{P} \infty$ ($\bar{P} \infty : \bar{P} \infty$ an der Hauptaxe = $130^\circ 24'$; die Neigung $\infty P : \infty P$ liefs sich nicht genau bestimmen); von der Zusammensetzung :



	berechnet	gefunden
Kobalt	10,26	10,28
Gold	34,28	34,18
Chlor	30,89	31,12.

Verbindungen von Xanthokobalt-Chlorid und Platinchlorid.

— Auch dieses Doppelsalz läfst sich leicht direct durch Verbindung seiner Bestandtheile darstellen. Es ist schön orange-gelb; es löst sich in heißem wie in kaltem Wasser nur schwierig, läfst sich aber aus der Lösung in heißer verdünnter Salzsäure umkrystallisiren. Es hat die Zusammensetzung : .



	berechnet	gefunden
Kobalt	9,52	9,45
Platin	31,87	32,02.

Verbindung von Xanthokobalt-Chlorid mit Quecksilberchlorid. — Diese Verbindung schlägt sich bei Zusatz einer kalten Lösung von Quecksilberchlorid zu einer Lösung von Xanthokobalt-Chlorid in Form glänzender, blafs-bräunlich-gelber, talkartiger Blättchen nieder, die sich nach dem Wiederauflösen in heifsem, mit etwas Säure angesäuertem Wasser bei dem Abkühlen dieser Lösung in braungelben Nadeln abscheiden. Den beiden Formen scheint dieselbe Zusammensetzung anzugehören, $\text{NO}_2 \cdot 5 \text{NH}_3 \cdot \text{Co}_2\text{O} \cdot \text{Cl}_2 + 4 \text{HgCl} + 2 \text{HO}$:

	berechnet	gefunden
Kobalt	7,25	7,44
Chlor	26,19	26,05.

Das Doppelsalz ist in kaltem Wasser unlöslich, in heifsem Wasser schwierig aber doch ohne merkliche Zersetzung löslich.

Xanthokobalt-Ferrocyanid wird fast augenblicklich gefällt bei Zusatz einer Lösung von Ferrocyankalium zu einer Lösung von salpetersaurem Xanthokobalt; mit einer Lösung von schwefelsaurem oder salzsaurem Xanthokobalt bringt hingegen Ferrocyankalium nur Trübung hervor. Das Salz scheidet sich in prismatischen, anscheinend dem schief-rhombischen System angehörigen Krystallen von sehr schöner orangerother Farbe aus. Frisch bereitet ist es eines der schönsten und glänzendsten chemischen Präparate, aber bei dem Aufbewahren wird es weniger glänzend und etwas dunkler. Die Krystalle zeigen im reflectirten Lichte Dichroismus; die ordentlich gebrochenen Strahlen erscheinen blafs röthlich-orange, die auferordentlich gebrochenen hell-orange. Das Salz ist fast unlöslich in kaltem Wasser; durch heifses oder selbst durch warmes Wasser wird es sofort zersetzt. Die Krystalle verlieren im leeren Raum, oder auch im luftgefüllten über Schwefelsäure, Wasser und werden dabei theilweise zersetzt; sie können somit nur

durch Pressen zwischen Fliesspapier getrocknet werden. Bei der Unmöglichkeit, dieses Salz durch Umkrystallisiren zu reinigen, und der Leichtigkeit, mit welcher es zersetzt wird, ist es sehr schwierig, dasselbe ganz rein zu erhalten. Gibbs und Genth geben ihm die Formel :



	berechnet	gefunden	
Kobalt	16,80	16,39	24,76 24,74
Eisen	7,97	8,19	
Kohlenstoff	10,25	10,49	—
Wasserstoff	6,26	6,14	—
Stickstoff	35,89	35,66	35,51.

Schwefelsaures Xanthokobalt. — Wird reines schwefelsaures Kobaltoxydul in Wasser gelöst, ein Ueberschufs von Ammoniak zugesetzt und ein Strom der durch die Einwirkung von Salpetersäure auf Stärkmehl oder Sägespähne entwickelten salpetrigen Dämpfe durch die Flüssigkeit geleitet, so werden letztere absorbirt und es zeigen sich reichliche Nebel von kohlensaurem Ammoniak; die Flüssigkeit wird allmählig dunkel-braungelb und scheidet oft während des Einleitens von Gas eine reichliche Menge von Krystallen aus. Ammoniak muß von Zeit zu Zeit zugesetzt werden, so daß die Flüssigkeit stark alkalisch reagirend bleibt und keine rothen Dämpfe sich an der Oberfläche derselben zeigen. Es ist nicht nöthig, die Flüssigkeit äußerlich zu erwärmen, da schon durch die Gasabsorption eine Temperaturerhöhung eintritt. Wenn die Operation beendigt ist, was sich an der Farbe der Flüssigkeit erkennen läßt, kann man die Lösung filtriren und der freiwilligen Verdunstung überlassen, wo man dann eine Masse braungelber Krystalle erhält. Diese lassen sich durch Wiederauflösen in heißem Wasser, das mit einigen Tropfen Essigsäure versetzt ist, und Umkrystallisiren reinigen.

Nach diesem Verfahren zur Darstellung des schwefelsauren Xanthokobalts lassen sich große Quantitäten dieses Salzes in Zeit weniger Stunden bereiten. Die Zeit, welche für die vollständige Oxydation des Kobalts beansprucht wird, hängt von der Menge des in Arbeit genommenen schwefelsauren Kobaltoxyduls ab und kann zwischen 1 und 12 Stunden variiren. Es ist zweckmäfsig, einen raschen Strom der salpetrigen Dämpfe anzuwenden. Die Bildung des schwefelsauren Xanthokobalts unter diesen Umständen läfst sich nach Gibbs und Genth ausdrücken durch die Gleichung :

$$2 (\text{CoO}, \text{SO}_3) + 5 \text{NH}_3 + \text{NO}_3 = \text{NO}_2 \cdot 5 \text{NH}_3 \cdot \text{Co}_2\text{O}_3, 2 \text{SO}_3,$$

wenn man die salpetrigen Dämpfe als aus NO_3 bestehend betrachtet. Für den Fall, dafs NO_4 als das wirksame Oxydationsmittel angesehen wird, versinnlichen die genannten Chemiker die Bildung jenes Salzes durch die Gleichung

$$2(\text{CoO}, \text{SO}_3) + 6 \text{NH}_3 + 2 \text{NO}_4 + \text{HO} = \text{NO}_2 \cdot 5 \text{NH}_3 \cdot \text{Co}_2\text{O}_3 + 2 \text{SO}_3 + \text{NH}_4\text{O}, \text{NO}_2.$$

Nach Gibbs und Genth wird bei dieser Einwirkung stets auch eine große Menge von salpetrigsaurem Ammoniak gebildet, wie sie glauben durch directes Zusammentreten von salpetriger Säure mit Ammoniak und Wasser. Auf Zusatz von einer Säure zu der Mutterlauge, aus welcher das schwefelsaure Xanthokobalt herauskrystallisirt ist, entsteht ein lebhaftes Aufbrausen in Folge der Zersetzung des salpetrigsauren Ammoniaks.

Gibbs und Genth bemerken noch, dafs sie nach dem eben besprochenen Verfahren bei einigen Versuchen nicht das schwefelsaure, sondern das salpetersaure Salz des Xanthokobalts erhielten, ohne dafs bis jetzt zu entscheiden war, welche Umstände dieses abweichende Resultat veranlafsten.

Das schwefelsaure Xanthokobalt krystallisirt in dünnen Platten, die dem gerade-rhombischen System anzugehören scheinen. Die Krystalle sind braungelb; sie sind in heißem Wasser ziemlich löslich, viel weniger löslich in kaltem Wasser.

In neutraler Lösung wird das Salz beim Erhitzen rasch zersetzt, unter Ausscheidung eines schwarzen Pulvers und Entwicklung von Ammoniak. Im trockenen Zustand wird das schwefelsaure Salz so wie das Chlorid zersetzt.

Concentrirte Schwefelsäure löst das schwefelsaure Xanthokobalt zu einer rothen öligen Flüssigkeit, wobei nur wenig Stickoxyd entwickelt wird, welches aber auf Zusatz von Wasser zu dieser Lösung in reichlicher Menge unter Aufbrausen entweicht; die rückständige rothe Flüssigkeit enthält hauptsächlich schwefelsaures Kobaltoxydul-Ammoniak, aber fast stets auch etwas saures schwefelsaures Purpureokobalt. Auch durch sehr verdünnte Schwefelsäure wird das schwefelsaure Xanthokobalt bei dem Kochen rasch zersetzt. Auch bei längerem Kochen dieses schwefelsauren Salzes mit Salzsäure tritt Zersetzung ein, wobei, wie bereits angegeben, Purpureokobalt-Chlorid, freie Schwefelsäure und Stickoxyd als Zersetzungsproducte auftreten.

Die Zusammensetzung des schwefelsauren Xanthokobalts ist :

	berechnet		gefunden	
$\text{NO}_2 \cdot 5 \text{NH}_3 \cdot \text{Co}_2\text{O}_3, 2 \text{SO}_3 + \text{HO} :$				
Kobalt	20,55	20,69	20,68	
Schwefelsäure	27,94	27,65	28,16	
Wasserstoff	5,57	5,56	5,68	
Stickstoff	29,26	29,37	29,51	
Sauerstoff	16,68	—	—	

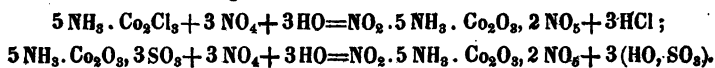
In wässriger schwefeliger Säure löst sich das schwefelsaure Xanthokobalt ohne Zersetzung auf; bei dem Kochen der Lösung tritt aber vollständige Zersetzung ein, unter Gasentwicklung (vermuthlich von Stickoxydul) und Zurückbleiben einer rothen Lösung von schwefelsaurem Kobaltoxydul-Ammoniak. Das schwefelsaure Xanthokobalt wird auch durch Kochen mit Harnstoff zersetzt, unter reichlicher Entwicklung eines farblosen und geruchlosen Gases. — Die Reactionen

des schwefelsauren Xanthokobalts sind denen des Xanthokobalt-Chlorids ähnlich.

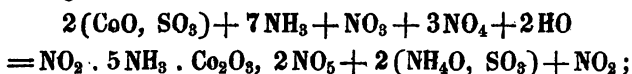
Salpetersaures Xanthokobalt läßt sich in entsprechender Weise, wie das schwefelsaure Salz, darstellen, durch Einleiten eines Stromes salpetriger Dämpfe in eine ammoniakalische Lösung von salpetersaurem Kobaltoxydul. Die Bildung des salpetersauren Salzes geht rasch vor sich, und Krystalle scheiden sich in reichlicher Menge gewöhnlich schon ab, wenn die Oxydation noch nicht vollständig ist. Am besten wendet man auch hier wieder reines Kobaltsalz und reines Ammoniak an, da sich dann das salpetersaure Xanthokobalt viel leichter ganz rein erhalten läßt. Die die Bildung dieses Salzes erläuternden Gleichungen sind ganz entsprechend denen, welche oben für die Bildung des schwefelsauren Salzes gegeben wurden.

Das salpetersaure Xanthokobalt läßt sich auch, wie schon oben angedeutet wurde, darstellen durch die Einwirkung der aus Stärkmehl oder Sägespännen und Salpetersäure entwickelten salpetrigen Dämpfe auf neutrale, saure oder alkalische Lösungen der Chloride, schwefelsauren oder salpetersauren Salze von Rosekobalt und Purpurekobalt. Aus allen diesen Salzen bildet sich salpetersaures Xanthokobalt mit gleicher Leichtigkeit. Man löst eines dieser Salze in Wasser, fügt zur Beschleunigung des Processes etwas Ammoniak hinzu (ein großer Ueberschufs von Ammoniak ist nicht nothwendig, aber in ammoniakalischer Lösung geht die Einwirkung rascher vor sich als in saurer oder neutraler), und leitet die wie angegeben dargestellten salpetrigen Dämpfe in die Lösung, welche sich rasch erhitzt und deren Farbe aus Violett in Orangeroth und zuletzt in Orange übergeht, während sich Krystalle von salpetersaurem Xanthokobalt ausscheiden. Die Flüssigkeit giebt bei dem Abkühlen noch mehr von diesen Krystallen. Es ist nicht rathsam, die Operation länger fort-

zusetzen als bis die ganze Masse eine hellorange gelbe Farbe angenommen hat. Die Flüssigkeit, von welcher die verschiedenen Krystalle von salpetersaurem Xanthokobalt getrennt wurden, enthält nur Ammoniaksalze und eine geringe Menge dieses salpetersauren Salzes. Die ganze Operation ist leicht auszuführen und giebt ein sehr reines Präparat; die dabei stattfindenden Reactionen lassen sich, je nachdem Roseokobalt-Chlorid oder schwefelsaures Roseokobalt als der Einwirkung der salpetrigen Dämpfe unterworfen gedacht wird, ausdrücken durch die Gleichungen :



Es wird also bei Anwendung neutraler Lösungen von Roseokobalt oder Purpureokobalt Salzsäure oder Schwefelsäure frei, und die Wirksamkeit eines Ueberschusses von Ammoniak zur Begünstigung des Processes ist hiernach leicht zu begreifen. — Das salpetersaure Xanthokobalt läßt sich leicht durch Umkrystallisiren reinigen. — Wo oben das schwefelsaure Xanthokobalt und das Xanthokobalt-Chlorid besprochen wurden, wurde erwähnt, dafs bei den Versuchen zur directen Bildung dieser Salze an ihrer Stelle manchmal salpetersaures Xanthokobalt entsteht; Gibbs und Genth geben als eine mögliche Erklärung, wie bei Einwirkung salpetriger Dämpfe auf eine ammoniakalische Lösung von schwefelsaurem Kobaltoxydul salpetersaures Xanthokobalt entstehen kann, die Gleichung :

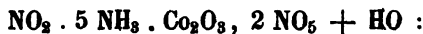


sie bemerken noch, dafs bei Anwendung von Kobaltchlorür, zusammen mit dem salpetersauren Xanthokobalt stets noch andere Producte entstehen und der Vorgang hier also noch verwickelter ist.

Das salpetersaure Xanthokobalt krystallisirt in kleinen glänzenden hell-braungelben Quadrat-Octaëdern, deren Flächen an der Basis unter $100^{\circ}45'$ bis $101^{\circ}15'$ zusammenstoßen. Das Salz zeigt Dichroismus; die ordentlich gebrochenen Strahlen sind blaß orange, die außerordentlich gebrochenen hell orangegelb. Es ist ziemlich löslich in heißem, schwer löslich in kaltem Wasser; die Lösung zersetzt sich beim Kochen rasch, unter Entwicklung von Ammoniak und Ausscheidung eines schweren schwarzen Pulvers. Das trockene Salz zersetzt sich bei dem Erhitzen leicht, unter Entwicklung rother Dämpfe und Zurücklassung eines schwarzen Oxyds. Das salpetersaure Xanthokobalt wird bei dem Kochen mit Salzsäure vollständig zersetzt, unter Entweichen von rothen Dämpfen und Chlor und Zurückbleiben einer Lösung von Purpureokobalt-Chlorid. Bei dem Kochen mit Salpetersäure geht eine ähnliche Zersetzung vor sich und Krystalle von salpetersaurem Roseokobalt (wahrscheinlich durch Einwirkung überschüssiger Salpetersäure auf zuerst entstandenes salpetersaures Purpureokobalt gebildet) werden in geringer Menge, neben größeren Mengen von salpetersaurem Kobaltoxydul und salpetersaurem Ammoniak, erhalten.

Salpetersäure fällt salpetersaures Xanthokobalt aus seiner Lösung in der Kälte ohne es merklich zu zersetzen. Essigsäure reducirt salpetersaures Xanthokobalt bei längerem Kochen mit demselben vollständig, und es wird eine von Ammoniak-Kobaltbasen freie Koballösung erhalten. Auch Oxalsäure reducirt das salpetersaure Xanthokobalt beim Kochen, unter Ausscheidung von oxalsaurem Kobaltoxydul.

Die Zusammensetzung des salpetersauren Xanthokobalts ist :

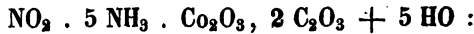


	berechnet	gefunden		
Kobalt	18,73	18,76	18,72	18,75
Wasserstoff	5,08	5,04	5,21	5,09
Stickstoff	35,55	35,73	35,50	35,27
Sauerstoff	40,64	—	—	—

Die Reactionen des salpetersauren Xanthokobalts sind folgende: Ueberschüssige Salzsäure bringt einen röthlichgelben Niederschlag hervor; kohlen-saure Alkalien geben keine Fällung; Ferrocyan-kalium fällt schöne orangerothe Krystalle, Ferridcyan-kalium und Kobaltidcyan-kalium bringen keinen Niederschlag hervor; einfach-chrom-saures Kali fällt einen hellgelben Niederschlag, zweifach-chrom-saures Kali orangerothe Nadeln; oxal-saures Ammoniak giebt einen voluminösen, aus blafsgelben Nadeln bestehenden Niederschlag; pikrin-saures Ammoniak fällt hellgelbe Nadeln; phosphor-saures und pyrophosphor-saures Natron bringen keinen Niederschlag hervor; Quecksilberchlorid fällt einen röthlichgelben schuppigen Niederschlag, Zinnchlorür nach einiger Zeit körnige gelbe Krystalle, Platinchlorid einen orangegelben Niederschlag, Goldchlorid nach Zusatz von Salzsäure bei dem Stehen gelbe Nadeln; Jodkalium und Bromkalium bringen keine Fällung hervor.

Oxal-saures Xanthokobalt wird aus einer Lösung des Chlorids, des salpetersauren oder des schwefelsauren Salzes durch eine Lösung von oxal-saurem Ammoniak nach kurzer Zeit in gelben spiefsigen Krystallen gefällt, deren Abscheidung durch starkes Schütteln der Flüssigkeit wesentlich befördert wird. Der Niederschlag wird mit kaltem Wasser gewaschen und erst durch Auspressen, dann im luft-gefüllten Raum über Schwefelsäure getrocknet. Das so dargestellte Salz ist blafsgelb; die Form der Nadeln, aus welchen es besteht, liefs sich selbst unter dem Mikroskop nicht genauer

bestimmen; es ist fast unlöslich in kaltem Wasser, sehr wenig löslich in heißem, und die Lösung wird bei dem Kochen rasch zersetzt. Nach seiner Unlöslichkeit und seinem charakteristischen Aussehen eignet es sich, die Anwesenheit von Xanthokobalt-Salzen nachzuweisen. Es hat die Zusammensetzung :



	berechnet	gefunden	
Kobalt	21,14	21,01	21,06
Oxalsäure	25,81	25,70	25,99.

Theoretische Betrachtungen.

Gibbs und Genth erklären sich gegen die Anschauungsweise, die ammoniakalischen Kobaltbasen als Ammonium-Molecul zu betrachten, in welchen Wasserstoff durch Kobalt oder Ammonium substituirt ist, oder als Oxyde R_2O_3 , in welchen das Metall durch ein substituirtes Ammonium-Molecul vertreten ist. Sie ziehen, als einfacher, im Wesentlichen mit Claus' Ansichten übereinstimmend die Betrachtungsweise vor, in den ammoniakalischen Kobaltbasen als Radical Kobalt mit Ammoniak oder zugleich (in den Xanthokobalt-Salzen) mit Stickoxyd gepaart anzunehmen, so z. B., entsprechend Co_2 in Co_2O_3 oder Co_2Cl_3 ,



Zur Erklärung, dafs von den durch diese vier Radicale gebildeten Basen nur zwei dreisäurig sind, zwei aber zweisäurig, neigen Gibbs und Genth für die letzteren zu der Auffassung hin, in ihren Oxyden möge, ähnlich wie in dem

Uranoxyd nach Peligot's Betrachtungsweise, ein Theil des Sauerstoffs mit dem primären Radical zu einem secundären Radical verbunden sein und nur der andere Theil des Sauerstoffs als aufserhalb des Radicals stehend den basischen Character des Oxyds bedingen; als secundäre Radicale habe man anzunehmen

in den Purpurekobalt-Salzen $5 \text{NH}_3 \cdot \widehat{\text{Co}_2\text{O}}$

in den Xanthokobalt-Salzen $\text{NO}_2 \cdot \widehat{5 \text{NH}_3 \cdot \text{Co}_2\text{O}}$

und als die Constitution der in diesen Salzen enthaltenen Oxyde :



Gibbs und Genth entwickeln diese Betrachtungsweise ausführlich, und zugleich, wie in einer grossen Zahl ammoniakalischer Metallverbindungen, namentlich den Verbindungen der verschiedenen Platinbasen, diesen Ansichten gemäß gepaarte Radicale angenommen werden können.

Ueber neue Bildungsweisen des Carbaminsäure- äthers oder Urethans;

nach S. Cloëz *).

Nach Cloëz enthält der Alkohol, welcher wiederholt zum Umkrystallisiren des rohen cyansauren Kali's gedient hat und erhitzt wurde, Urethan. Als eine gröfsere Menge solcher alkoholischer Mutterlauge im Wasserbad abdestillirt

*) Instit. 1857, 207.

wurde, so lange etwas bei 100° überging, blieb ein in zwei Schichten getheilter Rückstand. Die untere Schichte war eine wässrige Lösung von anderthalbfach-kohlensaurem Kali. Die obere Schichte gab bei dem Erkalten Krystalle von Urethan, welche nach den physikalischen Eigenschaften (Erstarrungspunkt 47°, Siedepunkt 184° u. s. w.), dem chemischen Verhalten und der Zusammensetzung (gefunden wurden 39,62 pC. Kohlenstoff, 7,78 Wasserstoff, 16,50 Stickstoff) identificirt wurden. Cloëz erklärt diese Bildung des Urethans in der Weise, dafs aus dem cyansauren Kali bei Einwirkung des wässrigen Alkohols zweifach-kohlensaures Kali und Ammoniak entstanden, welches erstere bei dem Erhitzen der Flüssigkeit Kohlensäure entweichen liefs, die im Moment des Freiwerdens auf den Alkohol einwirkend Kohlensäureäther gebildet habe, welcher dann durch das Ammoniak zu Urethan umgewandelt worden sei. (Durch diese Betrachtungsweise veranlafste Versuche, durch Erhitzen von zweifach-kohlensaurem Kali mit Alkohol in verschlossenen Röhren Kohlensäureäther darzustellen, gaben negative Resultate, sofern die Röhren stets explodirten.)

Wurtz hatte gefunden, dafs bei der Zersetzung von Chlorcyan durch wässrigen Alkohol Urethan entsteht; nach Cloëz bildet sich letzteres auch bei der Einwirkung des Chlorcyans auf wasserfreien Aether. Als Aether, welcher Chlorcyan aufgelöst enthielt, 6 Monate lang bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen blieb, war der Geruch nach Chlorcyan verschwunden, Chlorammonium hatte sich ausgeschieden und bei dem Verdunsten der ätherischen Flüssigkeit krystallisirte Urethan.

Ueber einige Cadmiumverbindungen;

von Dr. *Hugo Schiff*,

Privatdocent in Bern.

