



## 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.



Chem. Per. 38.

Pa. 1933 e. 429

PER 1933 e. 429















**JOURNAL**  
FÜR  
**PRAKTISCHE**  
**CHEMIE**

HERAUSGEGEBEN

VON

**OTTO LINNÉ ERDMANN,**

ORD. PROF. D. TECHN. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG

UND

**GUSTAV WERTHER,**

ORD. PROF. D. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU KÖNIGSBERG.

---

**JAHRGANG 1858.**

**ERSTER BAND.**

Mit zwei Steindrucktafeln.

---

**LEIPZIG 1858.**

**VERLAG VON JOHANN AMBROSIOUS BARTH.**

# **JOURNAL**

FÜR

**PRAKTISCHE**

# **CHEMIE**

HERAUSGEBEN

VON

**OTTO LINNÉ ERDMANN,**

ORD. PROF. D. TECHN. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG

UND

**GUSTAV WERTHER,**

ORD. PROF. D. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU KÖNIGSBERG.

---

DREI UND SIEBZIGSTER BAND.

Mit zwei Steindrucktafeln.

---

**LEIPZIG 1858.**

VERLAG VON JOHANN AMBROSIOUS BARTH.



# **I n h a l t**

des drei und siebenzigsten Bandes

des Journals für praktische Chemie.

## **Erstes Heft.**

	Seite
I Ueber das Verhalten des Kupferoxydammoniaks zur Pflanzenzellmembran, zu Stärke, Inulin, zum Zellkern und zum Primordialschlauch. Von Dr. C. Cramer . . .	1
II Ueber den Einfluss des galvanischen Stromes auf Eiweisslösungen und Eiweissdiffusion. Von Prof. v. Wittich in Königsberg . . . . .	18
III Ueber die holländische Flüssigkeit . . . . .	32
IV. Eine neue Reihe von Ammoniak-Derivaten . . . . .	35
V. Oxydationsprodukte des chinesischen Wachses . . . . .	36
VI Ueber den Einfluss der Citronensäure bei gewissen chemischen Reactionen . . . . .	39
VII Ueber die oxalsauren Salze der schweren Metalloxyde . . . . .	42
VIII Ueber das Verhalten des Guanins gegen Oxydationsmittel . . . . .	45
IX Verbindungen des Guanins . . . . .	47
X Ueber das Vorkommen von Harnstoff, Taurin und Scyllit in den Organen der Plagiostomen. Von G. Staedeler und Fr. Th. Frerichs . . . . .	48
XI Einige Reactionen des Morphiums . . . . .	55
XII Notizen.	
1. Ueber den Galläpfel-Gerbstoff . . . . .	57
2. Nachweisbarkeit des Strychuins . . . . .	58
3. Ueber oxalsaures Manganoxydul . . . . .	59

	Seite
4. Schwefelsaures Phenylchlorid . . . . .	60
5. Ueber die Fleischflüssigkeit des Rindes . . . . .	—
6. Ueber die Bereitung des Amyl-Aethyläthers . . . . .	61
7. Ueber die Phosphor-, Arsen- und Antimon-Basen . . . . .	62
8. Krystallisirtes Zinnoxid . . . . .	63
9. Ueber einige Reactionen der Chrom-, Nickel- und Kobaltsalze . . . . .	64

## Zweites Heft.

XIII. Ueber die Mycose, den Zucker des Mutterkorns. Von Mitscherlich . . . . .	65
XIV. Ein empfindliches Reagens auf Traubenzucker. Von J. Löwenthal . . . . .	71
XV. Zersetzungsprodukte des fettsauren Kalks . . . . .	72
XVI. Produkte der Einwirkung von wasserfreier Schwefel- säure auf Chlorwasserstoff und Chloräthyl . . . . .	73
XVII. Sulphanissäure . . . . .	74
XVIII. Ueber Nitrophenol . . . . .	76
XIX. Ueber das Tribromhydrin und die damit isomeren Ver- bindungen. Von Berthelot . . . . .	78
XX. Ueber die Zersetzung einiger Salze, besonders der Blei- salze durch den elektrischen Strom. Von C. Des- pretz . . . . .	79
XXI. Analyse der neu erbohrten Schwefelquelle zu Bad Hom- burg. Von Prof. Dr. R. Fresenius . . . . .	81
XXII. Ueber die Zusammensetzung des Kalium-Tellurbromides und das Aequivalent des Tellurs. Von Karl Ritter v. Hauer . . . . .	9
XXIII. Ueber die Affinität zwischen Stickstoff und Titan. Von F. Wöhler und H. St.-Claire Deville . . . . .	10
XXIV. Ueber eine Inconsequenz in unserer chemischen Be- zeichnungsweise. Von Otto Franz Reindel . . . . .	10
XXV. Notizen.	
1. Notiz über Paraffin. Vom Freiherrn von Reichen- bach . . . . .	11