In den folgenden Zeilen *) gebe ich einige Notizen über mehrere früher noch nicht beschriebene Verbindungen des Cadmiums, welche ich bei Gelegenheit der Darstellung von Cadmiumpräparaten untersucht habe. Die fraglichen Verbindungen bieten an und für sich ein untergeordnetes Interesse dar, da das Cadmium sich im Allgemeinen dem Zink ganz analog verhält, da sich die stöchiometrische Zusammensetzung der Verbindungen leicht voraussehen läßt und endlich nur wenige derselben in charakteristischen Formen zu bekommen sind. Ich werde mich daher in der Beschreibung derselben ganz kurz fassen. Bei den Verbindungen der organischen Säuren mit dem Cadmium war es mir hauptsächlich um die Bestimmung des Wassergehalts zu thun; da die Bestimmung des Gehalts an Cadmium durch einfaches Glühen des Salzes zu bewerkstelligen war, so habe ich auch diese Bestimmungen ausgeführt und gebe der Vollständigkeit halber die gefundenen Procentzahlen an.

Cadmiumbenzoat $C_7H_5CdO_2 + H_2O$. — Eine Lösung von Benzoësäure zersetzt das Cadmiumcarbonat und liefert beim Eindunsten kugelige Aggregate von glänzenden nadelförmigen Krystallen. Dieselben lösen sich in heißem Wasser, wenig in Weingeist.

Gefunden	9,27	pC.	Wasser	und	28,1	pC.	Cadmium.
Berechnet	9,23	"	"	"	28,7	"	"

*) Die hier gebrauchten Mischungsgewichte sind für $H = 1$, $C = 12$, $O = 16$ und $S = 32$.

Von einem beim Eindampfen der Lösung niederfallenden gelben Pulver, wovon Gmelin (dessen Lehrbuch Bd. VI, S. 32) berichtet, konnte ich nichts bemerken.

Cadmiumnitrobenzoat $C_7H_4(NO_2)CdO_2 + 2 H_2O$. — Wurde wie das Benzoat dargestellt und beim Eindampfen in glimmerglänzenden Schuppen erhalten, die sich in heißem Weingeist nur sehr wenig lösten.

Gefunden 13,5 pC. Wasser und 25,0 pC. Cadmium.

Berechnet 13,9 " " " 25,2 " "

Cadmiumcinnamat $C_9H_7CdO_2 + H_2O$. — Fällt beim Vermischen der Lösung eines Cadmiumsalzes mit der eines Zimmtsäuresalzes in krystallinischen Flocken nieder. Unlöslich in Wasser, wenig in heißem Weingeist. Aus letzterer Lösung erhält man beim Verdunsten sternförmig gruppierte Nadeln des Salzes.

Gefunden 8,1 pC. Wasser und 25,1 pC. Cadmium.

Berechnet 8,1 " " " 25,3 " "

Cadmiumanisat. — Verhält sich in Betreff der Löslichkeit gerade wie das Benzoat.

Cadmiumsuccinat $C_4H_4Cd_2O_4$. — Trägt man Cadmiumcarbonat in eine warme Bernsteinsäurelösung ein, so löst sich dieses zuerst auf und man erhält bei weiterem Zusatz einen krystallinisch-körnigen Niederschlag des wasserfreien Salzes. Dasselbe ist in Wasser und Weingeist unlöslich, in Bernsteinsäurelösung löst es sich nur sehr wenig. — Weder aus dieser noch aus der anfangs erwähnten Lösung konnte ich ein saures Salz erhalten.

Cadmium gefunden 48,6, berechnet 49,1 pC.

Cadmiumparatartrat (Uvat) $C_4H_4Cd_2O_6$. — Wird wie das Succinat erhalten und ist ihm auch ganz ähnlich. Ein saures Salz konnte ich auch hier nicht erhalten.

Cadmium gefunden 42,7, berechnet 43,0 pC.

Cadmiumtannat. — Eine warme Gerbsäurelösung giebt mit der Lösung eines Cadmiumsalzes einen weissen, beim Trocknen grüngelb werdenden Niederschlag, der in Wasser und Weingeist unlöslich ist. Der bei 100° getrocknete Niederschlag ist wasserfrei, liefert aber 21,4 pC. Cadmium. — Für die Strecker'sche Formel der Gerbsäure entspräche dies $C_{27}H_{19}Cd_8O_{17}$; nach der von Knop vorgeschlagenen Formel stimmt dies mit $C_{18}H_{14}Cd_3O_{11}$. — Erstere verlangt 21,4 pC., letztere 21,6 pC. Cadmium.

Ammoniumcadmiumsulfat. — Bei einer aus heisser concentrirter Lösung erhaltenen Krystallisation habe ich nur den Wassergehalt bestimmt und denselben (gefunden 24,05, berechnet 24,10 pC.) mit dem der bei allmählichem Verdunsten erhaltenen Krystalle übereinstimmend gefunden.

Cadmiumphosphamat $NHPO, Cd, O_2 + H_2O$. — Wurde eben so dargestellt, wie ich es in meiner Abhandlung über die Phosphaminsäure (diese Annalen CIII, 168) bei den anderen Phosphamaten beschrieben habe. Es ist ein weisser, unter dem Mikroskop krystallinisch erscheinender Niederschlag *).

Gefunden	12,0 pC. Wasser,	36,6 Cadmium	und	20,6 Phosphor.
Berechnet	11,9 „ „	36,8 „ „	„ „	20,6 „

Magnesiumcadmiumsulfat $SCdMgO_4 + 3 H_2O$. — Aus zur Hälfte mit Magnesium- zur Hälfte mit Cadmiumcarbonat gesättigter verdünnter Schwefelsäure erhält man beim Verdunsten das Doppelsalz in verschoben vierseitigen Säulen. Das Salz ist in Wasser leicht löslich.

*) In der angeführten Abhandlung habe ich die Phosphamate als amorphe flockige Niederschläge beschrieben. Ich muß diese Angabe hier dahin berichtigen, daß sämtliche beschriebene Phosphamate bei gehöriger Vergrößerung Krystallisation erkennen lassen.

Gefunden 25,1 pC. Wasser, 14,5 S, 26,1 Cd und 5,5 Mg.

Berechnet 24,8 " " 14,7 " 25,7 " " 5,5 "

Cadmiumbrechweinstein. — Versetzt man eine Lösung des gewöhnlichen Brechweinsteins mit der Lösung eines Cadmiumsalzes, so entsteht ein weißer Niederschlag, welcher, über Chlorcalcium getrocknet, bei 100° 4,84 pC. und bei 200° 9,7 pC. Wasser verliert.

Von dem bei 200° getrockneten Salze gaben 0,614 Grm., entsprechend 0,681 Grm. wasserhaltigen Salzes,

0,295 Grm. $Sb_2O_4 = 0,236$ Grm. Sb = 34,7 pC. und

0,118 Grm. $Cd_2O = 0,103$ Grm. Cd = 15,13 pC.

Dies entspricht der Formel $C_4H_6SbCdO_8$ für das lufttrockene Salz, welche 35,15 pC. Sb und 15,26 pC. Cd verlangt. Das bei 100° getrocknete Salz ist $C_4H_4CdSbO_7$.

Wasserverlust gefunden 4,84, berechnet 4,9 pC.

Das bei 200° getrocknete Salz ist $C_4H_2CdSbO_6$.

Wasserverlust gefunden 9,7, berechnet 9,8 pC.

Mit der französischen Schule übereinstimmend betrachte ich das bei 100° getrocknete Salz als $C_4H_4(SbO)CdO_6$, d. h. als Weinsäure, worin das eine der basischen Wasserstoffäquivalente durch das zusammengesetzte anorganische Radical SbO, Antimonyl, ersetzt ist. Unser Salz ist also Antimonyl-cadmiumtartrat.

In Betreff der Constitution des bei 200° getrockneten Salzes kann ich der von Gerhardt (dessen Lehrbuch Bd. II, S. 36) geäußerten Meinung nicht beistimmen. Derselbe betrachtet die in höherer Temperatur getrockneten Antimonylmetalltartrate als $C_4H_2(SbO)MO_5$ (M = Metall) und vergleicht sie dem Weinsäureanhydrid $C_4H_4O_5$. Ich glaube indessen nicht, daß diese Salze den Anhydriden an die Seite zu stellen sind, und dies schon um deswillen nicht, weil ja die austretenden Bestandtheile gar nicht basischer Natur sind. Viel eher will es mir scheinen, daß bei der erhöhten Tem-

peratur eine Reduction des Antimonyls stattfindet. Es tritt dessen Sauerstoff mit 2H verbunden als Wasser aus und es bleibt die nun nicht mehr SbO , sondern Sb enthaltende Verbindung $C_4H_2SbCdO_6$. Dieser Verbindung müssen wir eine den übrigen Tartraten ganz analoge Zusammensetzung vindiciren, und haben hierbei nur zu beachten, dafs das Antimon einen dreien Aequivalenten Wasserstoff gleichkommenden Substitutionswerth besitzt, wie wir dies beispielsweise an den der Grundform $\left. \begin{matrix} H_3 \\ H_3 \end{matrix} \right\}$ entsprechenden Verbindungen $\left. \begin{matrix} Sb \\ Cl_3 \end{matrix} \right\}$

$\left. \begin{matrix} Sb \\ Br_3 \end{matrix} \right\} \left. \begin{matrix} Sb \\ Fl_3 \end{matrix} \right\} \left. \begin{matrix} Sb \\ H_3 \end{matrix} \right\}$ erkennen.

Die analoge Zusammensetzung obigen Salzes mit den übrigen Tartraten ergibt sich leicht aus folgender Zusammenstellung, in welcher wir die Kohlenstoff- und Sauerstoffäquivalente der Weinsäure mit T bezeichnet haben. Die den eingeklammerten Werthen rechts oben angehängte Ziffer bezeichnet die Summe der ersteren in Wasserstoffwerthen.

Auf diese Weise haben wir :

Weinsäurehydrat	T + (H ₆) ⁶
Saures Tartrat	T + (H ₅ M) ⁶
Neutrales Tartrat	T + (H ₄ M ₂) ⁶
Antimonylmetalltartrat bei 100° . . .	T + (H ₄ [SbO]M) ⁶
„ „ 220° . . .	T + (H ₃ SbM) ⁶ .

Es geht hieraus hervor, dafs wir letztere Verbindung als Antimoncadmiumtartrat zu betrachten haben.

Kocht man die Flüssigkeit, aus welcher das Antimonylcadmiumtartrat gefällt worden ist, so erhält man noch weitere weifse Niederschläge, welche Cadmium und Antimon enthalten. Die verschiedenen Analysen dieser Fällungen gaben mir sehr abweichende Resultate. Es sind dies wahrscheinlich Tartrate, in denen die zwei basischen Wasserstoffäquivalente durch

Antimonyl und Cadmium in verschiedenen gegenseitigen Verhältnissen vertreten sind.

Bei den dem Brechweinstein analog zusammengesetzten Borsäureverbindungen ist eine der oben angeführten Betrachtungsweise entsprechende Constitution anzunehmen, da auch das Bor dreien Aeq. Wasserstoff gleichwerthig ist.

Die Lösungen von Arsenigsäure-, Arsensäure- und Antimonsäure-Salzen geben mit Lösungen von Cadmiumsalzen weisse, in Wasser unlösliche Niederschläge.

Ueber einige Reductionsverhältnisse der Fehling'schen Lösung; von *Demselben*.

Rigaud (diese Annalen XC, 297), sowie Städeler und Krause (Mittheil. d. naturf. Gesellschaft in Zürich 1854, S. 473) haben das Reductionsverhältnifs des Traubenzuckers und Milchzuckers dahin bestimmt, dafs eine Quantität Kupferoxyd, welche durch 7 Theile Traubenzucker in Oxydul übergeführt wird, 10 Theile Milchzucker zu demselben Zwecke erfordert, während Boedeker (Henle u. Pfeuffer's Zeitschrift VI, Heft 2) dieses Verhältnifs gleich 3 zu 4 (oder 7,5 zu 10) angiebt. Einige Milchzuckerbestimmungen, die ich in letzter Zeit zu machen hatte, veranlafsten mich, obige Angaben einer wiederholten Prüfung zu unterziehen. Ich benutzte hierzu eine Milchzuckerlösung, wovon 1 CC. 0,005 Grm. Zucker entsprach, und erhielt bei vier Versuchen folgende Resultate :

10 CC. verbrauchten	7,10 CC. Fehl. Lösung	=	10 : 7,10
10 CC.	" 7,05 CC. "	" "	= 10 : 7,05
10 CC.	" 6,95 CC. "	" "	= 10 : 6,95
10,6 CC.	" 7,50 CC. "	" "	= 10 : 7,07

Es ergibt sich also im Durchschnitt $10 : 7,04$

als das Reductionsverhältniß des Milchzuckers zum Traubenzucker, übereinstimmend mit den Angaben der erstgenannten Forscher. Die Angabe von Städeler und Krause, daß die Fehling'sche Lösung durch verdünnte Weinsäurelösung reducirt wird, kann ich bestätigen; indessen habe ich es bei frisch bereiteter Fehling'scher Lösung nie beobachtet, während die Reduction bei einige Wochen alter Lösung stets statthatte. Ob die Weinsäurelösung frisch bereitet war oder nicht, machte keinen Unterschied. Uebrigens konnte ich dieselbe Fehling'sche Lösung auch durch Essigsäure, Oxalsäure und die ganze Reihe der aromatischen Säuren zur Reduction bringen, während Speichel, Blutserum, Galle und Magenschleimhaut keine Veränderung bewirkten.

Am oben angeführten Orte giebt Boedeker an, daß auch Leucin die Reduction der alkalischen Kupfertartratlösung bewirke. Es interessirte mich diese Angabe um so mehr, als ich bei Studien über Zuckererzeugung im Thierorganismus manchmal unter Verhältnissen arbeitete, die eine Bildung von Leucin hätten ermöglichen können. Versuche, die ich mit einem Präparat anstellte, welches nach der Methode von Zollikofer (diese Annalen LXXXII, 162) aus dem Nackenband eines Pferdes erhalten worden war, ließen mich niemals eine Reduction beobachten, obwohl ich die Versuche öfters und mit Lösungen von verschiedener Bereitung wiederholte. Selbst ältere Fehling'sche Lösungen wurden hierdurch nicht reducirt. Ob die Verschiedenheit unserer Erfahrungen an der Lösung, am Präparat oder einem sonstigen Umstände liegt, kann ich nicht beurtheilen, ich möchte hierdurch bloß

zu weiterer Untersuchung des fraglichen Gegenstandes Veranlassung geben.

Die von Scherer in den Würzburger Verhandlungen mitgetheilte Leucinreaction habe ich bestätigt gefunden. In Betreff der von Scherer vorgeschlagenen Anwendung der s. g. Murexidreaction auf andere thierische Substanzen muß ich schließlicly noch bemerken, daß auch das Cholestearin, auf die bekannte Weise mit Salpetersäure und Ammoniak behandelt, eine tiefrothe Färbung entstehen läßt.



Die gesetzmäßigen Beziehungen zwischen spec.
Wärme, Dampfdichte und Zusammensetzung der
Gase ;
von *Demselben*.



Am Schlusse der unter diesem Titel erschienen schönen Abhandlung *) läßt es Boedeker vorläufig im Zweifel, ob die Differenzen zwischen den von ihm berechneten und den von Regnault gefundenen Werthen den etwaigen Beobachtungsfehlern des Experiments, oder einer unvollkommenen Reinheit der angewandten Substanz zuzuschieben seien, oder endlich, ob die die Differenzen darbietenden Substanzen vielleicht dem von ihm unter der Formel $\mathcal{S}' = \frac{S}{4}$ ausgedrückten Gesetze nicht unterliegen.

Bei genauer Durchsicht der genannten Abhandlung fiel es mir auf, daß diejenigen Verbindungen, welche diese

*) Vgl. diese Annalen CIV, 205.

Differenzen zeigen, meist solche sind, welche, wenn wir die Gerhardt'schen Formeln für dieselben adoptiren, Sauerstoff oder Schwefel aufserhalb des Radicals besitzen. Es lag die Idee nahe, dafs hier vielleicht ein ähnliches Verhältnifs wie bei den spec. Volumen stattfinden möchte, dafs nämlich bei Berechnung der Aequivalentenzahl dem Sauerstoff und Schwefel aufserhalb des Radicals ein anderer Werth zukäme, wie innerhalb desselben.

Für das den sämtlichen Sauerstoff innerhalb des Radicals besitzende Aceton bietet die Boedeker'sche Berechnung genügende Uebereinstimmung mit dem gefundenen Werthe dar, ebenso bei Stickoxyd und Stickoxydul, weniger bei Carbonyl; während sich bei den Sauerstoff oder Schwefel aufserhalb besitzenden Verbindungen constant ein zu kleiner Werth berechnet. Hiervon sind schweflige Säure und Kohlensäure indessen auszunehmen. Bei letzterer kann ich mir dieses Verhältnifs nicht erklären, bei ersterer könnte man allenfalls annehmen, dafs sie das Radical der Schwefelsäure, das Radical SO_2 Sulfuryl bilde und so allen Sauerstoff innerhalb des Radicals hätte *). Bei den anderen differirenden Verbindungen mufs angenommen werden, dafs der Sauerstoff und Schwefel aufserhalb einen gröfseren Werth besitzt, und

*) In einer früheren Abhandlung (diese Annalen CII, 113) habe ich mich dahin ausgesprochen, dafs das Schwefligsäuregas als das den Schwefligsäure-Salzen $\frac{\text{SO}}{\text{M}_2} \text{O}_2$ entsprechende Anhydrid SO_2 zu betrachten sei. Vielleicht ist hier ein Mittel geboten, zu entscheiden, welche dieser beiden Betrachtungsweisen für das Schwefligsäuregas zulässig ist.

Boedeker glaubt S. 212 seiner Abhandlung, dafs die Betrachtung des Cyans als das Nitryl der Oxalsäure ein noch nicht hervorgehobener Gesichtspunkt sei. Beiläufig bemerke ich, dafs ich bereits in meiner Inauguraldissertation: »Ueber einige Naphtyl- und Phenyl-Derivate« S. 26, gelegentlich der Besprechung der Constitution des Rubeanwasserstoffs, auf diesen Punkt aufmerksam gemacht habe.

334 Schiff, die gesetzmässigen Beziehungen zwischen

zwar ergibt sich eine genügende Uebereinstimmung der nach dem Gesetze $\mathfrak{S} = \frac{S}{4m}$ berechneten Zahlen mit den gefundenen, wenn wir hier einen anderthalbfachen Werth, also 3 für $S = 32$ ausserhalb in Rechnung bringen.

In der folgenden kleinen Tabelle gebe ich eine Zusammenstellung der von Boedeker und mir berechneten mit den von Regnault gefundenen Werthen :

Gasarten.	Formel für 2 Vol. Dampf	Werth von S		Werth von $\mathfrak{S} = \frac{S}{4m}$		Werth von $\mathfrak{S}' = \frac{S}{4}$	
		Boedeker	Schiff	berechnet	gefunden.	berechn.	gefunden
Wasser	$\begin{matrix} H \\ H \end{matrix} O$	4	5	0,11111 B 0,13889 S	0,13952	1,00 B 1,25 S	1,2521
Schwefelwasserstoff	$\begin{matrix} H \\ H \end{matrix} S$	4	5	0,05882 B 0,07353 S	0,07117	1,00 B 1,25 S	1,2250
Sulfokohlensäure	CS, S	6	7	0,03948 B 0,04605 S	0,04626	1,50 B 1,75 S	1,7597
Essigäther	$\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix} O$	20	21	0,11365 B 0,11932 S	0,11772	5,00 B 5,25 S	5,1717
Aether	$\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix} O$	20	21	0,13515 B 0,14189 S	0,14128	5,00 B 5,25 S	5,2190
Schwefeläthyl	$\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix} S$	20	21	0,11111 B 0,11666 S	0,11763	5,00 B 5,25 S	5,3347
Elaylgas	C_2H_4	8	6	0,14286 B 0,10715 S	0,10850	2,00 B 1,50 S	1,5161
Chloroform	$CHCl_3$	12	11	0,05022 B 0,04606 S	0,04606	3,00 B 2,75 S	3,5273

Wie man sieht, stimmen die von mir berechneten und mit S bezeichneten Werthe viel besser mit den gefundenen überein, als die mit B bezeichneten Boedeker'schen Werthe. — Ich habe hier durch einen Strich gesondert noch das Elaylgas und das Chloroform beigefügt, welche beide sich den Boedeker'schen Formeln sehr gut fügen, wenn wir für den Kohlenstoff den Werth = 1 in Rechnung bringen. Beim Chloroform passt übrigens der von B für \mathfrak{S}'

berechnete Werth besser, als der meinige. Auch beim Alkohol muß noch eine besondere Schwierigkeit obwalten; zwar hat Boedeker auch hier einen zu geringen Werth berechnet, indessen würde sich, nach meiner Annahme berechnet, eine gröfsere Differenz im entgegengesetzten Sinne darbieten. Die übrigen Verbindungen jedoch sprechen alle zu Gunsten meiner Annahme, dafs für Sauerstoff und Schwefel, welche Bestandtheile eines zusammengesetzten Radicals sind, ein Werth von zwei Einheiten, und wenn sich dieselben aufserhalb des Radicals befinden, ein Werth von drei Einheiten zur Berechnung von S in Anschlag zu bringen ist. Das Äquivalent des Schwefels ist hierbei $S = 32$ angenommen.

Bern, den 26. October 1857.

Eine neue Zuckerpflanze.

(Aus einem Briefe des Dr. Gößmann zu Philadelphia an W.)

Auf Veranlassung des Hrn. Eastwick und in dessen Laboratorium habe ich eine nähere Untersuchung über eine Pflanze vorgenommen, die wegen ihres Zuckergehaltes, ihrer Anwendbarkeit zur Spiritus-, Cider- und Melasse-Fabrikation im Augenblick in hohem Grade das Interesse der Industriellen und Farmer Nordamerika's in Anspruch nimmt, und die, wie ich denke, wohl auch für Deutschland von Wichtigkeit werden kann. Jedenfalls werde ich nicht versäumen, Samen davon zu schicken, um Culturversuche damit zu veranlassen. Es ist dieß eine Graminee, *Sorghum saccharatum*, aus Nordchina stammend. Sie hat Aehnlichkeit mit dem Mais, wird 12 bis 16 Fufs hoch, gelangt in einem Jahre zur Reife und

liefert 70 bis 75 pC. Saft, aus dem ich 6 bis 7 pC. eines guten Candisrohrzuckers nebst wohlschmeckender Melasse dargestellt habe. Aus meinen Untersuchungen, die ich Ihnen ausführlich mittheilen werde, geht hervor, dass aller Zucker als Rohrzucker darin enthalten ist.

Ueber zwei neue Metalle in schwedischem Magnet- eisenstein.

(Aus einem Schreiben des Prof. Ullgren an Wöhler.)

Vor Kurzem bekam ich einen Magneteisenstein von Westerby, unweit Askersund in Schweden, zur Analyse zugeschickt, mit der Angabe, dass ein geringer Zusatz von diesem Erz bei dem Verschmelzen von guten Erzen in hohem Grade eine Verschlechterung des gewonnenen Eisens verursache. Bei der Analyse, die ich mit diesem Erz vornahm, glaube ich darin zwei Metalle aufgefunden zu haben, das eine von electronegativer, das andere von electropositiver Natur, mit Eigenschaften, die zu der Annahme berechtigen, dass sie bis jetzt nicht bekannt gewesen sind.

Das electronegative hat folgende Eigenschaften: Aus einer sauren Auflösung wird es durch Schwefelwasserstoff mit brauner Farbe gefällt, der Niederschlag ist in Ammoniak und Schwefelammonium mit brauner Farbe löslich. Die Auflösung desselben in Königswasser setzt beim langsamen Verdunsten einen festen Körper von braungelber Farbe ab. Vor dem Löthrohr giebt derselbe mit Phosphorsalz farblose Perlen, mit Soda auf Kohle kein Metall.

Die Eigenschaften des electropositiven Metalls sind folgende : Es wird aus der mit einer hinreichenden Menge von essigsaurem Natron versetzten Eisenlösung durch Schwefelwasserstoffgas zugleich mit Eisen und einer kleinen Menge Zink, das in dem Erz enthalten ist, gefällt. Nachdem der Niederschlag auf dem Filtrum theilweise getrocknet ist, können Eisen und Zink mit verdünnter Salzsäure und darauf Salpetersäure entfernt werden. Der Rückstand, unter Luftzutritt geglüht und darauf mit kohlensaurem Natron geschmolzen, giebt eine graugelbe Substanz, welche beim Glühen in Wasserstoffgas ein schwarzes Pulver liefert, welches an der Luft zu einem graugelben Körper verbrennt. Das durch Reduction mit Wasserstoffgas erhaltene schwarze Pulver wird nur äußerst schwierig von Salpetersäure, leichter von Königswasser aufgelöst; in dieser Lösung bilden Alkalien einen hell gelbbraunen, flockigen Niederschlag, Blutlaugensalz einen blauen oder grünen. Vor dem Löthrohr giebt es mit Phosphorsalz eine farblose Perle, welche in der inneren Flamme opalisirend und bei größerer Menge grau wird. Es wird nicht im Geringsten vom Magnet gezogen.

Ueber die Einwirkung des Königswassers auf Alkohol; nach *H. Bonnet* *).

Gießt man Königswasser, aus reiner Salzsäure und Salpetersäurehydrat bereitet, zu einem gleichen Volum 36grädigen

*) *Compt. rend.* XLV, 386.

Alkohols, so tritt zuerst keine Einwirkung ein, aber nach 10 bis 15 Minuten zeigen sich Bläschen, die Flüssigkeit erwärmt sich und kommt bald in starkes Kochen unter Entwicklung durchdringender und die Augen heftig reizender Dämpfe. Das Kochen dauert während einiger Minuten; die Flüssigkeit kühlt sich dann ab und wird hellgrün.

Läßt man die Einwirkung in einem Destillationsapparat vor sich gehen, der mit einer Uförmigen in eine Kältemischung tauchenden Röhre versehen ist, so findet man als Producte der ohne äußere Erwärmung vor sich gehenden Destillation Aldehyd, Salpeteräther, Ameisenäther, Chloral, Ameisensäure, vielleicht auch Chloroform; die Bildung von Chloräthyl liefs sich nicht nachweisen. Das sich entwickelnde Gas besteht aus Stickoxydul und Stickoxyd. Der in der Retorte gebliebene Rückstand giebt bei der Destillation Alkohol, Essigsäure, Essigäther, Oxaläther und Acetal oder eine analoge gegen 102° übergelende Flüssigkeit. Der dann noch bleibende Rückstand enthält Oxalsäure, Salpetersäure und Salzsäure, vielleicht Oxyglycolsäure, und nicht weiter untersuchte verharzbare Substanzen.

Ueber vulkanische Salmiakbildung; von *Angelo Ranieri* in Neapel*).

Bekanntlich hat Bunsen **) die Bildung und das Vorkommen von Salmiak in Laven in der Art erklärt, dafs bei

*) Im Auszug aus einer vom Verfasser eingesendeten Abhandlung.

**) Diese Annalen LXII, 8.

dem Ueberströmen der Lava über mit Vegetation bedeckte Flächen der Stickstoff der Pflanzen als kohlen-saures Ammoniak frei werden muß, welches unter dem Einfluß der Salzsäure in Salmiak übergeht. Bunsen hatte namentlich im Juli 1846, einige Monate nach einem Ausbruch des Hekla, beobachtet, daß von dem Lavastrom, der hier sich ergossen, nur der untere Theil, so weit er Wiesenland überfluthet hatte, Salmiakfumarolen zeigte, und daß höher hinauf, in dem Maße als die Vegetation verschwand, auch die Salmiakbildung aufhörte. Indem Bunsen die Wichtigkeit des Einflusses der Hitze auf stickstoffhaltige organische Substanzen für die Ammoniak- und Salmiakbildung hervorhob, erkannte er zugleich an, daß auch der Ammoniakgehalt der Luft Salmiakbildung veranlassen kann und er bezog sich in dieser Beziehung namentlich auf die durch saure Dämpfe zersetzten salmiakhaltigen Tuffe Unteritaliens.

Sartorius von Waltershausen*) glaubte hingegen das Ammoniak des vulkanischen Salmiaks stets als aus der atmosphärischen Luft stammend, und nie als aus stickstoffhaltigen Organismen gebildet, betrachten zu müssen. Er bestritt speciell die Erklärung, welche Bunsen für die Salmiakbildung am Hekla gegeben, sofern der fragliche Lavastrom überhaupt nicht über Wiesengründe geflossen sei; und er machte weiter gegen Bunsen's Ansicht über die Salmiakbildung die Einwendung, daß sie sich nicht wohl mit den Erscheinungen anderer Vulkane in Einklang bringen lasse.

Bezüglich dessen, daß die Lava von der Eruption des Hekla's 1845 sich über mit Vegetation bedeckte Strecken ergoß, hat Bunsen selbst weitere Zeugnisse beigebracht**).

*) Physisch-geographische Skizze von Island; 1847.

**) Diese Annalen LXV, 76 ff.

Als Beitrag dafür, ob an anderen Vulkanen sich Salmiakbildung unter gleichen Umständen, wie die von Bunsen hervorgehobenen, zeige, theilt Ranieri folgende Resultate seiner Beobachtungen über den Lavastrom des Vesuvs von 1850 mit.

Die Bahn dieses Lavastroms führt theilweise, namentlich weiter oben, über die ältere Lava vom Ausbruch von 1834, theilweise, namentlich wo er die Ebene erreichte, über angebautes Land. In dem letzteren Theil des Lavastroms, da wo er bebautes Land überlagert hatte, fand sich während anderthalb Jahren nach dem Ausbruch Salmiak, und zwar kam hier dieses Salz in solcher Menge vor, dafs es gesammelt wurde und den Unternehmern dieser Industrie einen reichlichen Gewinn abwarf. — In der Lava hingegen, welche die ältere Lava von 1834 überlagerte, zeigten sich überhaupt nur wenige Fumarolen, und unter den Producten derselben nur spärliche Spuren von Salmiak.

Ranieri macht darauf aufmerksam, dafs auch hier die Lava desselben Stroms, überall Salzsäure entwickelnd und gleichmäfsig mit atmosphärischer Luft in Berührung, in Beziehung auf Salmiakbildung ganz Entgegengesetztes zeigt, je nachdem sie mit organischen Substanzen beladenen Boden unter sich hat und mit ihrer höheren Temperatur auf diesen einwirkt, oder je nachdem sie eine von organischen Substanzen freie oder fast freie Unterlage hat. Er hebt hervor, dafs die gröfsere Menge von Fumarolen, die sich in der Lava, so weit diese bebautes Land überflufs, zeigen, gerade darauf beruhe, dafs bei der Einwirkung der Wärme der Lava auf die organischen Substanzen Gase entwickelt werden, welche sich durch die noch weiche Lava einen Ausweg bahnen. Er betrachtet Bunsen's Erklärung der vulkanischen Salmiakbildung, wie sie dieser für den Lavastrom

des Hekla's von 1845 gab, als auch durch die Beobachtungen an dem Lavastrom des Vesuvs von 1850 bestätigt.

Die geringen Mengen Salmiak, die in den Fumarolen desjenigen Theils des Lavastroms, welcher ältere Lava überlagert, auftreten, können nach Ranieri ihren Ammoniakgehalt mindestens theilweise stickstoffhaltigen Substanzen, welche Thiere u. a. auf der Lava zerstreut hinterließen, verdanken. Uebrigens erkennt auch er an, daß auch der Ammoniakgehalt der atmosphärischen Luft, doch seiner Unbeträchtlichkeit angemessen nur in untergeordneter Weise, an der vulkanischen Salmiakbildung Antheil nehmen kann.

Ueber die Aufnahme des Quecksilbers und seiner Verbindungen in den Körper;

von Dr. *Karl Voit*.

Ich habe jüngst in einem Schriftchen : „Physiologisch-chemische Untersuchungen, Math. Rieger'sche Buchhandlung, Augsburg 1857“ zwei Fragen besprochen : den Kreislauf des Stickstoffs im thierischen Organismus und die Quecksilberresorption; ich gebe hier auf den Wunsch des Herrn Prof. v. Liebig in gedrängtem Auszuge aus letzterer das, was dem Chemiker von Interesse sein könnte.

In einem einleitenden Capitel habe ich zuerst die verschiedenen Ansichten über die Quecksilberresorption zusammengestellt und gezeigt, daß man trotz der unzähligen Versuche nichts Gewisses darüber weiß, als höchstens, daß man Quecksilber im Körper nach Quecksilbergebrauch findet. Wie dies aber hineingekommen und in welcher Form, blieb un-

der That nur äußerst wenig Quecksilber in Lösung sich bezieht, wenn die Kochsalzlösung wie oben verdünnt war.

Um also hier die Resorption zu erklären, müßte die Einwirkung des Kochsalzes auf die beiden ersteren Verbindungen durch gewisse Einflüsse im Organismus begünstigt werden, was denn auch wirklich der Fall ist.

Prof. Schönbein *) hat gefunden, daß wie viele andere Körper so auch das regulinische Quecksilber mit Wasser geschüttelt Ozon erzeugt; die Jodkaliumstärke wurde gebläut, mithin das Kalium oxydirt und das Jod abgeschieden; das abgeschiedene Jod verband sich später mit dem Quecksilber zu Quecksilberjodür, das mit dem überschüssigen Jodkalium ein Doppelsalz bildete. Ganz der nämliche Vorgang hat augenscheinlich statt bei meinen Versuchen mit Quecksilber und Kochsalz, es wird ebenfalls Ozon gebildet, ebenfalls das Natrium oxydirt und das Chlor abgeschieden, das zum Quecksilber geht. Schüttelt man in einem lufthaltigen Gefäße Guajaktinctur einige Male mit chemisch reinem Quecksilber zusammen, so bläut sich erstere durch das entstehende Ozon auf das Intensivste; bei einer Spur von fremden Metallen jedoch oder Kochsalz, tritt dieß nicht ein, da das Ozon zur Oxydation dieser verwendet wird; mit Calomel geschüttelt wird ebenfalls die Guajaktinctur blau gefärbt. Durch diese Ozonwirkung allein wird nun, wie wir gesehen haben, nicht genug Chlorquecksilber in Lösung gegeben, um die Arzneiwirkung darauf zu bauen. Es kommt aber im Organismus ein anderer Umstand fördernd zu Hülfe. Schönbein hat zuerst durch ein sehr interessantes Experiment die wichtige

*) C. F. Schönbein, Abhandl. d. naturwissenschaftl.-techn. Commission in München 1857; Abhandl. der königl. bayr. Academie Bd. VIII, Abtheil. 1, 1856; Zeitschrift f. rat. Med. 3. Reihe, Bd. I, Heft 1 u. 2, 1857.

Rolle der Blutkörperchen bei den Oxydationsprocessen im Thier direct gezeigt; hält man einen spiralförmig aufgewundenen glühenden Platindraht in eine Flasche, deren Boden mit etwas wässerigem Aether bedeckt ist, so erzeugt sich Ozon, das man durch nachheriges Schütteln mit dem Aether in diesem auflösen kann. Bringt man solchen ozonisirten Aether gleich mit Jodkaliumstärke zusammen, so bläut sich diese; dieß geschieht aber nicht mehr, wenn man den Aether längere Zeit stehen oder mehrmals aufkochen läßt; es ist das Ozon indeß noch nicht ganz ausgetrieben, sondern noch vorhanden, jedoch nicht mehr zur beliebigen Verwendung disponibel. Der Aether hat gleichsam eine größere Anziehung für das Ozon, als es die Jodkaliumstärke hat. Man kann aber dem Aether das Ozon abnehmen durch einen Körper, der mehr Verwandtschaft zu demselben hat, als der Aether, und der Art nun sind die Blutkörperchen; giebt man einige Tropfen frisches Blut oder getrocknete Blutkörperchen zum Aether, der die Jodkaliumstärke nicht mehr bläut, so tritt in kürzester Zeit eine Bläuung ein dadurch, daß die Blutkörperchen das Ozon dem Aether abnehmen, es jedoch gleich der Jodstärke übergeben. Dasselbe hat bei meinen Versuchen statt, wo ich statt des Aethers regulinisches Quecksilber als Ozonerreger und statt des Jodkaliums Chlornatrium habe: die Blutkörperchen nehmen das gebildete Ozon schnell auf und übergeben es an das Chlornatrium, dessen Natrium zu Natron oxydirt wird und dessen Chlor nachträglich zum Quecksilber geht. Mischt man etwas geschlagenes Blut mit Kochsalz und regulinischem Quecksilber oder Calomel und läßt es damit 24 Stunden unter häufigem Umschütteln in Contact, so kann man dann nach Zerstörung der organischen Substanz leicht Quecksilber mittelst Schwefelwasserstoff in Lösung nachweisen. Ich habe zur Zerstörung der organischen Substanz zu der in einem Porcellanschälchen erwärmten Mischung

etwas Salzsäure gegeben und nach und nach in kleinen Portionen reines chlorsaures Kali eingetragen, bis die Masse ganz hellgelb geworden war; nachdem durch Sieden das absorbirte Chlor völlig ausgetrieben war, verdünnte ich mit Wasser, filtrirte und leitete dann Schwefelwasserstoffgas ein, wodurch zuerst weisse Flocken gefällt wurden, die bald bräunlich wurden und sich beim Erwärmen in ein schwarzes Pulver verwandelten, das getrocknet mit Soda in einem Proberöhrchen geglüht metallische Kügelchen an den kälteren Theilen absetzte.

0,804 Grm. Calomel mit 5 Grm. Kochsalz und 50 Grm. Wasser gemengt, gaben in 36 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur 0,0071 Grm. Schwefelquecksilber, also 0,0080 Grm. Sublimat.

0,804 Grm. Calomel mit 5 Grm. Kochsalz in eine Mischung von 50 Grm. Wasser und Blut eingetragen, gaben unter obigen Verhältnissen 0,0209 Grm. Schwefelquecksilber = 0,0244 Grm. Sublimat, also dreimal mehr als ohne die Gegenwart von Blut.

Ganz das Nämliche muß nothwendig auch im Organismus stattfinden. Schönbein hat erwiesen, daß nur der ozonisirte Sauerstoff Oxydationen ausüben kann; man muß demnach auch im Organismus, wo so intensive Oxydationsprocesse fortwährend vor sich gehen, eine beständige Ozonisirung des eingeathmeten Sauerstoffs durch eine noch unbekante Ursache annehmen, bei der Darreichung von regulinischem Quecksilber und Calomel überdies auch noch durch diese; für das erzeugte Ozon ist das Blut die Brücke zu den zu oxydirenden Substanzen, hier im speciellen Fall zum Chlornatrium, dessen Chlor sich nachher zum Quecksilber begiebt.

Es giebt im Organismus aber noch ein zweites Mittel, die Sublimatbildung rascher zu bewerkstelligen, nämlich das

Eiweifs. Mehrere Forscher haben schon darauf aufmerksam gemacht, dafs in einer Mischung von Kochsalz, Calomel und Wasser nach Eiweifszusatz viel mehr Quecksilber in Lösung nachweisbar ist, als ohne Eiweifszusatz; Oettingen vor Allen stützt darauf die Möglichkeit der Resorption von Calomel, und glaubt, dafs sich das Calomel durch das Eiweifs in lösliches Oxydulalbuminat verwandele. Ich habe diese Versuche wiederholt und eine Mischung von etwas Calomel, Wasser und flüssigem Hühnereiweifs 36 Stunden sich selbst überlassen; nach dieser Zeit hatte sich das Calomel an seiner Oberfläche grau gefärbt, und ich war im Stande, nachdem ich das Ganze mit Wasser verdünnt und filtrirt hatte, nach Zerstörung der organischen Substanz, wie schon früher angegeben, durch Schwefelwasserstoff Quecksilber in ziemlicher Menge nachzuweisen; bei der gröfseren Menge von Quecksilber gelingt es selbst ohne vorherige Zerstörung der organischen Körper, durch Schwefelwasserstoff einen gelblichen Niederschlag zu erhalten, der beim Erwärmen schwarz wird.

Es war nun hier weiter von grofser Wichtigkeit, zu wissen, in welcher Form das Quecksilber in Lösung enthalten ist, ob sich das Calomel als solches auflöst, oder ob es sich in Oxydulalbuminat oder in Sublimat und dann in Oxydulalbuminat verwandelt. Ich habe vieles versucht, mir über diesen Punkt Gewifsheit zu verschaffen; es war kein anderes Entscheidungsmittel, als nach dem Rathe des Herrn Prof. v. Liebig, zu sehen, ob am Ende des Versuchs nicht metallisches Quecksilber im Rückstand nachgewiesen werden könne, was dann den Beweis für eine Sublimatbildung geben würde. Es war dem nun auch so. Das Calomel hatte sich, wie schon angeführt, an seiner Oberfläche grau gefärbt, am Boden hatten sich aufser dem Calomel einige Flocken abgesetzt, das Ganze roch durchaus nicht faulig. Die graue Färbung an der Oberfläche des Calomels rührt, wie ich mich durch das Mikroskop über-

zeugte, von kleinen schwarzen Partikelchen her, die ich für Schwefelquecksilber halte; auf diesen schwarzen Partikelchen und auch, obwohl seltener, in der übrigen Masse des Calomels waren kleine Quecksilberkugelchen auf das Sicherste zu erkennen, und zwar nach einigen Tagen in ziemlicher Anzahl. Nimmt man statt Hühnereiweifs geschlagenes Blut, so war auch hier nach mehreren Tagen kein übler Geruch bemerkbar, das Calomel war wieder grau gefärbt, doch waren bei weitem weniger metallische Kugelchen bemerkbar; da demnach ziemlich viel Quecksilber in Lösung war, so scheint dieß darauf hinzudeuten, daß hier bei Gegenwart des Bluts mehr durch Oxydation Sublimat gebildet wird, als durch eine Reduction eines Theils des Calomels, und daß dann erst sich der durch Freiwerden von Chlor gebildete Sublimat mit dem Eiweifs verbindet. Salpetersaures Quecksilberoxydul giebt wie Calomel mit Eiweifs und Kochsalzlösung zusammengebracht wenig Quecksilberkugelchen; mit Blut keine; ebenso das Quecksilberoxyd mit Hühnereiweifs und Blut keine oder jedenfalls sehr wenige. — Stark sauer reagirender Magensaft (30 Cubikcentimeter), von einem Hunde mit einer Magenfistel herrührend, für sich oder nach Zusatz von 1 Grm. Kochsalz mit Calomel geschüttelt, liefs im Filtrat nach Zerstörung der organischen Substanz leicht Quecksilber nachweisen; Oettingen hatte andere Resultate erhalten, die ich mir nicht anders erklären kann, als daß er versäumt, vor der Prüfung die organischen Körper aus dem Spiel zu bringen.

Es zeigen diese Versuche, daß bei verdünnter Kochsalzlösung und gewöhnlicher Temperatur nach 24 bis 36 Stunden aus den in Wasser unlöslichen Quecksilberverbindungen sicher, aber allerdings nur sehr wenig Sublimat gebildet wird, eine Menge, die in der That kaum hinreichen würde, die Quecksilberwirkung im Organismus zu erklären; wir haben aber im Körper zwei Förderungsmittel für die

Sublimatbildung kennen gelernt, einmal die Blutkörperchen, die das Ozon rasch auf das Natrium übertragen und das Chlor verwendbar machen, und zweitens das Eiweiß, das wegen seiner großen Verwandtschaft zum Sublimat durch prädisponirende Verwandtschaft, wenn man sich so ausdrücken darf, die Sublimatbildung sehr beschleunigt.

Bei der Sublimatbildung durch die Wirkung des Kochsalzes auf die Quecksilberverbindungen (ausgenommen bei den Oxydsalzen) muß nothwendig freies Natron entstehen, dessen Gegenwart ich auch, wie noch später angeführt wird, durch die alkalische Reaction der Lösungen nachgewiesen habe.

Es war nun die Frage: wie ist es denkbar, daß bei freiem Alkali von dem zersetzten Kochsalz und auch beim Alkali des Bluts Sublimat in Lösung sich erhalten könne, ohne sich gleich wieder in unlösliches Quecksilberoxyd zu verwandeln? Ich habe um dies aufzuklären, folgende Versuche angestellt.

Setzt man zu einer verdünnten wässerigen Sublimatlösung, die deutlich sauer reagirt, tropfenweise eine verdünnte Natronlösung, so entsteht nicht gleich, wie bei den im concentrirten Zustande angewandten Lösungen, eine Fällung von rothem Oxyd, sondern die Flüssigkeit bleibt noch hell und klar; bei einigen weiteren Tropfen fängt sie an zu opalesciren und es entsteht eine weiße milchige Trübung. Hört man nun mit dem Natronzusatz auf, so setzen sich am Boden weiße Flocken ab, die an der Luft stehend nach und nach gelblich werden, und späterhin eine röthliche Farbe annehmen; die Lösung ist jedoch noch immer schwach sauer. Fährt man mit dem Zugießen des Natrons fort, so gehen die weißen

Flocken schnell ins Gelblichrothe und Rosaroth über, welche Farbe immer intensiver wird, bis zuletzt ein dunkelrothes Pulver niederfällt. Zu diesem Zeitpunkt ist die Flüssigkeit neutral; sobald sie aber alkalisch geworden, geht der rothe Niederschlag in pommeranzengelbes Oxyd über. Es ist also das Verhalten der wässerigen Sublimatlösung gegen Alkalien nicht geeignet, die Möglichkeit eines Alkali's neben gelöstem Sublimat zu erklären.