	Seite
2. Ueber den Ammoniakgehalt der Runkelrüben. Von O. Hesse . . . . .	113
3. Ueber die Verbindung des salpetersauren Natrons mit dem salpetersauren Silberoxyde. Von H. Rose	114
4. Eine neue Methode der Bestimmung des Silbers	115
5. Ueber den Ozon-Wasserstoff. Von J. Löwenthal	116
6. Ueber <i>Conchae praeparatae</i> . . . . .	117
7. Gefrieren des Quecksilbers in einem glühenden Tiegel. Von Prof. Dr. v. Babo . . . . .	118
8. Glasventil. Von Prof. Dr. v. Babo . . . . .	119
9. Notiz über Fluorescenz. Von Dr. L. C. Le Voir in Leyden . . . . .	120

### Drittes Heft.

XXVI. Ueber das Blut einiger Crustaceen und Mollusken. Von Dr. E. Witting jun. . . . .	121
XXVII. Beiträge zur Pflanzenchemie. Von Dr. E. Witting jun. . . . .	132
XXVIII. Die Bestandtheile des Scammoniums . . . . .	147
XXIX. Ueber die Pimelinsäure und ihre Verbindungen . . . . .	149
XXX. Ueber einige Salze der Milchsäure . . . . .	151
XXXI. Ueber das Frangulin . . . . .	153
XXXII. Die Nelkensäure und das Camphen des Nelkenöls . . . . .	156
XXXIII. Ueber die Verbindungen der Weinsäure mit den zuckerartigen Substanzen. Von Berthelot . . . . .	157
XXXIV. Ueber Verbindungen der Nitroessigsäure-Reihe. Von L. Schischkoff und A. Rösing . . . . .	162
XXXV. Ueber das Verhalten der Borsäure zur Weinstein-säure. Von H. Rose . . . . .	166
XXXVI. Ueber das Propylglykol. Von Ad. Würtz . . . . .	170
XXXVII. Ueber die schwerflüchtigsten Bestandtheile des Fuselöls der Runkelrüben. Von Ad. Perrot . . . . .	174
XXXVIII. Ueber den Talg der <i>Brindonia indica</i> . Von J. Bouis und d'Oliveira Pimantel . . . . .	176
XXXIX. Notizen.	
1. Ueber das Xanthoxylin . . . . .	179
2. Ein neues Anilid der Salicylsäure . . . . .	180
3. Zersetzung des Schwefelcyanäthyls durch Alkalien —	

	Seite
4. Zersetzung des Jodoforms durch Kali . . . . .	181
5. Ueber Teträthylharnstoff . . . . .	182
6. Ueber das bei der Milchsäuregährung entstehende Gummi . . . . .	183
7. Verhalten des Jodäthyls zu den Silbersalzen einiger unorganischer Säuren . . . . .	184
8. Leimgewinnung aus Leder . . . . .	185
9. Ueber den Einfluss der Verdünnung bei gewissen Titrirbestimmungen . . . . .	186
10. Trennung der Magnesia vom Lithion . . . . .	188
11. Neue Bildungsart des Stickstofflithans . . . . .	189
12. Verhalten des Antimonwasserstoffs zu Schwefelkohlenstoff . . . . .	—
13. Die Reinigung der fluorhaltigen Schwefelsäure . . . . .	190
14. Der Kupferglimmer von Altenau . . . . .	192

## Viertes Heft.

XL.	Versuche zur Ausmittelung der zur Fruchtbildung bei der Sommer-Gerste nothwendigen unorganischen Stoffe. Vom Fürsten zu Salm-Horstmar. (Forts.)	193
XXI.	Ueber Cerverbindungen . . . . .	200
XXII.	Beiträge zur Mineralogie. Von F. A. Genth . . . . .	203
XXIII.	Ueber einige neue Mineralien. Von R. Hermann.	
	1. Ueber Auerbachit . . . . .	209
	2. Ueber Trichalcit . . . . .	212
	3. Ueber Thermophyllit . . . . .	213
	4. Ueber das Vorkommen von Euklas am Ural . . . . .	214
XLIV.	Bemerkungen über Phosphorochalcit und Ehlit. Von R. Hermann . . . . .	215
XLV.	Ueber Neftedegil, Baikerit und Asphalt. Von R. Hermann . . . . .	220
XLVI.	Untersuchung eines bei Mainz gefundenen Meteorsteins. Von Ferdinand Seelheim . . . . .	235
XLVII.	Ueber die Trennung des Kupfers vom Zink und des Cadmiums vom Zink mittelst Schwefelwasserstoff. Von Rudolph Grundmann . . . . .	241
XLVIII.	Notizen.	
	1. Ueber den Fichtelit . . . . .	247
	2. Der rosafarbige Glimmer von Goshen in Massachusetts . . . . .	248
	3. Ueber die Glycogensubstanz. Von E. Pelouze . . . . .	249