Anders ist die Sache, wenn man vor dem Natronzusatz eine Kochsalzlösung zufügt. Schon durch einige Tropfen einer gesättigten Kochsalzlösung (1 Cubikcentimeter gesättigte Kochsalzlösung neutralisirte ungefähr 5 Cubikcentimeter gesättigte Sublimatlösung) wird die saure Reaction der Sublimatlösung aufgehoben, und man kann dann, wenn die Sublimatlösung nur einigermaßen verdünnt ist, das Ganze alkalisch machen, ohne eine Fällung eintreten zu sehen. Ist die Sublimatlösung etwas concentrirter, so entstehen auch hier wieder die oben erwähnten weissen Flocken, die bei mehr Natronzusatz gelbröthlich werden; den röthlichen Niederschlag kann man durch etwas Kochsalz leicht in den weissen verwandeln. Bei einer gesättigten Sublimatlösung fällt das beschriebene rothbraune Pulver nieder, und es scheint, dafs es bei Gegenwart von viel Kochsalz nie zur Fällung von gelbem Oxyd kommt; ich sah auch diese Verbindung, wenn kein grofser Natronüberschufs angewandt worden war, wieder in die weisse übergehen. Ich habe z. B. 2 Cubikcentimeter bei 14° C. gesättigter Sublimatlösung genommen und dazu von einer Natronlösung vom spec. Gewicht 1,006 (= 5,89 pC. Natron) aus einer Burette gefügt und schon bei den ersten Tropfen der Natronlösung eine intensiv gelbe Fällung erhalten. Setzte ich nun aber vorher zu 2 Cubikcentimeter Sublimatlösung 1 Cubikcentimeter gesättigte Kochsalzlösung zu, so wurde durch die nämliche Natronlösung erst bei 0,4 bis 0,8 Cubik-

centimeter das gelbe Oxyd gefällt; bei 2 Cubikcentimeter Sublimat- und 4 Cubikcentimeter Kochsalzlösung erhielt ich bei Zusatz von 1 Cubikcentimeter der Natronlösung den braunrothen Niederschlag; aber auch bei noch so viel Natronzusatz konnte ich keinen gelben Oxydniederschlag erzielen. 1 CC. der Sublimatlösung mit 6 CC. Wasser verdünnt wurden wieder bei den sechs ersten Tropfen des Natrons gelb, mit 6 CC. Kochsalzlösung versetzt blieb bei allmählichem Zutropfen des Natrons die Flüssigkeit noch ganz klar, obgleich sie schon alkalisch reagirte; selbst bei viel Natron entstand keine rothbraune Fällung, sondern nur die weisse, welche schnell ins Gelbrothe übergang.

Das Kochsalz hat also die Eigenschaft, die Fällung von Oxyd aus einer Sublimatlösung durch die fixen Alkalien zu verhindern; diese Eigenschaft hält auch bei unseren Versuchen, bei denen durch Kochsalz aus Quecksilber oder Calomel u. s. w. Sublimat und Natron in Lösung gegangen war, trotz des freien Natrons den Sublimat in Lösung. Der Grund scheint mir die grosse Verwandtschaft des Kochsalzes zum Sublimat zu sein, die ich gleich näher besprechen werde.

Um zu wissen, was beim Zusetzen der Natronlösung zur Sublimatlösung für ein chemischer Vorgang statt hat, habe ich die weissen und rothbraunen erwähnten Niederschläge näher untersucht. Es ist schwierig, die weissen Flocken rein auf dem Filter zu sammeln, sie werden an der Luft schnell zu den gelben und rothen Verbindungen; die gelben und rothen Körper gehen so schnell in einander über, dafs ein Tropfen der Natronlösung mehr das Gelb ins Gelbrothe oder Rosaroth verwandelt, ich habe daher diese Körper nicht zu analysiren gewagt; der röthbraune Niederschlag jedoch ist leicht in Menge zu erhalten, wenn man eine Sublimatlösung mit überschüssiger Kochsalzlösung versetzt und mit Natron fällt.

Die weißen Flocken geben bei 100° C. getrocknet ein zartes gelbliches Pulver, das in Wasser kaum löslich ist; durch Zersetzung mit Schwefelwasserstoff erhält man ein sauer reagirendes Filtrat, zum Zeichen, daß die Verbindung noch Chlorquecksilber enthält. Ich analysirte diese und alle ähnlichen folgenden Verbindungen so, daß ich die Substanz trocken in ein Becherglas brachte, Wasser zugab und durch Schwefelwasserstoffgas völlig zersetzte; ich neutralisirte darauf nach dem Abfiltriren des Schwefelquecksilbers mit Ammoniak und entfernte durch Kochen den Schwefelwasserstoff; die Flüssigkeit wurde nun wieder mit Salpetersäure angesäuert und das Chlor mit Silber gefällt. Um einen etwaigen Natrongehalt zu bestimmen, fällte ich das überschüssige Silber mit Salzsäure, dampfte ein und verwandelte in schwefelsaures Salz.

0,3712 Grm. bei 100° C. getrockneten Substanz gaben so 0,3131 Grm. Schwefelquecksilber = 0,2699 Grm. Quecksilber, und 0,1427 Grm. Chlorsilber = 0,0353 Grm. Chlor; Natron war keines zugegen. Demnach in 100 Theilen :

	gefunden	berechnet	Aeq.
Chlor	11,13	10,94 =	4
Quecksilber	85,09	84,75 =	11
Sauerstoff	3,78	4,31 =	7

was der Formel $4 \text{ HgCl} + 7 \text{ HgO}$ entspricht.

Das rothbraune Pulver ist in Wasser ebenfalls sehr wenig löslich, mit Schwefelwasserstoff zersetzt war das Filtrat sauer, es enthält die Verbindung also auch noch Chlorquecksilber.

0,8798 Grm. bei 100° C. getrocknet lieferten 0,8909 Grm. Schwefelquecksilber = 0,7680 Grm. Quecksilber, und 0,2535 Grm. Chlorsilber = 0,0627 Grm. Chlor. Demnach in 100 Theilen :

	gefunden	berechnet	Aeq.
Chlor	7,13	7,71	= 1
Quecksilber	87,29	87,07	= 4
Sauerstoff	5,58	5,22	= 3

Die gefundenen Zahlen passen zur Formel 1 Aeq. Chlor, 4 Aeq. Quecksilber und 3 Aeq. Sauerstoff. Es weist sich also der rothbraune Niederschlag als das bekannte Quecksilberoxyd-Chlorquecksilber ($= 3 \text{ HgO} + 1 \text{ HgCl}$) aus, das man aufser vielen anderen Darstellungsmethoden auch durch eine unzureichende Menge von fixem Alkali schon immer darstellte [Grouvelle*)] und das neuerdings Rose zur Erkennung von schwachen Basen anwenden lehrte. Ich erhielt dies Salz durch Fällung einer wässerigen Sublimatlösung mit unzureichendem Natron, wobei die Flüssigkeit noch sauer reagirte und dann in reichlicher Menge auf dem noch unbekanntem Wege durch Fällung mit Natron bei Kochsalzüberschufs.

Stellt man schliesslich die Zusammensetzung der weissen, rothbraunen und pomeranzengelben Verbindung neben einander, so sieht man, dafs enthält :

1. $4 \text{ HgCl} + 7 \text{ HgO}$
2. $1 \text{ HgCl} + 3 \text{ HgO}$
3. nur HgO

und man erkennt daraus ganz deutlich, was aus der Quecksilberchloridlösung durch Natronzusatz nach und nach entsteht; zuerst fallen Körper nieder, die mehr Chlorid auf die nämliche Menge von Oxyd enthalten, das Oxyd wird aber immer reichlicher bis zuletzt aller Niederschlag daraus besteht. Man begreift nun auch, wie durch neuen Zusatz von Kochsalz zur rothbraunen oder gelbrothen Verbindung wiederum die

*) Grouvelle, Ann. de Chim. et de Phys. XVII, 42.

weise entstehen kann, es wird nämlich dadurch ein Theil des Oxyds in Chlorid verwandelt und so die weisse Verbindung wieder erzeugt.

Ich will, um die besprochene grofse Verwandtschaft des Kochsalzes zum Sublimat, die ich als Grund der Nichtfällbarkeit durch Natron anführte, zu zeigen, die Löslichkeitsverhältnisse des Sublimats in Wasser und in einer gesättigten Kochsalzlösung, welche letztere ich bestimmt habe, zusammenstellen.

Der Sublimat ist bekanntlich in 18,5 Theilen Wasser von 14° C. (J. Davy) und 2 bis 3 Theilen kochendem löslich. Eine gesättigte Kochsalzlösung nimmt viel mehr davon auf. Ich setzte zu einer gesättigten Kochsalzlösung trockenen gepulverten Sublimat und liefs erstere bei 14° C. sich mit letzterem sättigen. Nach der Filtration suchte ich in einem beliebigen Volum der Lösung das Verhältnifs von Kochsalz und Sublimat durch die Bestimmung der Chlor- und Quecksilbermenge, woraus ich, da in einer gesättigten Kochsalzlösung stets eine ganz bestimmte Menge von Salz enthalten ist, leicht rechnen konnte, wie viel gesättigte Lösung der gefundenen Kochsalzmenge entspricht. Ich erhielt 3,3183 Grm. Schwefelquecksilber = 2,8606 Grm. Quecksilber, und 6,0547 Grm. Chlorsilber = 1,4822 Grm. Chlor. Daraus rechnet sich, dafs 1 Theil Chlornatriumlösung 1,289 Theile Sublimat löst, also 23,9mal mehr, als dieselbe Menge destillirtes Wasser.

Diefs soll die grofse Verwandtschaft des Sublimats zu Kochsalz zeigen, die, wie ich glaube, auch mitwirkt, um aus den Quecksilberverbindungen mit Kochsalz Chlorid zu bilden.

Ich mußte aber noch weiter zu erforschen suchen, ob beim Zusammenbringen von Kochsalz und Sublimat sich eine bestimmte chemische Verbindung bildet, und zwar mußte ich

nach einer Verbindung suchen, die neutral reagirt und mit Natron das beschriebene Verhalten zeigt.

Bis jetzt sind zwei Doppelsalze von Chlornatrium und Quecksilberchlorid bekannt, ein einfachsaures ($\text{ClHg} + \text{ClNa}$) und ein zweifachsaures ($2 \text{ClHg} + \text{ClNa}$).

Löst man in einer gesättigten Kochsalzlösung Sublimat bis zur Sättigung, so ist die erhaltene Flüssigkeit nun merkwürdiger Weise im Stande, wieder eine ziemlich große Menge trocken eingetragenen Kochsalzes aufzunehmen. Es kommt nun bei weiterem Kochsalzzusatz ein Punkt, wo auf einmal die ganze Masse zu einem dicken Krystallbrei aus langen seidenglänzenden filzartig verwobenen Nadeln gesteht, die sich als das zweifachsaure Salz ausweisen. Diese Krystalle muß man zum Trocknen gehörig zwischen Papier abpressen und unter den Schwefelsäureapparat bringen, da sie bei 100°C . schon in ihrem Krystallwasser schmelzen und dabei etwas Chlorquecksilber verlieren, wie ich aus mehreren Versuchen ersehen habe. Das Salz ist in Wasser ungemein leicht löslich, ebenso in Weingeist; die wässrige Lösung reagirt sauer und giebt mit einer verdünnten Natronlösung bald einen weißgelben Niederschlag, wenn auch die saure Reaction noch nicht aufgehoben ist; ist letzteres geschehen, so wird der Niederschlag gelblicher bis braunroth, aber erst bei viel Natronzusatz pomeranzengelb; die saure Reaction des Salzes verschwindet durch etwas Kochsalzzusatz. Durch Glühen geht das Chlorquecksilber fort und reines Kochsalz bleibt zurück. Zur Analyse löste ich den abgepressten Krystallbrei in starkem Weingeist, wodurch das noch anhängende Chlornatrium zum größten Theile im Rückstand blieb; nach dem freiwilligen Verdunsten nahm ich nochmals mit Alkohol auf und liefs an der Luft auskrystallisiren; es schiefen so sehr schöne spiefsige Krystalle an, die man unter Schwefelsäure trocknet.

1) 0,7208 Grm. ließen beim Glühen zurück 0,1296 Grm. Chlornatrium.

2) 1,6282 Grm. gaben 1,1465 Grm. Schwefelquecksilber = 0,9884 Grm. Quecksilber, und 2,1241 Grm. Chlorsilber = 0,5255 Grm. Chlor; demnach in 100 Theilen :

	gefunden	berechnet	Aeq.
1) Chlornatrium	17,98	17,76	1
2) Quecksilber	60,77	60,70	2
Chlor	32,27	32,32	3

ist also $2 \text{ HgCl} + \text{ClNa}$; die Art der Darstellung, verschieden von der schon von Bonsdorff und Schindler*) angegebenen, ist eine sehr einfache und so viel ich weiß noch nicht bekannt.

Da diese Krystalle noch sauer reagiren und durch weiteren Kochsalzzusatz diese Reaction verschwand, so war es höchst wahrscheinlich, daß sich das einfachsaure Salz bildet, wenn man bei Zusatz von Kochsalz zu Sublimatlösung eine neutrale Reaction auftreten sieht. Bonsdorff**) konnte das einfachsaure Salz nicht krystallinisch erhalten. Nach J. Davy's***) Angabe erhielt ich nie das einfachsaure Salz, sondern immer nur einen dicken Krystallbrei von Sublimat; er giebt nämlich an, bei höherer Temperatur in gesättigter Kochsalzlösung Sublimat zu lösen, worauf beim Erkalten das einfachsaure Salz in kleinen rhomboïdalen Krystallen sich ausscheidet. Liebig †) stellte das Einfach-Chlorquecksilberkalium in seideglänzenden Nadeln dar, indem er zu einer wässerigen Chlorkaliumlösung mit der des Aetzsublimats Wein-

*) R. Schindler, Buchn. Repert. Bd. XXXVI, Heft 2, S. 240 bis 241.

**) Bonsdorff, Gmelin's Lehrbuch der Chemie Bd. III, S. 560.

***) J. Davy, Buchn. Repert. Bd. XVI, 1824; u. Gmelin's Lehrbuch der Chemie Bd. III, S. 560.

†) Schweigger's Journal Bd. XLIX, Heft 2, S. 252.

geist zusetzte; man muß dabei einen Ueberschufs von Sublimat zusetzen, da sonst Chlorkalium in Würfeln mit niederschlägt, das auch in Weingeist schwer löslich ist. Ich versuchte, auf eben diese Weise das Einfach-Chlorquecksilbernatrium mit Chlornatrium darzustellen, es gelang mir aber auch bei einem großen Alkoholüberschufs nicht; einmal erhielt ich Krystalle, die jedoch nur Kochsalz wären. Ich versuchte nun zuletzt eine Methode, die für das Chlorquecksilberkalium schon *Bonsdorff* *) anwandte; ich setzte zur Lösung des zweifachsauren Chlorquecksilbernatriums noch Kochsalz und liefs an der Luft abdunsten; zuerst fielen Würfel von Kochsalz heraus, später andere Krystallformen aus Combinationen des regulären Systems, die ebenfalls aus Kochsalz bestanden; nachdem alles überschüssige Kochsalz heraus ist, setzen sich lange durchsichtige Nadeln ab, deren Lösung neutral ist; dieß Salz ist leicht in Wasser löslich, zerfließt an der Luft durch Wasseranziehung und ist das einfachsaure Salz, $\text{HgCl} + \text{ClNa}$.

1) 0,6751 Grm. unter Schwefelsäure getrocknet gaben 0,4078 Grm. Schwefelquecksilber = 0,3515 Grm. Quecksilber und 0,9862 Grm. Chlorsilber = 0,2440 Grm. Chlor.

2) 0,4702 Grm. unter Schwefelsäure getrocknet gaben 0,2837 Grm. Schwefelquecksilber = 0,2446 Grm. Quecksilber und 0,6790 Grm. Chlorsilber = 0,1680 Grm. Chlor. Also in 100 Theilen :

	gefunden		berechnet	Aeq.
	1.	2.		
Quecksilber	52,07	52,02	51,54	1
Chlor	36,14	35,73	36,54	2.

Schindler sollte eigentlich bei seiner Darstellung des zweifachsauren Salzes das einfachsaure erhalten haben, da

*) *Bonsdorff*, Pogg. Ann. Bd. XVII, S. 123 u. *Schweigger's Journ.* Bd. XLIX, Heft 3, S. 321 bis 327.

er genug Kochsalz anwandte, um letzteres zu erhalten; es zersetzt sich das einfachsaure nur sehr leicht, besonders beim Abdampfen in der Wärme, in Kochsalz und zweifachsaures Salz; es ist daher am besten, um dies zu vermeiden, die Mutterlauge an einen trockenen Ort zu stellen und sich ganz selbst zu überlassen.

Regulinisches Quecksilber giebt also mit Kochsalzlösung Sublimat in Lösung; die Lösung reagirte nach längerem Schütteln und concentrirter Kochsalzlösung deutlich alkalisch. Am Boden bildete sich ein weißgrauer Niederschlag, der sich schnell zu Boden senkte; dieser Niederschlag war in Wasser unlöslich, die Lösung in Salpetersäure enthielt Chlor und Quecksilber; schwemmt man ihn in Wasser auf und zersetzt mit Schwefelwasserstoff, so erhält man ein saures Filtrat; es war nicht genug Material für eine quantitative Analyse vorhanden, doch glaube ich aus diesem Verhalten annehmen zu dürfen, daß das Pulver Calomel war. Bei völligem Luftabschluß bildet sich der Niederschlag nicht. — Das metallische Quecksilber wird, wie schon gesagt, zu Sublimat und das Natrium wird zu Natron, daher die alkalische Reaction: es ist 1 Aeq. Kochsalz nöthig, um 1 Aeq. Sublimat zu bilden; der entstandene Sublimat verbindet sich nun mit dem überschüssigen Kochsalz zum einfachsauren Salz.

Unter dem Mikroskop fand ich die Quecksilberkügelchen in einer guten grauen Salbe in verschiedenster Größe; von 0,01260 bis 0,00096 Par. Linien und außerdem eine Unzahl unmeßbar kleiner. Ich habe in meiner Abhandlung ausführlich die allmähigen Zersetzungen, die sich beim Aelterwerden der Salbe unter dem Mikroskop zeigen, beschrieben; die Kügelchen werden eckig, schwarz, sie sind nicht mehr metallglänzend und in weit geringerer Anzahl vorhanden, als in

frischer Salbe; in der übrigen Masse sieht man feine Körner, durchsichtige Krystalle u. s. w. Es ist diese Veränderung durch eine Oxydation der Salbe entstanden. Baerensprung *) nahm an, dafs in älterer grauer Salbe schwarzes Quecksilberoxydul sei, dessen Gegenwart die graue Salbe allein ihre Wirksamkeit verdanke und das sich später in den Schweifssäuren löse. Donovan **) sagt, das Oxydul verbinde sich mit den Fettsäuren in der alten Salbe; Oettingen leugnet in alter Salbe Quecksilberoxydul oder fettsaures Salz. Baerensprung schmolz die Salbe in einem Gläschen, wodurch sich das Metall vom Fett sonderte, zwischen beiden Lagen zeigte sich ein Saum eines schwarzen Körpers, den er in Schwefelsäure löste. Die Lösung gab mit Schwefelwasserstoff einen braunen Niederschlag, woraus er schlofs, dafs der schwarze Saum aus Oxydul bestanden; er beweist aber nicht, ob er nicht durch eine Verunreinigung mit einem andern Metall entstanden war. Ich glaube nach meinen Versuchen, dafs das Oxydul sich an die Fettsäuren der alten Salbe begeben. Die alte Salbe sieht erstens nicht dunkeler aus als die frische, sondern meine Sorten wurden an der der Luft ausgesetzten Seite stets heller, ich hatte eine sehr alte, die beinahe ganz weifs war; zudem sieht man darin nie mit dem Mikroskop schwarze Körner, wie sie Oxydul geben müfste. Die alte Salbe reagirt sauer von freien Fettsäuren, die sich dann nothwendig mit dem vorhandenen Oxydul verbinden müssen. Erschöpft man alte Salbe mit kochendem Aether, so erhält man im Auszug nach Zerstören des Fetts mit chlorsaurem Kali mit Schwefelwasserstoff einen ziemlich bedeutenden Niederschlag, der getrocknet mit Soda erhitzt Quecksilberkügelchen liefert. Behandelt man den nach der

*) Baerensprung, Erdmann's Journ. Bd. L, 1850, S. 21 bis 29.

**) Donovan, Schweigger's Journ. Bd. XXVIII, 1820, S. 291.

Aetherextraction gebliebenen Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure, so bekommt man darin mit Schwefelwasserstoff eine kaum sichtbare Trübung. Da nun das Oxydul in Aether nicht löslich ist, wohl aber das fettsaure Oxydul, so glaube ich meinen obigen Ausspruch gerechtfertigt. — Die beschriebene Oxydation ergreift wohl nie alles Quecksilber in der Salbe, denn aus der ältesten kann man immer noch nach dem Lösen des Fetts in Alkohol regulinisches Metall frei machen. Dieser Antheil an fettsaurem Quecksilber ist der Grund, weshalb die Exstinction des Quecksilbers nach Zusatz von etwas alter Salbe so viel leichter ist, als ohne diesen; das fettsaure Quecksilber bildet um das reine Metall eine feine Haut und erleichtert so die Adhäsion des frischen Fetts an das Quecksilber. Ich glaube nicht, wie Baerensprung und Andere, daß nur das Oxydul der wirksame Theil der Salbe sei; es muß sich das gelöste Oxydul durch das Kochsalz des Bluts nothwendig in unlösliches Calomel verwandeln, man müßte sich daher für dieses doch wieder nach einem Lösungsmittel umsehen, um die Resorption zu erklären. Diefes aus dem Oxydul gefällte Calomel verwandelt sich nach meiner Ansicht etwas schneller in Sublimat, als das Metall, daher die heftigere Wirkung einer alten Salbe. Die Einwirkung auf das Metall geschieht aber unterdessen auch, die Wirkung einer frischen Salbe gewifs zum größten Theil auf letztere Weise.

Man wird diese Einwirkung auf das metallische Quecksilber in der grauen Salbe nicht für gering anschlagen, wenn man die Zahl und Oberfläche der Kügelchen in der grauen Salbe in Anschlag bringt. Ich habe aus dem mittleren Durchmesser 0,009744 Millimeter der Kügelchen und dem spec. Gewicht des Quecksilbers berechnet, daß 1 Grm. Kügelchen in der Salbe eine 534 mal größere Oberfläche haben, als 1 Grm. Quecksilber in einer Kugel gedacht, und daß die

Menge der Salbe, die 1 Grm. Quecksilber enthält, 151,910,000 Kügelchen einschließt. Hätte man bei einer Schmierkur täglich 1 Drachme Salbe (1 Theil Quecksilber und 2 Theile Fett) eingerieben, so hätte man täglich 189,887,500 Kügelchen mit 5,66 Quadratdecimeter = 95,7 bayrische Quadratzoll Oberfläche in die Haut gebracht. Die Oberfläche ist also hier 534mal größer als bei einer Quecksilberkugel von 1 Grm., man hat daher auch eine 534mal größere Einwirkung des Kochsalzes darauf zu erwarten. Es wird deshalb hier auch die Sublimatbildung eine ungleich größere sein, als ich durch Schütteln in einem Gläschen zu erzielen vermochte.

Ich habe in meiner Abhandlung ferner angeführt, daß ich in einer Haut, in die ich vorher grüne Salbe einrieb, das metallische Quecksilber nicht mehr als solches erkennen konnte; ich sah nur in der Epidermis und im Corium eine Unzahl kleiner schwarzer Körnchen, die ich für die schon veränderten Quecksilberkügelchen halte.

Da alle Quecksilberverbindungen schliesslich in Sublimat übergehen und als solches wirken, so ist die Intensität dieser Wirkung abhängig von der Menge, die in einer bestimmten Zeit gebildet wird. Es verhalten sich nun hierin, in der Zeit, um eine gewisse Quantität Sublimat zu liefern, die verschiedenen Quecksilberverbindungen, wie schon gesagt, sehr verschieden.

Die Quecksilberoxydverbindungen, wenn sie in Wasser löslich sind, z. B. das salpetersaure Salz, werden augenblicklich sich in Chlorquecksilber umsetzen. Man beobachtet aber auch eine starke Sublimaterzeugung bei den in Wasser unlöslichen, z. B. beim Oxyd oder Jodid. — Das Oxyd zersetzt sich sehr schnell mit einer Kochsalzlösung; in 24 Stunden erhält man im Filtrat mit Schwefelwasserstoff einen dicken

schwarzen Niederschlag, während sich in der wässrigen Lösung kaum eine Spur davon zeigt. Beinahe augenblicklich tritt hier die alkalische Reaction ein; die Zersetzung ist wechselseitig zwischen Kochsalz und Quecksilberoxyd, es entsteht 1 Aeq. Sublimat und 1 Aeq. Natron; der Sauerstoff braucht nicht erst aus der Luft genommen zu werden. Ich habe bewiesen, daß man mit der Verwerthung der alkalischen Reaction bei diesen Versuchen sehr vorsichtig sein muß; das Kochsalz ist häufig alkalisch, und weiter habe ich, sobald ich eine Kochsalzlösung in ein Glasgefäß brachte, stets nach einiger Zeit, wenn ich das Reagenspapier länger in der Flüssigkeit liefs, eine schwache alkalische Reaction wahrgenommen. Zerstößt man Glas fein und rührt das Pulver mit Wasser an, so erhält man immer eine alkalische Reaction; es scheint diese Verwitterung durch Kochsalz beschleunigt zu werden. — Das Quecksilberjodid giebt mit Kochsalz keine alkalische Reaction; in dem wässrigen Auszug ist kein Jod und Quecksilber, in dem mit Kochsalz von beiden sehr viel. Aus einer Sublimatlösung wird durch Jodkalium für gewöhnlich Jodquecksilber gefällt, löslich in einem Ueberschufs von Jodkalium. Wird kein Jodkaliumüberschufs angewandt und fällt also das Jodquecksilber nieder, so erfolgt die völlige Zersetzung durch die Unlöslichkeit des Jodquecksilbers. Setzt man zu einer verdünnten Sublimatlösung etwas verdünnte Jodkaliumlösung, so entsteht zuerst ein weißlicher, dann ein röthlicher und nun erst der charakteristische Jodquecksilberniederschlag; hat man aber die verdünnte Sublimatlösung vorerst mit einer Kochsalzlösung vermischt, so fällt mit der Jodkaliumlösung nichts nieder. Da somit das Quecksilberjodid in Kochsalz wie in überschüssigem Jodkalium löslich ist, so ist die Unlöslichkeit des Jodids nicht mehr zur Zersetzung behüllich und es wird nur die chemische Verwandtschaft wirken. Die chemische Verwandtschaft des Chlors ist aber gröfser, als die des

Jods, da ersteres aus allen Jodverbindungen das Jod austreibt; es wird in unserem Fall daher beim Zusammenbringen von Quecksilberjodid und Kochsalz das Jodid sich in Sublimat verwandeln und sich das Jodkalium damit zu einem Doppelsalz verbinden; es kann daher auch keine alkalische Reaction eintreten und es braucht kein Sauerstoff aus der Luft einzutreten.

Bei den Oxydulsalzen ist der Vorgang ein anderer. Beim Oxydul selbst müssen 2 Aeq. Kochsalz zersetzt werden, deren Chlor zum Quecksilber des Oxyduls geht, um 2 Aeq. Sublimat zu bilden; es entstehen dadurch 2 Aeq. Natron, deren einer Theil Sauerstoff vom Oxydul, der andere aber von der Atmosphäre genommen wird. — Das Calomel empfängt 1 Aeq. Chlor von 1 Aeq. Chlornatrium, dessen Natrium durch den Sauerstoff der Luft oxydirt werden muß; die Lösung reagirt schwach alkalisch. — Das Jodür nimmt wie das Oxydul 2 Aeq. Kochsalz in Anspruch, 1 Aeq. Chlor geht zum einen Aequivalent Quecksilber des Jodürs, das Natrium dieses Aequivalent Kochsalzes wird durch den Sauerstoff von Aufsen zu Natron; ein zweites Aequivalent Kochsalz setzt sich nun gerade um mit dem noch übrigen Aequivalent Jodquecksilber; es entstehen also 2 Aeq. Sublimat, 1 Aeq. Jodnatrium und 1 Aeq. Natron; das eine Aequivalent Sublimat bildet mit dem Jodnatrium ein Doppelsalz, das andere mit dem vorhandenen Kochsalz.

Bei den Oxydulverbindungen dauert defshalb der ganze Proceß viel länger, als bei den Oxydverbindungen, da nie eine directe Umsetzung der Elemente stattfindet, es muß stets ein Bestandtheil der Luft entlehnt werden. Ich theile daher vom chemischen Standpunkt aus die Quecksilberpräparate ihrer therapeutischen Wirkung nach in zwei Gruppen: die Oxydulverbindungen liefern in der gleichen Zeit viel weniger wirkendes Agens (Sublimat), als die Oxydverbindungen; dasselbe lehrt die ärztliche Erfahrung, sie bezeichnet

Calomel, Jodür, metallisches Quecksilber als milde, Oxyd, Jodid, Sublimat als heftigere Mittel; erstere giebt man in kleinen, letztere in grösseren Dosen.

Kommt zuletzt der Sublimat ins Blut, so muß er sich dort mit dem Eiweiß nothwendig verbinden. Es ist bekannt, daß Sublimat gelöstes Eiweiß niederschlägt, indem er sich damit zu einem in Wasser beinahe unlöslichen Körper verbindet. Im überschüssigen Eiweiß und auch im Kochsalz ist jedoch dieser Niederschlag sehr leicht löslich; daher findet auch im Blute keine Fällung durch den eingeführten Sublimat statt. Fügt man zu einer Eiweißlösung Kochsalz, so erhält man mit Sublimat keine Fällung; die Lösung des Quecksilberalbuminats in Kochsalz reagirt alkalisch, durch Kochen bekommt man einen flockigen Niederschlag, der größtentheils aus Eiweiß mit wenig Quecksilber besteht. Das Filtrat reagirt nur noch ganz schwach alkalisch und enthält das meiste Quecksilber; der saure Sublimat ist also nicht im Stande, die alkalische Reaction der Eiweißlösung in Kochsalz aufzuheben, die sich daher gegen ihn wie eine starke Basis verhält. In der Lösung des Quecksilberalbuminats in Kochsalz erhält man durch Schwefelwasserstoff oder Kali nur gelbbraune Flocken, man muß daher auch hier zum sicheren Nachweis des Quecksilbers die organischen Materien vorerst zerstören. Neutralisirt man die Lösung in Kochsalz mit Essigsäure, so fällt das Eiweiß nieder, ebenso erhält man durch etwas Salpetersäure eine in der Wärme wieder verschwindende Fällung.

Ich bestimmte, wie viel Kochsalz nöthig ist, um den frischen Sublimatalbuminatniederschlag zu lösen; ich fällte Hühnereiweiß mit überschüssigem Sublimat, wusch den flockigen Niederschlag in einem Leinwandlappen aus, und setzte nun gesättigte Kochsalzlösung zu, die einen Theil des Nie-

derschlags löste. Die Lösung untersuchte ich - auf ihr Verhältniß von Chlor, Eiweiß und Quecksilber, indem ich mit Essigsäure neutralisirte, durch Kochen das Eiweiß abschied und im Filtrat zuerst Quecksilber, dann das Chlor und das Natron bestimmte. 5 Cubikcentimeter der Lösung hinterließen bei 100° C. getrocknet 0,8209 Grm. Rückstand. In 5 CC. derselben Lösung fanden sich 0,1282 Grm. Eiweiß, 0,0306 Grm. Quecksilber, 0,3993 Grm. Chlor und 0,2616 Grm. Natrium. Es kommen danach auf 35,5 Grm. Chlor 23,2 Grm. Natrium, es ist also alles Chlor als Kochsalz in der Verbindung und keines beim Quecksilber; nach allen neueren Untersuchungen ist das Quecksilber als Oxyd in der Verbindung, es kommen daher auf die gefundene Menge Quecksilber 0,0024 Grm. Sauerstoff. Es wären also in Lösung :

Natrium	0,2616 Grm.
Chlor	0,3993 „
Eiweiß	0,1282 „
Quecksilber	0,0306 „
Sauerstoff	0,0024 „
	<hr/>
	0,8221 Grm.,

was mit dem direct gefundenen Gesammtückstand von 0,8209 Grm. stimmt. Es braucht also 1 Theil Albuminatniederschlag 4,1 Theile Kochsalz zur Lösung.

Ich habe in meiner Schrift zuletzt zu zeigen versucht, daß die medicinische Wirkung des Quecksilbers in dieser Verbindung mit dem Eiweiß im Körper zu suchen ist. Es muß der Sublimat bei seiner Verbindung mit dem Eiweiß sich wieder in Quecksilberoxyd verwandeln, und es ist das Quecksilberoxydalbiminat somit das Endproduct, das wir von den verschiedenen Quecksilberpräparaten im Organismus auftreten sehen. Diese Verbindung ist sehr schwer zersetzbar, so daß ich lange das Albuminat in Kochsalz gelöst ohne Zersetzung aufbewahren konnte. Ich reducirte die Wirkung

des Quecksilbers im Organismus dahin, daß es mit stickstoffhaltigen Körpern schwer zersetzbare Verbindungen einzugehen im Stande ist. Einmal nämlich giebt man das Quecksilber in Krankheiten, bei denen wir Zersetzungen im Körper ganz augenscheinlich auftreten sehen. Schon Prof. v. Liebig *) hat darauf aufmerksam gemacht; er hat bei gewissen Krankheitsprocessen eine stickstoffhaltige Materie, ein Ferment angenommen, das selbst in Umsetzung begriffen auf andere Körper diese Umsetzung überträgt; diese Zersetzung also, z. B. bei Hundswuth, Schlangenbiss, Pyämie, Puerperalfieber, Leicheninfection, Rotz, Syphilis, Blattern, Cholera u. s. w. hindert der Sublimat. Ist das Uebel noch local, so ist bei diesen Processen Heilung möglich; hat die Umsetzung aber einmal auf den Körper sich weiter verpflanzt, so geschieht die Fortpflanzung meist so rasch, daß man bald den ganzen Körper zerstören müßte, um das sich Zersetzende außer Spiel zu bringen. Syphilis ist eine der wenigeren dieser Krankheiten, die längere Zeit dauert, daher hier noch Heilung möglich ist, selbst wenn die Umsetzung schon den Körper ergriffen hat.

Das zur Heilung eingeführte Quecksilber sucht sich aber nicht allein das sich zersetzende Material aus, sondern geht auch zum gesunden, daher man bei einer solchen Kur stets einen gesunden Theil des Körpers mit in den Kauf geben muß. Ich vergleiche den Körper bei diesen Krankheiten mit einem Stück zu bleichender Leinwand; es wird bei der Bleiche nicht nur der Farbstoff, sondern auch Leinwand mit zerstört, und es kömmt dabei ganz auf das Verhältniß der Menge des Farbstoffs zur Leinwand-an, wie viel von letzterer erhalten muß; bei diesen Krankheitsprocessen haben wir auch den Körper mit einem Theil schlechter Substanz, und es kommt auch hier auf das Verhältniß beider an, ob eine Heilung

*) J. Liebig, die Chemie in ihrer Anwendung auf Agricultur und Physiologie, 1843, S. 455.

möglich ist. Sind einmal die Umsetzungsproducte in Beschlag genommen, so ist der Kranke gesund, und es ist nur noch nöthig, das Quecksilber wieder aus dem Körper hinaus zu bekommen. Diefs geschieht aber nur sehr langsam, da sich das Quecksilberalbuminat ungemein schwer zersetzt. Gorup-Besanez hat bei einer Frau, nachdem sie über ein Jahr nicht mehr mit Quecksilber in Berührung gekommen, in der Leiche noch Quecksilber gefunden; es scheint mir, dafs das Quecksilber sich nicht durch den Harn, sondern durch die Haut, den Darm und die Speicheldrüsen u. s. w. ausscheide. Bei einem an Quecksilbercachexie leidenden Manne konnte im Liebig'schen Laboratorium kein Quecksilber im Harn nachgewiesen werden, während sich auf der Haut sicherlich Quecksilber ausschied, da ich selbst sah, wie die Ringe und Löffel bei Berührung amalgamirt wurden.

Eine andere Anwendung des Quecksilbers ist bei Entzündungsprocessen; ich führe diese ebenfalls dahin zurück, dafs sich das Quecksilber mit dem Eiweifs verbindet; es braucht sehr wenig Quecksilber, um viel Eiweifs in Beschlag zu nehmen, und es wirkt daher das Quecksilber hier wie eine Blutentziehung.

Ich sage also, dafs es nicht einerlei ist, ob man Oxydul, Jodid, Jodür, Calomel, Sublimat u. s. w. darreicht, obwohl immer Sublimat schliesslich entsteht. Es kommt vielmehr darauf an, und darin besteht die Verschiedenheit der Quecksilbermittel, wie viel Sublimat sich in einer gegebenen Zeit bildet. Sind 6 Gran Sublimat nöthig, um sich mit den in Zersetzung begriffenen Substanzen oder mit dem Eiweifs zu verbinden, also zu heilen, so darf man diese nicht auf einmal geben, da sonst der Tod eintreten würde; man giebt sie entweder in Zwischenräumen in kleinen Dosen, oder man giebt andere Quecksilberpräparate, die den Sublimat nach und nach erzeugen.

Ueber den Platingehalt der Platinrückstände;

von Dr. A. Mucklé und F. Wöhler.

Eine ansehnliche Menge von schwarzem krystallinischem Ammonium-Iridiumchlorid, dargestellt nach dem bekannten Verfahren aus gewöhnlichen Platinrückständen *), wurde, um es in Doppelcyanür zu verwandeln, fein zerrieben mit einer Lösung von Cyankalium übergossen. Das Salz zeigte dabei eine auffallende Farbenveränderung, es wurde hell gelbbraun, indem die Flüssigkeit zugleich den Geruch nach Blausäure oder Cyanammonium annahm. Als die Farbe, nach gelinder Digestion, ganz gleichförmig geworden war und das Salz sich nicht weiter veränderte, wurde die Flüssigkeit abgossen, das Salz einigemal mit kaltem Wasser abgespült und dann mit heissem Wasser behandelt, worin es sich vollständig und mit gelber Farbe auflöste. Beim Erkalten schied es sich wieder aus, und zwar krystallisirt in kleinen, sehr glänzenden regulären Octaëdern von gelber Farbe. Je langsamer die Abkühlung stattfand, um so gröfser und um so tiefer gelb wurden die Krystalle. Beim Glühen gaben sie Salmiak und ein Gemenge von Chlorkalium und einem grauen Metall. Dieses Metall war unerwarteter Weise *Platin*. Es wurde leicht mit der ihm eigenthümlichen Farbe von Königswasser gelöst, aus welcher Lösung durch Salmiak und Chlorkalium rein gelbe Salze gefällt wurden. Die leicht ausgeführte Analyse dieses Salzes zeigte, dafs es ein aus Kalium- und Ammonium-Platinchlorid gemischtes Salz ist, zusammengesetzt nach der Formel $\text{PtCl}_2 + \left. \begin{matrix} \text{KCl} \\ \text{NH}_4 \end{matrix} \right\} \text{Cl}$. In 100 Theilen wurden gefunden :

*) Von Claus mit Rückstände a. bezeichnet.

Pt	41,85	}	=	{	PtCl ²	71,95
Cl	45,36				KCl	17,93
K	9,41				NH ⁴ Cl	10,15
NH ⁴	3,41					100,03.
	100,03					

Dieses Salz wurde bei dieser Gelegenheit aus dem schwarzen, anscheinend ganz platinfreien Iridiumsalsz in so großer Menge erhalten, daß wir beinahe versucht waren, an eine Verwandlung des Iridiums in Platin zu denken. Allein es zeigte sich bald, daß wir es nur mit einer Trennung der beiden Metalle zu thun hatten; denn die von dem Platinsalz abgeessene Flüssigkeit enthielt in der That eine ungefähr eben so große Menge Iridium, als Sesquichlorür-Doppelsalz. Außerdem konnten wir aus Iridiumsalmiak, bereitet aus vollkommen reinem Ammonium-Iridiumsesequichlorür, das wir der Güte des Herrn Prof. Claus verdanken, auf diesem Wege keine Spur Platinsalz darstellen. Dagegen konnte nach diesem Verfahren aus allen Proben von schwarzem Iridiumsalmiak, der theils aus verschiedenen Sorten Petersburger, theils aus Pariser Rückständen bereitet worden war, eine ansehnliche Menge Platin erhalten werden, zum Beweise, daß in diesen Rückständen noch Platin enthalten ist, das sich durch Königswasser nicht ausziehen läßt. Wir schätzen seine Menge für groß genug, um in practischer Hinsicht Berücksichtigung zu verdienen.

Um aus platinhaltigem Iridiumsalmiak mit Cyankalium*) das Iridium auszuziehen, ist einige Vorsicht erforderlich, ohne welche auch viel Platinsalz aufgelöst und endlich in Doppelcyanür verwandelt wird. Man muß möglichst einen Ueberschuß von Cyankaliumlösung vermeiden und diese nur

*) Man kann dazu gewöhnliches Liebig'sches Cyankalium anwenden.

allmählig zu dem fein geriebenen Salz mischen und nur so lange damit gelinde digeriren, bis es seine Farbe gleichmäfsig verändert hat, worauf es, wie oben angegeben, behandelt wird. Man sieht hieraus, dafs zu einer quantitativen Trennung das Verfahren nicht geeignet ist.

Wie grofs der Einfluss von Ammonium-Iridiumchlorid auf die Farbe des mit ihm zusammenkrystallisirenden Ammonium-Platinchlorids ist, zeigte sich bei einigen Versuchen, bei denen wir bestimmte Mengen von reinem Platinsalmiak mit reinem Iridiumsalmiak, gereinigt nach der Methode von Claus, zusammenkrystallisiren liefsen :

1 Th. Iridiumsalmiak und 2 Th. Platinsalmiak geben vollkommen schwarze, undurchsichtige Krystalle.

1 Th. Iridiumsalmiak und 3 Th. Platinsalmiak bräunlich schwarze, dunkelroth durchscheinende.

1 Th. Iridiumsalmiak und 5 Th. Platinsalmiak dunkel blutrothe.

1 Th. Iridiumsalmiak und 7 Th. Platinsalmiak hellrothe.

1 Th. Iridiumsalmiak und 9 Th. Platinsalmiak dunkelrothe.

Indessen ist die Tiefe der Farbe, wie man an dem letzten Beispiel sieht, wo sich gröfsere Krystalle ausgebildet hatten als bei 1 : 7, sehr relativ und wird durch die ungleiche Gröfse der Krystallindividuen sehr modificirt. Jedenfalls sieht man hieraus, dafs krystallisirter Iridiumsalmiak, wie wir ihn in ungewöhnlich grofsen, schwarzen Octaëdern besitzen, mehr als die Hälfte seines Gewichts Platinsalmiak enthalten kann, ohne dafs sich diefs an der Farbe erkennen läfst.

**Analysen von Mineralien des Großherzogthums
Baden ;
mitgetheilt von C. Weltzien.**

**7. Analyse des Perowskits von Schelingen am
Kaiserstuhl ;**

von *F. Seneca*,

Assistent am chemischen Laboratorium in Karlsruhe.

Im Jahre 1825 wurde von Walchner (in Leonh. Zeitschrift für Mineralogie, S. 516) ein von Butzengeiger aufgefundenes hexaëdrisches Titanerz aus dem körnigen Kalk von Vogtsburg am Kaiserstuhl beschrieben, und als dessen wesentliche Bestandtheile mittelst des Löthrohrs Titan, Eisen und Mangan nachgewiesen. Er hielt diesen Körper für eine regulär krystallisirende Titansäure mit geringem Eisengehalt, wie in der *Nigrin* genannten Varietät des Rutils, glaubte ihn jedoch wegen des abweichenden Krystallsystems als eigene Species betrachten zu müssen.

Dieselben Krystalle wurden später von Quenstedt (Mineralogie S. 45) und Volger (Pogg. Ann. XCVI, S. 559) als Perowskit angeführt, ein Beweis für diese Ansicht jedoch nicht geliefert.

Die kleinen Krystalle von 1 bis 3''' erscheinen in dem weissen oder gelblichen körnigen Kalk der genannten Localität in Begleitung von Glimmer, Magneteisen, braunen Octaëdern von Pyrochlor*) und einigen andern noch näher zu unter-

*) Auf dieses Mineral bezieht sich unzweifelhaft die in Volger's Abhandlung erwähnte Entdeckung eines neuen Körpers in rothbraunen regulären Octaëdern von A. Müller in Basel, der darin die Verbindung Ti , $\bar{T}i$ oder $\bar{T}i$, $\bar{T}i$ vermuthet. Die Analyse von Bromeis beweist, dafs davon keine Rede sein kann.

suchenden Mineralien. Ihre Krystallform ist der Würfel; eine Combination desselben mit andern Körpern des regulären Systems ist am Kaiserstuhl niemals beobachtet worden. Die Spaltbarkeit ist sehr deutlich den Würfelflächen parallel. Die einzelnen Krystalle sind immer Aggregate von kleineren Würfelchen, zwischen denen mitunter zarte Häutchen von Kalkspath eingeschaltet sind, wie man sich durch einen Versuch mit Säure leicht überzeugen kann.

Die Bestimmung des spec. Gewichts ergab 4,02. Die Härte liegt zwischen Apatit und Feldspath. Das Mineral besitzt eine eisenschwarze Farbe und einen metallähnlichen lebhaften Glasglanz; erst bei der Verwitterung zeigen sich, wie bei anderen Eisenoxydul enthaltenden Mineralien, indem sich dieses in Oxydhydrat unwandelt, bunte Anlauffarben.

Das Mineral wurde mit saurem schwefelsaurem Kali aufgeschlossen. Bei der Analyse I wurde Titansäure und Eisenoxyd durch Ammoniak gefällt, dieser Niederschlag in Salzsäure gelöst, mit Weinsteinsäure und Ammoniak im Ueberschuss versetzt und durch Schwefelammonium das Eisen als Schwefeleisen niedergeschlagen.

Bei der Analyse II wurde die Titansäure, nachdem die Lösung, um etwa vorhandenes Eisenoxyd zu reducirern, mit Schwefelwasserstoff behandelt worden war, mit kohlen-saurem Baryt gefällt, und Eisen und Kalk wie gewöhnlich bestimmt.

I.

Angewandte Substanz		0,3816.	Sauerstoffmengen	
Erhalten	TiO ²	0,2250	58,95 pC.	23,5
	CaO	0,1362	35,69 „	10,19
	FeO	0,0237	6,23 „	1,38
			<hr/>	
			100,87 pC.	11,57 : 23,5.

II.

		Sauerstoffmengen		
Angewandte Substanz	0,2504.			
Erhalten	TiO ² 0,1485	59,30 pC.		23,61
	CaO 0,090	35,94 „	10,28	
	FeO 0,015	5,99 „	1,33	
		101,23 pC. 11,61 : 23,61.		

Die Sauerstoffmenge der Basis verhält sich zu der der Säure wie 1 : 2, woraus die Formel CaO, TiO² resultirt, worin der Kalk zum Theil durch Eisenoxydul substituirt ist. Nach der Formel enthält der Perowskit auf 41,09 pC. Kalk 58,91 pC. Titansäure.

Ueber ein neues Anilid der salicyligen Säure;
von L. Schischkoff*).

Erhitzt man unter gewöhnlichem Druck gleiche Volume salicyliger Säure und Anilin, so bemerkt man bald eine Ausscheidung von Wasser, und die flüssige Mischung erstarrt dann bei dem Erkalten. Die so erhaltene Substanz ist unlöslich in Wasser, leichtlöslich in Alkohol; sie bildet schöne hellgelbe Krystalle, die schon unter 100° schmelzen.

Bei Behandlung dieser Substanz mit Säuren oder Alkalien in der Hitze bilden sich wieder salicylige Säure und Anilin, wonach sich die Zusammensetzung jener Substanz ausdrücken läßt durch



Die Zusammensetzung derselben ergab sich :

	gefunden		berechnet	
Kohlenstoff	78,70	78,60	C ₂₆	79,10
Wasserstoff	6,00	6,00	H ₁₁	5,50
Stickstoff	7,06	—	N	7,10
Sauerstoff	—	—	O ₃	8,30.

Diese Substanz ist isomer mit dem Benzanilid, von welchem es indessen bezüglich der Eigenschaften ganz und gar

*) Compt. rend. XLV, 272.

verschieden ist. Eine alkoholische Lösung des Anilids der salicyligen Säure wird durch Schwefelwasserstoff nicht zersetzt.

Siliciumoxyd im Rückstand von der Auflösung des Roheisens.

Es ist eine alte Beobachtung von Schafhütl, daß der schwarze Rückstand von der Auflösung des Roheisens in Salzsäure, nach dem völligen Auswaschen mit Wasser, beim Uebergießen mit Ammoniak lebhaft Wasserstoffgas entwickelt. Bei Versuchen, die ich von Dr. Hall hierüber anstellen liefs *), wurde diese auffallende Thatsache vollkommen bestätigt und eine Erklärung dafür versucht, die sich aber jetzt als unrichtig erwiesen hat. Seitdem nämlich die Existenz eines Siliciumoxyds bekannt ist, welches die Eigenschaft hat, in Berührung mit Ammoniak unter Wasserstoffentwicklung sich in Kieselsäure zu verwandeln; war es wahrscheinlich, daß jener schwarze Rückstand, aus dem man bekanntlich Kieselsäure ausziehen kann, in der That Siliciumoxyd enthalte. Diese Vermuthung hat sich bei näherer Untersuchung vollkommen bestätigt. Das Siliciumeisen im Roheisen bildet also bei der Auflösung nicht Kieselsäure, sondern Siliciumoxyd, eine Eigenschaft, die es mit dem Siliciummangan theilt, wie nächstens ausführlicher gezeigt werden wird. W.

*) Diese Annalen LXXIV, 112.

Berichtigungen.

- Band CIII, S. 232, Zeile 3 von unten lies »vorausgehen« statt »vorausgehen«.
 Band CIII, S. 235, Zeile 8 von unten lies »krystallinische« statt »krystallisirte«.
 Band CIII, S. 366; in der Ueberschrift und den Columnentiteln der hier beginnenden Abhandlung lies »Oxalsäure« statt »Kohlensäure«.
 Band CIV, S. 180, Zeile 6 von unten lies »vernichten« statt »vermischen«.
-

Register

über

Band CI, CII, CIII und CIV

(der neuen Reihe Band XXV, XXVI, XXVII u. XXVIII)

oder

Jahrgang 1857 der Annalen.

Sachregister.

A.

- Acetamid, über einige Verbindungen und Verwandlungen desselben, von Strecker CIII, 321.
- Acetone, über die rationelle Zusammensetzung derselben, von Kolbe CI, 257.
- Acetyl-Benzoin, untersucht von Zinin CIV, 120.
- Acrylverbindungen vgl. Allylverbindungen.
- Adipinsäure, untersucht von Wirtz CIV, 275.
- Aepfel, über die Zusammensetzung derselben, von Fresenius CI, 229.
- Aether, Untersuchungen über die Bildung desselben von Reynoso CI, 100; Einwirkung von Jod- oder Bromwasserstoff, nach Reynoso CI, 102.
- Aetherphosphorsäure, über die Bildung derselben bei der Darstellung von Jodäthyl, von Tuttle CI, 290.
- Aethylallylharnstoff, untersucht von Cahours und Hofmann CII, 300.
- Aethylamin, Darstellung desselben aus Harnstoff, von Tuttle CI, 288; Bildung desselben aus Alanin nach Limpricht CI, 297.
- Aethylamylsolanin, untersucht von Moitessier CI, 369.
- Aethylbenzoläther, untersucht von Wicke CII, 364.
- Aethylen, Bromverbindung des gebromten untersucht von Wurtz CIV, 243.
- Aethylotrithionsäure, untersucht von Hobson CII, 78.
- Aethylsolanin, untersucht von Moitessier CI, 368.
- Aethylsulfobenzoësäure, untersucht von Limpricht und Uslar CII 255 f.

- Alanin, Mittheilungen über dasselbe von Limpricht CI, 295.
- Aldehyd, über das Verhalten desselben zu Chlor, von Wurtz CII, 93.
- Aldehyde, über die rationelle Zusammensetzung derselben, von Kolbe CI, 257; über die Umwandlung der Aldehyde in Alkohole, von Limpricht CI, 291.
- Alkohol, über die Einwirkung von Säuren, Salzen u. a. und die Aetherbildung, von Reynoso CI, 100; über einige Oxydationsproducte des Alkohols, von Debus CII, 20; Verhalten des Alkohols zu einigen Chloriden, nach Schiff CII, 338; über die Einwirkung des Chlors auf Alkohol, von Lieben CIV, 114; über die Einwirkung des Königswassers, von Bonnet CIV, 337.
- Alloxan, Zersetzungen desselben untersucht von Bukeisen CIII, 210.
- Alloxantin, Einwirkung des Wassers auf dasselbe untersucht von Bukeisen CIII, 216.
- Allyläther, untersucht von Cahours und Hofmann CII, 290.
- Allylalkohol, Untersuchung desselben von Cahours und Hofmann CII, 289.
- Allylamin, untersucht von Cahours und Hofmann CII, 301 f.
- Allylharnstoff, untersucht von Cahours und Hofmann CII, 299.
- Allylmercaptan, untersucht von Cahours und Hofmann CII, 292.
- Allyloxamethan, untersucht von Cahours und Hofmann CII, 294.
- Allylverbindungen, untersucht von Cahours und Hofmann CII, 285.
- Aluminium, über das electricische Verhalten desselben, von Buff CII, 265.
- Ammoniak, über die Umwandlung zu salpetriger Säure, von Tuttle CI, 283.
- Amyl als Destillationsproduct der Boghead-Kohle, nach Williams CII, 127.
- Amylamin, Bildung desselben aus Leucin nach Schwanert CI, 296, CII, 225.
- Amylbenzoläther, untersucht von Wicke CII, 364.
- Amylsolanin, untersucht von Moitessier CI, 369.
- Anilin, neue Bereitungsweise desselben aus Nitrobenzol nach Wöhler CII, 127.
- Anisinsäure, über die Einwirkung der Schwefelsäure, von Zervas CIII, 338.
- Anissäure, über wasserfreie, von Pisani CII, 284.
- Anthranilsäure, über die Verbindungen derselben mit Säuren, von Kubel CII, 236.
- Antimon, Darstellung von arsenfreiem nach Schiel CIV, 224.
- Antimonsäure, über die Einwirkung des Phosphorsuperchlorids, von Schiff CII, 116.
- Antimonwasserstoff, über die Einwirkung auf Schwefelkohlenstoff in der Hitze, von Schiel CIV, 223.
- Apparate zur Hervorbringung sehr hoher Hitzgrade, nach Deville CII, 326; Verfahren um Substanzen mit Wasser über 100° zu erhitzen, von Wöhler CIII, 117.
- Aprikosen, über die Zusammensetzung derselben; von Fresenius CI, 229.
- Arabin, Untersuchungen darüber von Neubauer CII, 105.
- Arachinsäure, Untersuchung der Aetherarten, von Caldwell CI, 98.
- Arachis hypogaea, Oel derselben vgl. Erdnussöl.
- Atomgewichte der Elemente, über Regelmäßigkeiten in denselben, von Lensen CIII, 121.

B.

- Basen, über die Darstellung neuer stickstoffhaltender, von Sonnenschein CI, 20; über eine neue Reihe künstlicher sauerstoffhaltiger Basen, von Cloëz CII, 354; über ein neues Reagens auf Stickstoffbasen, von Sonnenschein CIV, 45; Untersuchungen über Phosphorbasen, von Cahours und Hofmann CIV, 1; Notiz über phosphor-, arsen- und antimonalhaltige Platin- und Goldbasen, von Hofmann CIII, 357.
- Beleuchtungsstoffe: über die Destillation fossiler u. a. Substanzen zur Darstellung solcher, von Engelbach CIII, 1, von Vohl CIII, 283.
- Benzaminsäure, über die Darstellung derselben, von Schiff CI, 94.
- Benzoësaure-Benzoläther, untersucht von Wicke CII, 370.
- Benzoësaures Allyloxyd, untersucht von Cahours und Hofmann CII, 297.
- Benzoësaures Cadmiumoxyd, untersucht von Schiff CIV, 325.
- Benzoïn, über die Copulation desselben mit Säureradicalen, von Zinin CIV, 116.
- Benzol, über einige Derivate desselben, von Couper CIV, 225.
- Benzolalkohol, Mittheilung über denselben von Limpricht CI, 292; Untersuchung desselben von Wicke CII, 362.
- Benzoyl-Benzoin, untersucht von Zinin CIV, 116.
- Bernsteinsäure-Benzoläther, untersucht von Wicke CII, 371.
- Bernsteinsaures Cadmiumoxyd, untersucht von Schiff CIV, 325.
- Bibromphloretinsäure, untersucht von Hlasiwetz CII, 161.
- Bier, über die Untersuchung desselben auf Pikrinsäure, von Otto CII, 67.
- Biformen, Angaben von Lallemand CI, 124; vgl. CII, 123.
- Bimethylamin, untersucht von Petersen CII, 317; Vorkommen in Guano nach Lucius CIII, 108.
- Bimethylphosphorsäure, untersucht von Schiff CII, 335.
- Binotrophloretinsäure, untersucht von Hlasiwetz CII, 155.
- Biphosphamid, untersucht von Schiff CI, 304.
- Birnen, über die Zusammensetzung derselben, von Fresenius CI, 231.
- Bittermandelöl, über das Verhalten desselben zum Sauerstoff, von Schönbein CII, 129.
- Bi-Verbindungen, vgl. auch Di-Verbindungen.
- Blätterschiefer, Producte der trockenen Destillation verschiedener untersucht von Vohl CIII, 283.
- Blut, über das der Cephalopoden, von Schlofsberger CII, 86; über Fötalblut, von Schlofsberger CIII, 195.
- Boghead-Kohle, über einige Destillationsproducte derselben, nach Williams CII, 126.
- Bohnen, Gehalt an Stickstoff, Phosphorsäure u. a. nach Mayer CI, 144 ff.
- Bor, Untersuchungen über dasselbe von Wöhler u. Deville CI, 113, 347.
- Borsäure: über die Borsäurefumarolen vom Monte Cerboli in Toscana, von Schmidt CII, 190; über das Vorkommen der Borsäure im Pflanzenreiche, von Wittstein u. Apoiger CIII, 362.
- Bromäthyl, Darstellung desselben und Einwirkung von Quecksilberoxyd, Wasser, Alkohol u. a., nach Reynoso CI, 102.
- Bromallyl, Dreifach-, untersucht von Wurtz CIV, 247.
- Brombeeren, über die Zusammensetzung derselben, von Fresenius CI, 225.
- Brombenzol, untersucht von Couper CIV, 225.
- Brombutylen, untersucht von Wurtz CIV, 249.

- Bromnaphtylammonium, untersucht von Schiff CI, 91.
- Bromnatrium, Doppelsalz mit broms. Natron untersucht von Fritzsche CIV, 186.
- Bromphenyl, untersucht von Couper CIV, 225.
- Bromphosphor, Einwirkung auf Glycerin untersucht von Berthelot u. Luca CI, 67.
- Brompropylen, untersucht von Wurtz CIV, 243.
- Burette vgl. Schwimmer-Burette.
- Buttersäure, über eine eigenthümliche Bildungsweise derselben, von Kraut CIII, 29.
- Butters. Allyloxyd, untersucht von Cahours u. Hofmann CII, 296.
- Butyl als Destillationsproduct der Boghead-Kohle, nach Williams CII, 127.
- C.
- Cadmiumoxyd, über die Trennung desselben vom Zinkoxyd, von Aubel u. Ramdohr CIII, 83.
- Cadmiumverbindungen, Untersuchung einiger, von Schiff CIV, 325.
- Campher, links drehender, aus dem Fuselöl von Krapp-Weingeist, untersucht von Jeanjean CI, 95; über linksdrehenden Campher und Camphersäure, nach Chautard u. Dessaignes CI, 97.
- Capronsäure, über eine eigenthümliche Bildungsweise derselben, von Kraut CIII, 29.
- Caproyl als Destillationsproduct der Boghead-Kohle, nach Williams CII, 127.
- Carbaminsäure-Aether vgl. Urethan.
- Cetylverbindungen, Untersuchung verschiedener, von Becker CII, 211, 219.
- Chlor, Bestimmung desselben in stickstoffhaltigen organischen Verbindungen nach Neubauer u. Kerner CI, 344.
- Chloracetyl, Untersuchungen über dasselbe von Wurtz CII, 93; über einfach-gechlortes Chloracetyl von demselben CII, 96.
- Chloräthylen, Untersuchungen von Wurtz CIV, 174.
- Chlorammonium: über vulkanische Salmiakbildung, von Ranieri CIV, 338.
- Chlorazol, untersucht von Mühlhäuser CI, 182, 189.
- Chlorbenzamid, untersucht von Limpricht und Uslar CII, 263.
- Chlorbenzoëssäure, untersucht von Limpricht und Uslar CII, 259.
- Chlorbenzol, Untersuchung desselben von Wicke CII, 356.
- Chlorchrom Cr_2Cl_3 , Verbindungen mit Chloralkalimetallen, nach Deville CI, 198.
- Chloreisen Fe_2Cl_3 , Verbindungen mit Chloralkalimetallen, nach Deville CI, 198.
- Chloressigsäure vgl. Monochloressigsäure.
- Chlormetalle, über einige dieselben betreffenden Thatsachen, nach Deville CI, 197.
- Chlormethyl, über die Einwirkung der Hitze auf dasselbe, nach Perrot CI, 375; Untersuchungen über Chlormethyl, von Baeyer CIII, 181.
- Chlorphloretinsäure, untersucht von Hlasiwetz CII, 162.
- Chlorphosphor, Einwirkung auf Glycerin untersucht von Berthelot und Luca CI, 67; über die Einwirkung von PCl_5 auf einige unorganische Säuren, von Schiff CII, 111.
- Chlorpikrin, Bildung aus Knallquecksilber nach Kekulé CI, 206, nach Schischkoff CI, 214.
- Chlorquecksilber $HgCl_2$, über das Verhalten zu Natron und Chlor-natrium, von Voit CIV, 349.
- Chlors. Baryt, Analyse von Souchay CII, 381.
- Chlors. Strontian, Analyse von Souchay CII, 381.

- Chlorsilicium Si_2Cl_8 , Verbindungen desselben untersucht von Buff und Wöhler CIV, 94.
- Chlorstyrol, Notiz über dasselbe von Kubel CII, 239.
- Chrom, über geschmolzenes roines, von Deville CII, 328; über reducirtes, von Fremy CII, 331, von Deville CII, 333.
- Chromsäure, Verhalten derselben unter der Einwirkung des electrischen Stroms untersucht von Buff CI, 1; über die Anwendung der Chromsäure in galvanischen Batterien, von Buff CI, 14.
- Chroms. Kali, zweifach, über die Electrolyse desselben, von Buff CI, 8.
- Chroms. Kupferoxyd, zweifach, untersucht von Droege CI, 39.
- Cyanätholin, untersucht von Cloëz CII, 355.
- Cyancetyl, untersucht von Becker CII, 211.
- Cyanphenyl, über die Bildung desselben, von Schiff CI, 93.
- Cyans. Allyloxyd, untersucht von Cahours und Hofmann CII, 297.

D.

- Diallylamin, untersucht von Cahours und Hofmann CII, 304.
- Diallylharnstoff, untersucht von Cahours und Hofmann CII, 300.
- Dibrombenzol, untersucht von Couper CIV, 226.
- Dibromhydrin, untersucht von Berthelot und Luca CI, 72, 74.
- Diffusion von Flüssigkeiten, Bemerkungen von Fick CII, 97.
- Dimethylalkohol, Angaben von Lallemand CI, 126; vgl. CII, 123.
- Dinaphtylsulfocarbamid, untersucht von Schiff CI, 92.
- Dinitrammonyl der Essigsäurereihe, untersucht von Schischkoff und Rosing CIV, 251.
- Dinitrothyminsäure, untersucht von Lallemand CI, 122.
- Disulfanisolsäure, untersucht von Zervas CIII, 343 ff.
- Disulfophenylsäure, Mittheilung darüber von Hofmann CIII, 346.
- Di-Verbindungen vgl. auch Bi-Verbindungen.

E.

- Eisen, electricches Leitungsvermögen desselben untersucht von Buff CII, 282.
- Eisenoxyd, über die Trennung desselben von Phosphorsäure, von Mayer CI, 164.
- Elemente: über die Gruppierung derselben nach ihrem chemisch-physikalischen Character, von Lenfsen CIII, 121; über die Farbenverhältnisse der Triaden, von Lenfsen CIV, 177.
- Epibromhydrin, untersucht von Berthelot und Luca CI, 71.
- Epichlorhydrin, untersucht von Berthelot CI, 67.
- Erbsen, Gehalt an Stickstoff, Phosphorsäure u. a. nach Mayer CI, 144 ff.
- Erdbeeren, über die Zusammensetzung derselben, von Fresenius CI, 224.
- Erdnufsöl, Untersuchung desselben von Caldwell CI, 97.
- Essig, über die Prüfung des Säuregehalts, von Otto CII, 69.
- Essigsäure, Einwirkung des Chlors untersucht von Hoffmann CII, 1.
- Essigsäure-Benzoläther, untersucht von Wicke CII, 366.
- Essigs. Allyloxyd, untersucht von Cahours und Hofmann CII, 295.

Essigs. Lanthanoxyd, basisches, über das Verhalten desselben zu Jod, nach Damour CI, 365.

F.

- Farbenlehre, Beiträge zu derselben von Lenfsen CIV, 177.
- Felsarten, über die Zusammensetzung einiger amerikanischer, von Schiel CIII, 119.
- Fette, über die Einwirkung der Salpetersäure darauf, von Wirz CIV, 261.
- Fetts.Kalk, über einige Zersetzungsproducte desselben, von Petersen CIII, 184.
- Fichtelit, Untersuchung desselben von Clark CIII, 236.
- Fleisch : über eine neue Base aus der Fleischflüssigkeit, von Streckcr CII, 204.
- Flüssigkeiten, über die Diffusion derselben, Bemerkungen von Fick CII, 97.
- Fluorchrom Cr_2F_2 , Darstellung nach Deville CI, 199.
- Fluoreisen Fe_2F_3 , Darstellung nach Deville CI, 199.
- Fluormetalle, über einige dieselben betreffenden Thatsachen, nach Deville CI, 197.
- Fluortantal, untersucht von Rose CI, 170.
- Fötusleben, Beiträge zur chemischen Kenntniss desselben, von Schlofsberger CIII, 193.
- Frangulin, Untersuchung desselben von Casselmann CIV, 77.
- Fumarsäure als Zersetzungsproduct von Proteinsubstanzen nach Mühlhäuser CI, 176.
- Fuselöl des Krapp-Weingeists, untersucht von Jeanjean CI, 94.

G.

- Galle, Untersuchung der von Python tigris, von Schlofsberger CII, 91.
- Gasapparat vgl. Leuchtgas.
- Gasbrenner, über solche aus Speckstein CII, 180.
- Gase, über die Beziehungen zwischen der Dichtigkeit, der spec. Wärme und der Zusammensetzung bei denselben, von Boedeker CIV, 205; Bemerkungen von Schiff CIV, 332; über das Verhalten einiger Gase zu einander bei hoher Temperatur, von Schiel CIV, 223.
- Gehirn, über die chemischen Bestandtheile desselben, von Müller CIII, 131.
- Gelbbleierz von Bleiberg, über den Vanadiumgehalt, von Wöhler CII, 383.
- Gerbsaures Cadmiumoxyd, untersucht von Schiff CIV, 327.
- Gerste, Gehalt an Stickstoff, Phosphorsäure u. a. nach Mayer CI, 144 ff.
- Gewicht, spezifisches von Gasen und Dämpfen: Vorschlag, es auszudrücken, von Boedeker CIV, 205.
- Glyceramin, untersucht von Berthelot und Luca CI, 74.
- Glycerin, über die künstliche Bildung desselben, von Wurtz CII, 339; Einwirkung von Chlor- und Bromphosphor untersucht von Berthelot und Luca CI, 67.
- Glycol, über die Oxydation desselben, von Wurtz CIII, 366.
- Glycolsäure, als Oxydationsproduct des Glycols untersucht von Wurtz CIII, 367.
- Glyoxal, untersucht von Debus CII, 20 ff.
- Goldbasen, über phosphor-, arsen- und antimonhaltige, von Hofmann CIII, 357.
- Guanin, Untersuchungen darüber von Neubauer und Kerner CI,

318; über das physiologische Verhalten desselben, von Kerner CIII, 249; über die Verbindungen desselben mit Brom- und Jodwasserstoff, von Kerner CIII, 268.

Guano: über flüchtige Basen und Säuren im peruanischen, von Lucius CIII, 105.

Guarana, Theilgehalt desselben nach Stenhouse CII, 124.

Gummi, arabisches, vgl. Arabin.

H.

Hafer, Gehalt an Stickstoff, Phosphorsäure u. a. nach Mayer CI, 144 ff.

Harnsäure, Vorkommen im Gehirn nach Müller CIII, 139; über die Einwirkung von Wasser in der Hitze, von Wöhler CIII, 117, von Hlasiwetz CIII, 211.

Harnstoff, Beiträge zur Kenntniß desselben von Neubauer und Kerner CI, 337.

Heidelbeeren, über die Zusammensetzung derselben, von Fresenius CI, 225.

Himbeeren, über die Zusammensetzung derselben, von Fresenius CI, 225.

Holzgeist, Verhalten desselben zu einigen Chloriden, von Schiff CII, 338.

I.

Ilex aquifolium, Untersuchung eigenthümlicher Bestandtheile der Blätter, von Moldenhauer CII, 346.

Ilexsäure, untersucht von Moldenhauer CII, 350.

Ilixanthin, untersucht von Moldenhauer CII, 347.

Induction, über idiochemische, von Baeyer CIII, 178.

Inosit, über die Identität desselben mit Phaseomannit, von Vohl CI, 50; Vorkommen im Gehirn nach Müller CIII, 140.

Iridium, untersucht von Deville und Debray CIV, 231.

J.

Jod, über das Verhalten desselben zu basisch-essigsäurem Lanthanoxyd, nach Damour CI, 365; Untersuchung des Einflusses verschiedener Umstände auf die Jodamylumreaction, von Fresenius CII, 184.

Jodacetyl, untersucht von Guthrie CIII, 335, von Cahours CIV, 111.

Jodäthyl, Darstellung desselben und Einwirkung von Wasser, Quecksilberoxyd, Alkohol u. a., nach Reynoso CI, 103; Einwirkung auf Quecksilberchlorid-Amid, untersucht von Sonnenschein CI, 21; über die Einwirkung auf wolframsaures Silberoxyd, von Gößmann CI, 218; über die Einwirkung desselben auf die Silbersalze verschiedener unorganischer Säuren, von Nason CIV, 126.

Jodäthylnaphtylammonium, untersucht von Schiff CI, 90.

Jodnaphtylammonium, untersucht von Schiff CI, 91.

Jodoform, über ein neues Zeretzungsproduct desselben mit Kali, von Brüning CIV, 187.

Jodsilber, Bildung von krystallisirtem, nach Deville CI, 196; über einige das Jodsilber betreffende Thatsachen, nach Deville CI, 197.

Jodwasserstoffsäure, über die Einwirkung auf Silber, nach Deville CI, 196; über die Bildung der krystallinischen Verbindung von Jodwasserstoffsäure mit Phosphorwasserstoff, von Hofmann CIII, 355.

Jodwismuth BiJ_3 , Darstellung des-

selben auf trockenem Wege, nach Schneider CI, 66.
 Johannisbeeren, über die Zusammensetzung derselben, von Fresenius CI, 223.

K.

Kalkstein vom Monte-Cerboli in Toscana, untersucht von Schmidt CII, 190.

Kirschen, über die Zusammensetzung derselben, von Fresenius CI, 227.

Knallquecksilber, über die Constitution desselben, von Kekulé CI, 200, von Schischkoff CI, 213.

Knallkure, über die Constitution derselben, von Schischkoff CI, 213.

Knoblauchöl, künstlich dargestelltes vgl. Schwefelallyl.

Kobalt, über geschmolzenes reines, von Deville CII, 330; über das Aequivalentgewicht des Kobalts, von Schneider CIV, 220; über die Bestimmung desselben, von Gibbs und Genth CIV, 309.

Kobaltsäure, über die s. g. und ihre Verbindung mit Kali und Wasser, von Mayer CI, 266.

Kobaltverbindungen, Untersuchung der ammoniakalischen von Gibbs und Genth CIV, 150, 295.

Kohle, über entfärbende und ihr Vermögen Gase zu absorbiren, von Stenhouse CI, 243; vgl. Boghead-Kohle.

Kohlens. Manganoxydul, über die Umwandlung desselben in höherer Temperatur, von Reifsig CIII, 27.

Kohlenwasserstoffe C_nH_n , über die Vereinigung derselben mit Wasserstoffsäuren, von Berthelot CIV, 184; über einige Verbindungen von Kohlenwasserstoffen mit Brom, von Wurtz CIV, 242.

Korksäure, untersucht von Wirz CIV, 271.

Kreatin, Vorkommen im Gehirn nach Müller CIII, 142.

Kreosot, Einwirkung von Kalium untersucht von Hlasiwetz CII, 172.

Kupfer, electricischer Leitungswiderstand desselben untersucht von Buff CII, 280.

Kupferglimmer, über den von Altenau, von Ramdohr CIII, 189.

L.

Leder, Gewinnung von Leim aus demselben nach Stenhouse CIV, 239.

Leim, Gewinnung desselben aus Leder nach Stenhouse CIV, 239.

Leinölsäure, untersucht von Schüller CI, 252.

Lepargylsäure, untersucht von Wirz CIV, 265.

Leuchtgas, Apparat zur Anwendung desselben zu organischen Analysen u. a., von Lehmann CII, 180; vgl. Gasbrenner.

Leucin, Mittheilungen über dasselbe von Limpricht CI, 295; über einige Zersetzungen desselben, von Schwanert CII, 221; über das Vorkommen im Gehirn, von Müller CIII, 145.

Lipinsäure, untersucht von Wirz CIV, 278.

Lithion: Darstellung von Lithionverbindungen aus Spodumen, nach Mallet CI, 370.

Lithium, über das Atomgewicht desselben, nach Mallet CI, 370.

Lösungen, über die Homogenität derselben, von Lieben CI, 77.

Luft, Zusammensetzung der atmosphärischen Luft auf der hohen Prairie, von Schiel CIII, 120.

Luteokobalt-Salze, untersucht von Gibbs und Genth CIV, 295.

M.

- Magnesium, über die Darstellung und einige Eigenschaften desselben, von Deville und Caron CI, 359.
- Magnet Eisenstein, über zwei neue Metalle in schwedischem, von Ullgren CIV, 336.
- Mais, Gehalt an Stickstoff, Phosphorsäure u. a. nach Mayer CI, 144 ff.
- Mangan, über geschmolzenes reines, von Deville CII, 328; über reducirtes, von Brunner CII, 330, von Fremy CII, 331, von Deville CII, 332.
- Margarinsäure, über die künstliche Darstellung derselben, von Becker CII, 209.
- Maßbeeren, über die Zusammensetzung derselben, von Fresenius CI, 225.
- Mercuroteträthylammonium, untersucht von Sonnenschein CI, 39.
- Metallverbindungen, zur Geschichte der organischen, von Löwig CI, 376.
- Meteoreisen, über ein mexicanisches, von Jordan CI, 356.
- Methylbenzoläther, untersucht von Wicke CII, 363.
- Methylphosphorige Säure, untersucht von Schiff CIII, 164.
- Methylphosphorsäuren, zur Kenntniss derselben, von Schiff CII, 334.
- Milch, über die Prüfung derselben, von Otto CII, 57.
- Milchsäure, Vorkommen im Gehirn nach Müller CIII, 152; Untersuchungen über die Milchsäure und einige ihrer Salze, von Brüning CIV, 191.
- Mirabellen, über die Zusammensetzung derselben, von Fresenius CI, 227.
- Molybdän, über Amidverbindungen desselben, von Tuttle CI, 285.
- Molybdänsäure, über die Einwirkung des Phosphorsuperchlorids, von Schiff CII, 116.

- Monobromhydrin, untersucht von Berthelot und Luca CI, 71.
- Monochloracetamid, untersucht von Willm CII, 109.
- Monochloressigsäure, untersucht von Hoffmann CII, 1; über die Bildung derselben, von Wurtz CII, 96.
- Monochloressigsäures Aethyloxyd, untersucht von Willm CII, 109.
- Monomethylphosphorsäure, untersucht von Schiff CII, 337.
- Monophosphamid, untersucht von Schiff CI, 304.
- Morphium, über einige Reactionen derselben, von Kieffer CIII, 271.
- Mikomelinsäure, als Zersetzungsproduct der Harnsäure untersucht von Hlasiwetz CIII, 214.

N.

- Naphtamein, untersucht von Schiff CI, 92.
- Naphtylamin, über einige Derivate desselben, von Schiff CI, 90.
- Naphtylharnstoff, untersucht von Schiff CI, 90.
- Nickel, über geschmolzenes reines, von Deville CII, 329; über das Aequivalentgewicht des Nickels, von Schneider CIV, 220.
- Nitrobenzoesäures Cadmiumoxyd, untersucht von Schiff CIV, 326.
- Nitrobenzol, Einwirkung von arsenigsäurem Natron nach Wöhler CII, 128.
- Nitrochlorbenzoesäure, untersucht von Limpricht und Uslar CII, 261.
- Nitroessigsäure, über einige Verbindungen aus der Reihe derselben, von Schischkoff und Rossing CIV, 249.
- Nitroform, untersucht von Schischkoff CIII, 364.
- Nitrofrangulinsäure, untersucht von Casselmann CIV, 84.

Nitroguanin, untersucht von Neubauer und Kerner CI, 332.
 Nitroinosit, untersucht von Vohl CI, 55.
 Nitrophenol, untersucht von Hofmann CIII, 347.

O.

Obstarten, Untersuchung der wichtigsten von Fresenius CI, 219.
 Oenanthylen, über die Darstellung desselben aus Oenanthol, von Limpricht CIII, 80.
 Opium, über die Prüfung desselben, von Kieffer CIII, 276.
 Osmium, untersucht von Deville und Debray CIV, 229.
 Oxalsäure, über die Formel desselben, von Wurtz CIII, 366.
 Oxalsäure-Benzoläther, untersucht von Wicke CII, 371.
 Oxalsaures Allyloxyd, untersucht von Cahours und Hofmann CII, 294.
 Oxalsaure Salze der alkalischen Erden, untersucht von Souhay und Lenfsen CII, 35, der schweren Metalloxyde, untersucht von Souhay und Lenfsen CII, 41, CIII, 308.
 Oxamid, Beobachtungen über dasselbe von Bertagnini CIV, 175.
 Oxynaphtylamin, untersucht von Schiff CI, 92.
 Oxythymöl, untersucht von Lallemant CII, 122.
 Ozon, über das electrolytisch entwickelte, von Baumert CI, 88; über das spéc. Gewicht des Ozongases, von Andrews und Tait CIV, 128; vgl. Sauerstoff.

P.

Palladium, untersucht von Deville und Debray CIV, 229.

Pappelknospen, über einen darin aufgefundenen neuen Körper, von Hallwachs CI, 372.
 Parabansäure, Zersetzungen derselben untersucht von Hlasiwetz CIII, 200.
 Parabenzol, untersucht von Church CIV, 111.
 Perowskit vom Kaiserstuhl, untersucht von Seneca CIV, 371.
 Pfeffer, Untersuchung des japanischen, von Stenhouse CIV, 236.
 Pfirsiche, über die Zusammensetzung derselben, von Fresenius CI, 229.
 Pflanzenaschen, über die Analyse derselben, von Mayer CI, 133.
 Pflaumen, über die Zusammensetzung derselben, von Fresenius CI, 228.
 Phaseomannit, Untersuchung desselben und über seine Identität mit Inosit, von Vohl CI, 50.
 Phenylcarbaminsäure vgl. Benzaminsäure.
 Phenylverbindungen, Untersuchung einiger von Schiff CI, 93.
 Phloretinsäure, untersucht von Hlasiwetz CII, 145.
 Phloretylaminsäure, untersucht von Hlasiwetz CII, 162.
 Phloretylechlorid, untersucht von Hlasiwetz CII, 164.
 Phosphäthylum-Verbindungen, untersucht von Cahours und Hofmann CIV, 15 ff.
 Phosphäthyltrimethylum - Verbindungen, untersucht von Cahours und Hofmann CIV, 33.
 Phospham, untersucht von Schiff CI, 305; vgl. Phosphorstickstoff.
 Phosphaminsäure, untersucht von Schiff CIII, 168.
 Phosphamyltriäthylum-Verbindungen, untersucht von Cahours und Hofmann CIV, 27.
 Phosphamyltrimethylum - Verbindungen, untersucht von Cahours und Hofmann CIV, 34.
 Phosphomethylum - Verbindungen, untersucht von Cahours und Hofmann CIV, 31.

- Phosphomethyltriäthylum-Verbindungen, untersucht von Cahours und Hofmann CIV, 26.
- Phosphorbasen, Untersuchungen über dieselben von Cahours und Hofmann CIV, 1.
- Phosphorit, Untersuchung des von Amberg, von Mayer CI, 281.
- Phosphorsäure, über die Trennung derselben von Eisenoxyd und Thonerde, von Mayer CI, 164; über die Einwirkung des Phosphorsuperchlorids auf dieselbe, von Schiff CII, 116; über die Amide derselben, von Schiff CI, 299, CIII, 168.
- Phosphorsaures Aethyloxyd, neutrales, untersucht von Schiff CI, 306.
- Phosphorstickstoff, über eine neue Darstellungsweise desselben, von Pauli CI, 41; vgl. Phospham.
- Phosphorsuperchlorid vgl. bei Chlorphosphor.
- Phosphorwasserstoff, über die Bildung der krystallinischen Verbindung desselben mit Jodwasserstoffsäure, von Hofmann CIII, 355.
- Phosphorweinsäure vgl. Aetherphosphorsäure.
- Pikrinsäure, über die Nachweisung derselben in Bier, von Otto CII, 67.
- Pimelinsäure, Untersuchungen über dieselbe von Marsh CIV, 121, von Wirz CIV, 272.
- Platin, über geschmolzenes reines, von Deville CII, 327, von Deville und Debray CIV, 228.
- Platinbasen, über phosphor-, arsen- und antimonhaltige, von Hofmann CIII, 357.
- Platinmetalle, über dieselben und ihre Behandlung auf trockenem Wege, von Deville und Debray CIV, 227; über den Platingehalt der Platinrückstände, von Mucklé und Wöhler CIV, 368.
- Präcipitat, weißer, Einwirkung von Jodäthyl untersucht von Sonnenschein CI, 21.
- Propionsäure, Vorkommen in Guano nach Lucius CIII, 111.
- Propyl als Destillationsproduct der Boghead-Kohle, nach Williams CII, 127.
- Propylen, Bromverbindung des gebromten untersucht von Wurtz CIV, 245.
- Proteinverbindungen, über einige Zersetzungsproducte derselben, von Mühlhäuser CI, 171.
- Purpureokobalt-Salze, untersucht von Gibbs und Genth CIV, 165.
- Pyrogallussäure, über die Darstellung derselben, von Liebig CI, 47.

Q.

- Quecksilber, über die Aufnahme desselben und seiner Verbindungen in den Körper, von Voit CIV, 341.

R.

- Radiale, über die Theorie der mehratomigen, von Kekulé CIV, 129.
- Reineclauden, über die Zusammensetzung derselben, von Fresenius CI, 227.
- Rhodium, untersucht von Deville und Debray CIV, 230.
- Roggen, Gehalt an Stickstoff, Phosphorsäure u. a. nach Mayer CI, 143 ff.
- Roseokobalt-Salze, untersucht von Gibbs und Genth CIV, 153.
- Ruthenium, untersucht von Deville und Debray CIV, 231.

S.

- Säuren, über die rationelle Zusammensetzung verschiedener organischer, von Kolbe CI, 257; über eine neue Reihe organischer schwefelhaltiger Säuren, von

- Hobson OII, 78; über gepaarte Säuren, von Mendius CIII, 39; über die Aminsäuren der einbasischen Säuren, von Cahours CIII, 87; Untersuchung der zweibasischen Säuren $C_nH_{n-2}O_8$, von Wirz CIV, 257.
- Salicylige Säure, über das Anilid derselben, von Schischkoff CIV, 373.
- Salicylverbindungen, über einige neue, von Cahours CIV, 109.
- Salmiak, vgl. Chlorammonium.
- Salpetersäure, über die Einwirkung des Phosphorsuperchlorids, von Schiff CII, 115; über die Einwirkung von Schwefelwasserstoff, von Kemper CII, 342.
- Salpetersaure Salze, über Doppelsalze derselben mit essigsäuren und ameisensäuren, von Lucius CIII, 113.
- Salpetrige Säure, über die Bildung aus Ammoniak, von Tuttle CI, 283.
- Samen, über das Verhältniß der Phosphorsäure zu dem Stickstoff in einigen, von Mayer CI, 129.
- Sand: Untersuchung der Destillationsproducte des bituminösen Sandes von Heide in Holstein, von Engelbach CIII, 1.
- Sarkin, untersucht von Strecker CII, 204.
- Sauerstoff, über die Natur des auf Bittermandelöl einwirkenden, von Schönbein CII, 129.
- Scammonium, über die näheren Bestandtheile desselben, von Keller CIV, 63.
- Scammonolsäure, untersucht von Keller CIV, 72.
- Schiefer, bituminöser, vgl. Blätterschiefer.
- Schlacken vom Hochofen zur Teichhütte am Harz, analysirt von Gerding CIV, 40.
- Schwefel, über die rothe Färbung desselben, nach Mitscherlich CI, 58; über die allotropischen Zustände desselben, nach Magnus CI, 60.
- Schwefelallyl, untersucht von Cahours und Hofmann CII, 291.
- Schwefelallyl - Schwefelwasserstoff vgl. Allylmercaptop.
- Schwefelcyanäthyl, über die Einwirkung von Alkalien auf dasselbe, von Brüning CIV, 198.
- Schwefelsäure, über die Einwirkung des Phosphorsuperchlorids auf wasserfreie, von Schiff CII, 114.
- Schwefeltantal, untersucht von Rose CII, 54.
- Schwefelwasserstoff, über die Einwirkung desselben auf Salpetersäure, von Kemper CII, 342.
- Schwefelwismuth BiS_2 , Darstellung desselben auf nassem Wege nach Schneider CI, 63.
- Schweflige Säure, über die Einwirkung von Zinkäthyl, von Hobson CII, 76; über die Einwirkung von Phosphorsuperchlorid, von Schiff CII, 112.
- Schwefligsaures Aldehydammoniak, saures, über eine Modification desselben, von Petersen CII, 324.
- Schwimmer-Burette von Erdmann CIII, 359.
- Sebacin, untersucht von Petersen CIII, 187.
- Serpentin vom Monte Cerboli in Toscana, untersucht von Schmidt CII, 198.
- Silber, electricischer Leitungswiderstand desselben untersucht von Buff CII, 277; über die Einwirkung desselben auf Jodwasserstoffsäure, nach Deville CI, 196.
- Silberoxydul, über eine neue Bildungsweise desselben, von Wöhler CI, 363.
- Silicate, über die Zersetzbarkeit der natürlichen durch Ammoniaksalze, von Feichtinger CII, 353.
- Silicium, verbesserte Darstellung des krystallisirten nach Wöhler CII, 382; über das Silicium und seine Verbindungen mit Metallen, von Deville und Caron CIV, 232; Ankündigung neuer Verbindungen desselben CII, 128; Untersuchung derselben von

- Buff und Wöhler CIII, 218, CIV, 94.
- Siliciumoxyd, untersucht von Buff und Wöhler CIV, 101; Siliciumoxyd im Rückstand von der Auflösung des Roheisens, von Wöhler CIV, 374.
- Siliciumwasserstoff, untersucht von Buff und Wöhler CIII, 218.
- Sinapolin, vgl. Diallylharnstoff.
- Solanin und Derivate desselben untersucht von Moitessier CI, 368.
- Sorghum saccharatum, über den Zuckergehalt desselben, von Gößmann CIV, 335.
- Spelz, Gehalt an Stickstoff, Phosphorsäure u. a. nach Mayer CI, 144 ff.
- Spiegelmetall, Untersuchung darüber von Otto CII, 66.
- Stachelbeeren, über die Zusammensetzung derselben, von Fresenius CI, 222.
- Stärkmehl, Verhalten zu Jod vgl. bei Jod.
- Stickstoffsilicium, Angaben darüber von Deville und Wöhler CIV, 256.
- Stickstoffantal, untersucht von Rose CII, 144.
- Strychnin, über den Nachweis desselben, von Hagen CIII, 159.
- Sublimat, vgl. Chlorquecksilber HgCl.
- Sulfacetothyminsäure, untersucht von Lallemand CII, 120.
- Sulfallylsäure, untersucht von Cahours und Hofmann CII, 293.
- Sulfanisinsäure, untersucht von Zervas CIII, 340 f.
- Sulfobenzamid, untersucht von Limpricht und Uslar CII, 253.
- Sulfobenzanilid, untersucht von Limpricht und Uslar CII, 258.
- Sulfobenzoëssäure, Untersuchung derselben von Limpricht und Uslar CII, 239.
- Sulfobrombenzoesäure, untersucht von Couper CIV, 226.
- Sulfosalicylsäure, Untersuchung derselben von Mendius CIII, 39.
- Sulfothyminsäure, untersucht von Lallemand CI, 120, CII, 119.
- Sulfotriphenylphosphamid, untersucht von Schiff CI, 303.
- Sulfotriphosphamid, untersucht von Schiff CI, 303.

T.

- Tantal, Untersuchungen H. Rose's über die Verbindungen desselben mit Fluor CI, 170, mit Schwefel CII, 54, mit Stickstoff CII, 144.
- Teträthylharnstoff, über die Darstellung desselben, von Brüning CIV, 200.
- Tetrallylammoniumoxyd, untersucht von Cahours und Hofmann CII, 305.
- Tetrallylarseniumjodid, untersucht von Cahours und Hofmann CII, 307.
- Thein, Gehalt an demselben im Guarana, nach Stenhouse CII, 124.
- Thialdin, zur Geschichte desselben, von Hofmann CIII, 93.
- Thonerde: über die Darstellung farbloser Thonerdekrystalle, von Gaudin CIII, 92; über die Trennung der Thonerde von Phosphorsäure, von Mayer CI, 164.
- Thymeid, untersucht von Lallemand CI, 121.
- Thymen, untersucht von Lallemand CI, 119, CII, 119.
- Thymianöl, Untersuchungen darüber von Lallemand CI, 119, CII, 119.
- Thymoöl, untersucht von Lallemand CI, 120.
- Thymoölol, untersucht von Lallemand CI, 121, CII, 121.
- Thymoölsäure, untersucht von Lallemand CII, 121.
- Thymol, untersucht von Lallemand CI, 119 ff., CII, 120 ff.
- Titan, über die Affinität desselben zum Stickstoff, von Deville und Wöhler CIII, 230.
- Trauben, über die Zusammensetzung derselben, von Fresenius CI, 226.
- Traubensaures Cadmiumoxyd, untersucht von Schiff CIV, 326.
- Triäthylamin, über eine neue Bildungsweise desselben, von Hofmann CIII, 352.

Triäthylphosphin und Verbindungen desselben, untersucht von Cahours und Hofmann CIV, 10 ff.
 Tribromhydrin, untersucht von Berthelot und Luca CI, 76.
 Tricapronylamin, als Zersetzungsproduct desselben schwefeligen Oenanthol-Ammoniaks untersucht von Petersen und Göfsmann CI, 310, von Petersen CII, 312.
 Trimethylphosphin und Verbindungen desselben, untersucht von Cahours und Hofmann CIV, 29 ff.
 Trinaphtylphosphamid, untersucht von Schiff CI, 303.
 Trinitro-Acetonitril, untersucht von Schischkoff CI, 215, CIII, 364, von Schischkoff und Rosing CIV, 250.
 Trinitrothyminsäure, untersucht von Lallemand CI, 123.
 Triphenylphosphamid, untersucht von Schiff CI, 302.
 Triphosphamid, untersucht von Schiff CI, 300.
 Tyrosin, Untersuchung darüber von Wicke CI, 314.

U.

Urethan, über neue Bildungsweisen desselben, von Cloëz CIV, 323.

V.

Valeriansäure-Benzoläther, untersucht von Wicke CII, 369.
 Valeriansaures Allyloxyd, untersucht von Cahours und Hofmann CII, 296.
 Vanadium im Gelbbleierz von Bleiberg, von Wöhler CII, 383.
 Verbindungen, über gepaarte, von Limpricht und Uslar CII, 239, von Mendius CIII, 39, von Strecker CIII, 334, von Kekulé CIV, 129.

W.

Wärme, specifische, von Gasen und Dämpfen: über die Beziehungen zur Dichtigkeit und der Zusammensetzung, von Boedeker CIV, 205, von Schiff CIV, 332.

Wasserglas, über die Darstellung desselben auf nassem Wege, von Liebig CII, 101.
 Weine, Untersuchung verschiedener württembergischer, von Bronner CIV, 55.
 Weinsaures Antimonoxyd-Cadmiumoxyd, untersucht von Schiff CIV, 328.
 Weinsaures Nickeloxydul-Kali, Notiz darüber von Fabian CIII, 248.
 Weinsaure Salze, über die Constitution verschiedener, von Schiff CIV, 328 f.
 Weizen, Gehalt an Stickstoff, Phosphorsäure u. a. nach Mayer CI, 143 ff.
 Weizenmehl und Kleie, Gehalt an Stickstoff, Phosphorsäure u. a. nach Mayer CI, 144 ff.
 Wicken, Gehalt an Stickstoff, Phosphorsäure u. a. nach Mayer CI, 144 ff.
 Wolframsäure, über die Einwirkung des Phosphorsuperchlorids, von Schiff CII, 115.
 Wolframsaures Silberoxyd, über die Einwirkung von Jodäthyl, von Göfsmann CI, 218.

X.

Xanthokobalt-Salze, untersucht von Gibbs und Genth CIV, 308.
 Xanthoxylen, untersucht von Stenhouse CIV, 237.
 Xanthoxylin, untersucht von Stenhouse CIV, 238.

Z.

Zinkäthyl, über die Einwirkung desselben auf schweflige Säure, von Hobson CII, 76.
 Zinkoxyd, über die Trennung desselben vom Cadmiumoxyd, von Aubei und Ramdohr CIII, 33.
 Zucker: über den Zuckergehalt von Sorghum saccharatum, von Göfsmann CIV, 335; über die Reductionsverhältnisse der Fehling'schen Lösung, von Schiff CIV, 330.
 Zwetschen, über die Zusammensetzung derselben, von Fresenius CI, 228.

Autorenregister.

A.

- Andrews (Th.) und Tait (P. G.), über das specifische Gewicht des Ozongases CIV, 123.
Apoiger und Wittstein, vgl. Wittstein und Apoiger.
Aubel (C.) und Ramdohr (G.), über eine neue Trennung des Cadmiumoxyds vom Zinkoxyd CIII, 83.

B.

- Baeyer (A.), Notiz über idiochemische Induction CIII, 178.
—, über das Methylchlorür CIII, 181.
Baumert (M.), über das electrolytisch entwickelte Ozon CI, 88.
Becker (G.), künstliche Darstellung der Margarinsäure CII, 209.
—, Notiz über einige Doppeläther und zusammengesetzte Aether des Cetylalkohols CII, 219.
Bertagnini (C.), Beobachtungen über das Oxamid CIV, 175.
Berthelot (M.), über die Vereinigung von Kohlenwasserstoffen C_nH_m mit Wasserstoffsäuren CIV, 184.

- Berthelot und Luca, über die Einwirkung der Chlor- und Bromverbindungen des Phosphors auf das Glycerin CI, 67.
Boedeker (C.), die gesetzmäßigen Beziehungen zwischen der Dichtigkeit, der specifischen Wärme und der Zusammensetzung der Gase CIV, 205.
Bonnet (H.), über die Einwirkung des Königswassers auf Alkohol CIV, 337.
Bronner (P.), Untersuchung einiger Sorten württembergischer Weine CIV, 55.
Brüning (A.), über ein neues Zeretzungsproduct des Jodoforms mit Kali CIV, 187.
—, über die Milchsäure und einige ihrer Salze CIV, 191.
—, Notiz über die Einwirkung von Alkalien auf Schwefelcyanäthyl CIV, 198.
—, Notiz über die Darstellung des Tetraäthylharnstoffs CIV, 200.
—, über die Nelkensäure und das Camphen des Nelkenöls CIV, 202.
Brunner (C.), reducirtes Mangan CII, 330.
Buff (H.), über das Verhalten der Chromsäure unter der Einwirkung des electricischen Stromes CI, 1.
—, über das electricische Verhalten des Aluminiums CII, 265.

- Buff (H.) und Wöhler (F.), über eine Verbindung von Silicium mit Wasserstoff CIII, 218.
 —, über neue Verbindungen des Siliciums CIV, 94.

C.

- Cahours (A.), Untersuchungen über die Aminosäuren der einbasischen Säuren CIII, 87.
 —, über einige neue Salicylverbindungen, und die Jodverbindungen einiger organischen Säureradicale CIV, 109.
 Cahours (A.) und Hofmann (A. W.), über eine neue Klasse von Alkoholen CII, 285.
 —, Untersuchungen über die Phosphorbasen CIV, 1.
 Caldwell (G. C.), Beiträge zur Kenntniss des Erdnußöls CI, 97.
 Caron und H. Sainte-Claire Deville, vgl. Deville (H. Sainte-Claire) und Caron.
 Casselmann (A.), über das Frangulin CIV, 77.
 Church (A. H.), über Parabenzol CIV, 111.
 Clark (T. E.), über den Fichtelit CIII, 286.
 Cloßz (S.), über eine neue Reihe künstlicher sauerstoffhaltiger Basen CII, 354.
 —, über neue Bildungsweisen des Carbaminsäureäthers oder Urethans CIV, 323.
 Couper (A.), über einige Derivate des Benzols CIV, 225.

D.

- Damour (A.), über das Verhalten des Jods zu basisch-essigsäurem Lanthanoxyd CI, 365.
 Debray und H. Sainte-Claire Deville, vgl. Deville (H. Sainte-Claire) und Debray.

- Debus (H.), über einige Oxydationsproducte des Alkohols CII, 20.
 Deville (H. Sainte-Claire), über die Einwirkung der Jodwasserstoffsäure auf Silber CI, 196.
 —, über einige das Jodsilber, die Chlor- und die Fluormetalle betreffende Thatsachen CI, 197.
 —, über reducirtes Mangan, Nickel, Kobalt, Chrom u. a. CII, 326, 332.
 Deville (H. Sainte-Claire) und Caron, über die Darstellung und einige Eigenschaften des Magnesiums CI, 359.
 —, über das Silicium und seine Verbindungen mit Metallen CIV, 232.
 Deville (H. Sainte-Claire) und Debray (H.), über die Platinmetalle und ihre Behandlung auf trockenem Wege CIV, 227.
 Deville (H. Sainte-Claire) und Wöhler, vgl. Wöhler und H. Sainte-Claire Deville.
 Droege, über das zweifach-chromsaure Kupferoxyd CI, 39.

E.

- Engelbach (Th.), über die Destillationsproducte fossiler und anderer Substanzen als Beleuchtungsmittel, und Untersuchung der Destillationsproducte des bituminösen Sandes von Heide in Holstein CIII, 1.
 Erdmann (O. L.), Schwimmer-Bürette CIII, 359.

F.

- Fabian (C.), Notiz über das weinsaure Nickeloxydul-Kali CIII, 248.
 Feichtinger, die Zersetzbarkeit der natürlichen Silicate durch Ammoniaksalze CII, 353.

- Fick (A.), Erwiderung auf einige Stellen der Abhandlung: „Ueber die Diffusion von Flüssigkeiten; von Fr. Beilstein“ CII, 97.
- Fremy (E.), reducirtes Mangan und Chrom CII, 331.
- Fresenius (R.), chemische Untersuchung der wichtigsten Obstarten CI, 219.
- , Einfluß der Temperatur und einiger anderer Umstände auf die Empfindlichkeit der Jodamylum-Reaction CII, 184.
- Fritzsche (J.), über ein Doppelsalz aus Bromnatrium und bromsaurem Natron CIV, 186.

G.

- Gaudin (A.), künstliche Darstellung farbloser Thonerdekrystalle CIII, 92.
- Genth und Gibbs, vgl. Gibbs und Genth.
- Gerding (Th.), Schlacken-Analysen vom Hochofen zur Teichhütte bei Gittelde am Harz CIV, 40.
- Gibbs (W.) und Genth (F.), über ammoniakalische Kobaltverbindungen CIV, 150, 295.
- Göfsmann (A.), über die Einwirkung des Jodäthyls auf wolframsaures Silberoxyd CI, 218.
- , über eine neue Zuckerpflanze CIV, 335.
- Göfsmann und Petersen, vgl. Petersen und Göfsmann.
- Guthrie (F.), über Jodacetyl CIII, 335.

H.

- Hagen (R.), über den Nachweis des Strychnins CIII, 159.
- Hallwachs (W.), vorläufige Mittheilung über einen in den Pappeknospen aufgefundenen neuen Körper CI, 372.

- Hlasiwetz (H.), über die Phloretinsäure CII, 145.
- , über einige neue Zersetzungsweisen von Körpern aus der Harnsäuregruppe CIII, 200.
- Hobson (J. T.), über eine neue Reihe organischer schwefelhaltiger Säuren CII, 73.
- Hoffmann (R.), über Monochloressigsäure CII, 1.
- Hofmann (A. W.), zur Geschichte des Thialdins CIII, 93.
- , Mittheilungen aus dem Laboratorium des Royal College of Chemistry in London CIII, 338.
- , über das Nitrophenol CIII, 347.
- , über eine neue Bildungsweise des Triäthylamins CIII, 352.
- , Bildungsweise der krystallinischen Verbindung der Jodwasserstoffsäure mit dem Phosphorwasserstoff CIII, 355.
- , Notiz über phosphor-, arsen- und antimonhaltige Platin- und Goldbasen CIII, 357.
- Hofmann (A. W.) und Cahours, vgl. Cahours und Hofmann.

J.

- Jeanjean (J.), über das Fuselöl des Krapp-Weingeistes CI, 94.
- Jordan (G.), über ein mexicanisches Meteoreisen CI, 356.

K.

- Kekulé (A.), über die Constitution des Knallquecksilbers CI, 200.
- , über die s. g. gepaarten Verbindungen und die Theorie der mehratomigen Radicale CIV, 129.
- Keller (F.), über die näheren Bestandtheile des Scammoniums CIV, 63.

- Kemper (R.), Einwirkung des Schwefelwasserstoffgases auf Salpetersäure CII, 342.
- Kerner (G.), über das physiologische Verhalten des Guanins CIII, 249.
- , über die Verbindungen des Guanins mit Brom- und Jodwasserstoffsäure CIII, 268.
- Kerner und Neubauer, vgl. Neubauer und Kerner.
- Kieffer (L.), über einige Reactionen des Morphiums CIII, 271.
- Kolbe (H.), über die rationelle Zusammensetzung der fetten und aromatischen Säuren, Aldehyde, Acetone u. s. w., und ihre Beziehungen zur Kohlensäure CI, 257.
- Kubel (W.), Verbindungen der Anthranilsäure mit Säuren CII, 236.
- , Notiz über Chlorstyrol CII, 238.
- Kraut (C.), über eine Bildungsweise der Capronsäure und Buttersäure CIII, 29.
- Liebig (J.), über die Darstellung des Wasserglases auf nassem Wege CII, 101.
- , Gasbrenner aus Speckstein CII, 180.
- Limpricht (H.), über Umwandlung von Aldehyden in Alkohole CI, 291.
- , über Leucin und Alanin CI, 295.
- , Darstellung des Oenanthylens aus dem Oenanthol CIII, 80.
- , Untersuchungen aus seiner Abtheilung des academischen Laboratoriums in Göttingen CII, 209, 356, CIII, 89.
- Limpricht (H.) und Uslar (L. v.), über die Sulfobenzoëssäure CII, 239.
- , über die Chlorbenzoëssäure CII, 259.
- Löwig (C.), noch ein Wort: Zur Geschichte der organischen Metallverbindungen CI, 376.
- Luca und Berthelot, vgl. Berthelot und Luca.
- Lucius (E.), Untersuchungen über flüchtige Basen und Säuren im peruanischen Guano CIII, 105.
- , über einige neue, Salpetersäure und Essigsäure, und Salpetersäure und Ameisensäure enthaltende Doppelsalze CIII, 113.

L.

- Lallemand (A.), über das Thymianöl und das Thymol CI, 119, CII, 119.
- Lehmann (J.), über einen Gasapparat zu organischen Analysen und zum Glühen von Röhren CII, 180.
- Lenfsen (E.), über die Gruppierung der Elemente nach ihrem chemisch-physikalischen Character CIII, 121.
- , zur Farbenlehre CIV, 177.
- Lenfsen und Souchay, vgl. Souchay und Lenfsen.
- Lieben (A.), über die Homogenität der Lösungen CI, 77.
- , über die Einwirkung des Chlors auf Alkohol CIV, 114.
- Liebig (J.), Darstellung der Pyrogallussäure CI, 47.

M.

- Magnus (G.), über die allotropischen Zustände des Schwefels CI, 60.
- Mallet (J. W.), über das Atomgewicht des Lithiums CI, 370.
- Marsh (E.), über die Pimelinsäure und einige ihrer Verbindungen CIV, 121.
- Mayer (W.), über das Verhältniß der Phosphorsäure zu dem Stickstoff in einigen Samen CI, 129.
- , über die Trennung der Phosphorsäure von dem Eisenoxyde und der Thonerde CI, 164.

Mayer (W.), über die sogenannte Kobaltsäure und ihre Verbindung mit Kali und Wasser CI, 266.

—, Analyse des Phosphorits von Amberg und Jodgehalt desselben CI, 281.

Mendius (O.), über gepaarte Säuren und insbesondere über Sulfosalicylsäure CIII, 89.

Mitscherlich (E.), über die rothe Färbung des Schwefels CI, 58.

Moitessier (A.), über das Solanin und davon sich ableitende Substanzen CI, 368.

Moldenhauer (F.), Ilixanthin und Ilexsäure in den Blättern von Ilex aquifolium CII, 346.

Mucklé und Wöhler, über den Plattingehalt der Platinrückstände CIV, 368.

Mühlhäuser, über einige Zersetzungsproducte der sogenannten Proteinverbindungen CI, 171.

Müller (W.), über die chemischen Bestandtheile des Gehirns CIII, 131.

N.

Nason (H. B.), über die Einwirkung des Jodäthyls auf die Silbersalze einiger unorganischer Säuren CIV, 126.

Neubauer (C.), über das Arabin CII, 105.

Neubauer (C.) und Kerner (G.), über das Guanin CI, 318.

—, Beiträge zur Kenntniss des Harnstoffs CI, 337.

—, Bestimmung des Chlors in stickstoffhaltigen organischen Substanzen CI, 344.

O.

Otto (Fr. J.), aus dem Laboratorium in Braunschweig (zur Milchprüfung; Spiegelmetall; zur Auffindung der Pikrinsäure; zur

Prüfung des Essigs auf dem Säuregehalt) CII, 57.

P.

Pauli, über eine neue Darstellungsweise des Phosphorstickstoffes CI, 41.

Ferrot (A.), über die Einwirkung der Hitze auf Chlormethyl CI, 375.

Petersen (T.), über das Tricapronylamin CII, 312.

—, über das Dimethylamin CII, 317.

—, über eine Modification des sauren schwefligsauren Aldehydammoniaks CII, 324.

—, über einige Zersetzungsproducte des fettsauren Kalks CIII, 184.

Petersen (T.) und Gößmann (A.), Tricapronylamin, ein Zersetzungsproduct des sauren schwefligsauren Oenanthol-Ammoniaks CI, 310.

Pisani (F.), über wasserfreie Anisäure CII, 284.

R.

Ramdohr (G.), über den Kupferglimmer von Altenau CIII, 189.

Ramdohr und Auel, vgl. Auel und Ramdohr.

Ranieri (A.), über vulkanische Salmiakbildung CIV, 338.

Reifsig (W.), über die Umwandlung des kohlen-sauren Mangan-oxyduls in höherer Temperatur CIII, 27.

Reynoso (A.), über die Aetherbildung CI, 100.

Rose (H.), über die Verbindungen des Tantals mit Fluor CI, 170.

—, über die Verbindungen des Tantals mit Schwefel CII, 54.

—, über die Verbindungen des Tantals mit dem Stickstoff CII, 144.

- Rosing und Schischkoff**, vgl. Schischkoff und Rosing.
- S.
- Schiel (J.)**, über die Zusammensetzung einiger amerikanischer Felsarten CIII, 119.
 —, Zusammensetzung der Luft auf der hohen Prairie CIII, 120.
 —, über das Verhalten einiger Gase zu einander in hoher Temperatur und über arsenfreies Antimon CIV, 228.
- Schiff (H.)**, über einige Derivate des Naphtylamins CI, 90.
 —, über einige Phenylverbindungen CI, 98.
 —, zur Kenntniss der Phosphorsäure-Amide CI, 299.
 —, über die Einwirkung des Phosphorsuperchlorids auf einige anorganische Säuren CII, 111.
 —, zur Kenntniss der Methylphosphorsäuren CII, 334.
 —, über methylphosphorige Säure CIII, 164.
 —, zur Kenntniss der Phosphorsäure-Amide CIII, 168.
 —, über einige Cadmiumverbindungen CIV, 325.
 —, über einige Reductionsverhältnisse der Fehling'schen Lösung CIV, 330.
 —, die gesetzmässigen Beziehungen zwischen specifischer Wärme, Dampfdichte und Zusammensetzung der Gase CIV, 332.
- Schischkoff (L.)**, über das Knallquecksilber und die Constitution der Knallsäure CI, 213.
 —, über das Nitroform CIII, 364.
 —, über ein neues Anilid der salicyligen Säure CIV, 373.
- Schischkoff (L.) und Rosing (A.)**, über einige Verbindungen aus der Nitroessigsäure-Reihe CIV, 249.
- Schlofsberger (J.)**, über das Blut der Cephalopoden CII, 86.
 —, Analyse der Galle von Python tigris CII, 91.
- Schlofsberger (J.)**, Beiträge zur chemischen Kenntniss des Fötuslebens CIII, 193.
- Schmidt (C.)**, über die Borsäurefumarolen vom Monte Cerboli in Toscana CII, 190.
- Schneider (R.)**, über Zweifach-Schwefelwismuth und Dreifach-Jodwismuth CI, 68.
 —, über die Aequivalentgewichte des Nickels und Kobalts CIV, 220.
- Schönbein (C. F.)**, über das Verhalten des Bittermandelöls zum Sauerstoff CII, 129.
- Schüler (E.)**, über die Leinölsäure CI, 252.
- Schwannert (H.)**, über einige Zersetzungen des Leucins CII, 221.
- Seneca**, Analyse des Perowskits vom Kaiserstuhl CIV, 371.
- Sonnenschein**, über die Darstellung stickstoffhaltender Basen CI, 20.
 —, über ein neues Reagens auf Stickstoffbasen CIV, 45.
- Souchay (A.)**, über die Zusammensetzung des chloresäuren Baryts und Strontians CII, 381.
- Souchay (A.) und Lenfsen (E.)**, über die Oxalate der Alkalien und alkalischen Erden CII, 35.
 —, über die Oxalate der schweren Metalloxyde CII, 41, CIII, 308.
- Stenhouse (J.)**, über entfärbende Kohle und ihr Vermögen, einige Gase zu absorbiren CI, 243.
 —, Bestimmung des Theilgehalts des Guarana CII, 124.
 —, Untersuchung des japanischen Pfeffers, der Frucht von Xanthoxylum piperitum De Candolle CIV, 236.
 —, Verfahren, aus einigen Arten Leder Leim darzustellen CIV, 239.
- Strecker (A.)**, über eine neue Base aus der Fleischflüssigkeit CII, 204.
 —, über einige Verbindungen und Verwandlungen des Acetamids CIII, 321.

T.

- Tait und Andrews, vgl. Andrews und Tait.
 Tuttle (D. K.), vermischte Beobachtungen (über die Bildung von salpetriger Säure aus Ammoniak; über Amidverbindungen des Molybdäns; über Bereitung des Aethylamins aus Harnstoff; über Bildung von Phosphorweinsäure bei der Darstellung von Jodäthyl) CI, 283.

U.

- Ullgren, über zwei neue Metalle in schwedischem Magneteisen CIV, 336.
 Uslar und Limpricht, vgl. Limpricht und Uslar.

V.

- Vohl (H.), über den Phaseomannit und seine Identität mit dem Inosit CI, 50.
 —, über die Producte der trockenen Destillation des Blätterschiefers, der Braunkohle, und die Anwendung derselben als Beleuchtungsmaterialien CIII, 283.
 Voit (K.), über die Aufnahme des Quecksilbers und seiner Verbindungen in den Körper CIV, 341.

W.

- Weltzien (C.), Analysen von Mineralien des Großherzogthums Baden CIV, 371.
 Wicke (C.), über Tyrosin CI, 814.
 —, Untersuchung des Chlorbenzols CII, 356.
 Williams (C. G.), über einige Destillationsproducte der Boghead-Kohle CII, 126.
 Willm (E.), über das monochloressigsäure Aethyl und das Monochloracetamid CII, 109.

Wirz (C.), über die zweibasischen Säuren der Reihe $C_nH_{n-2}O_3$ CIV, 257.

Wittstein und Apoiger, Entdeckung der Borsäure im Pflanzenreiche CIII, 362.

Wöhler, über eine neue Bildungsweise des Silberoxyduls CI, 363.

—, über eine neue Bereitungsweise des Anilins aus Nitrobenzol CII, 127.

—, verbesserte Darstellung des krystallisirten Siliciums CII, 382.

—, Vanadium im Gelbbleierz CII, 383.

—, Verfahren um Substanzen mit Wasser über 100° zu erhitzen CIII, 117.

—, Siliciumoxyd im Rückstand von der Auföfung des Roheisens CIV, 374.

Wöhler und Buff, vgl. Buff und Wöhler.

Wöhler und H. Sainte-Claire Deville, über das Bor CI, 113, 347.

—, über die Affinität zwischen Stickstoff und Titan CIII, 230.

—, über das Stickstoffsilicium CIV, 256.

Wöhler und Mucklé, vgl. Mucklé und Wöhler.

Wurtz (A.), über das Aldehyd und das Chloracetyl CII, 93.

—, über die künstliche Bildung des Glycerins CII, 339.

—, über die Oxydation des Glycols und die Formel der Oxalsäure CIII, 366.

—, über das Chloräthylen CIV, 174.

—, über einige Verbindungen von Brom mit Kohlenwasserstoffen CIV, 242.

Z.

Zervas (L.), über die Einwirkung der Schwefelsäure auf die Anisinsäure CIII, 338.

Zinin (N.), über die Copulation des Benzöins mit Säuregruppen CIV, 116.

Druck von Wilhelm Keller in Gießen.