	Seite
4. Doppel-Nitrosulfurete, eine neue Klasse von Salzen. Von Roussin . . . . .	252
5. Ueber die Wirkung des Stickstoffs und seiner Oxyde auf das Bor. Von F. Wöhler und H. St.-Claire Deville . . . . .	255
6. Huanokin identisch mit Cinchonin . . . . .	256

## Fünftes Heft.

XLIX.	Ueber das Amylglykol. Von Ad. Würtz . . . . .	257
L.	Neue Derivate des Nelkenöls. Von Aug. Cahours . . . . .	259
LL.	Ueber die zweibasigen Säuren der Reihe $C_nH_{2n-2}O_8$ . . . . .	263
LII.	Ueber die Bildung des Indigblaus. Von Ed. Schunck . . . . .	268
LIII.	Ueber das Crotonöl . . . . .	275
LIV.	Ueber Verbindungen von Kohlenwasserstoffen mit Pikrinsäure. Von J. Fritzsche . . . . .	282
LV.	Ueber die Produkte der Einwirkung der Salpetersäure auf die Phensäure. Von J. Fritzsche . . . . .	293
LVI.	Notizen.	
	1. Ueber die Reduction der Fehling'schen Kupferlösung durch verschiedene Substanzen . . . . .	314
	2. Siliciumoxyd als Rückstand von der Lösung des Roheisens . . . . .	315
	3. Stickstoffsilicium . . . . .	—
	4. Bildung des Salmiaks an Vulcanen . . . . .	316
	5. Calomelbereitung auf nassem Wege . . . . .	—
	6. Ueber eine dem Cassius'schen Purpur analoge Silberverbindung . . . . .	317
	7. Platingehalt der Platinrückstände . . . . .	318
	8. Nucin . . . . .	319
	9. Prüfung der Milch . . . . .	320



## Sechstes Heft.

	Seite
LVII. Ueber Ozokerit, Neft-Gil und Kir. Von J. Fritzsche	321
LVIII. Ueber Aufnahme des Quecksilbers und dessen Verbindungen in den Körper . . . . .	344
LIX. Einige Eigenschaften der Ackerkrume . . . . .	351
LX. Ueber die Aufnahme der Phosphate durch die Pflanzen. Von P. Thenard . . . . .	360
LXI. Einige Cadmiumverbindungen . . . . .	363
LXII. Ueber die Wirkung des Ammoniaks auf die Verbindungen des Rhodans mit den Alkoholradicalen. Von Dr. Albert Kremer . . . . .	365
LXIII. Nickeloxydulammoniak, ein Unterscheidungsmittel von Seide und Baumwolle. Von Prof. Dr. J. Schlossberger . . . . .	369
LXIV. Einige neue Thatsachen über das Schweizer'sche Reagens. Von Prof. Dr. Schlossberger . . . . .	371
LXV. Notizen.	
1. Analyse des Tunbridge-Mineralwassers . . . . .	375
2. Ueber die Flüchtigkeit des Goldes unter verschiedenen Umständen . . . . .	376
3. Ueber Trennung der Tantalsäure von den Säuren in den Columbiten . . . . .	377
4. Verbindungen des Vanadins mit Stickstoff . . . . .	378
5. Erkennungsmittel für Didym . . . . .	380
6. Ueber Algodonit, ein neues Mineral . . . . .	381
7. Ueber Hydroborocalcit . . . . .	382
8. Wirkung des Broms auf Jodacetyl . . . . .	383

## Siebentes und achttes Heft.

LXVI. Stauroskopische Beobachtungen. Von Prof. Dr. v. Kobell . . . . .	385
LXVII. Ueber die Lichterscheinung, welche gewisse Substanzen beim Erhitzen zeigen. Von H. Rose . . . . .	390

		Seite
LXVIII.	Einige chemische Versuche über die Luft der Wohnhäuser . . . . .	395
LXIX.	Ueber die Trennung des Jods, Broms und Chlors, deren relative Verwandtschaft zum Silber, und einige Analysen ihrer Verbindungen mit Silber, die in Chile vorkommen. Von Ferd. Field . . . . .	404
LXX.	Voluminometrische Methode, den Zinkgehalt der Erze und anderer zinkhaltiger Substanzen zu bestimmen. Von Schaffner . . . . .	410
LXXI.	Ueber die elektrolytische Abscheidung des Kaliums. Von Ed. Linnemann . . . . .	415
LXXII.	Ueber die krystallographischen und chemischen Beziehungen zwischen Augit und Hornblende und verwandten Mineralien. Von Rammelsberg . . . . .	418
LXXIII.	Neue organische schwefelhaltige Säure. Von J. T. Hobson . . . . .	441
LXXIV.	Einige Bestandtheile der Rhabarberwurzel . . . . .	443
LXXV.	Ueber die Milsäuregährung. Von L. Pasteur . . . . .	447
LXXVI.	Ueber die alkoholische Gährung. Von L. Pasteur . . . . .	451
LXXVII.	Bernsteinsäure als Produkt der alkoholischen Gährung . . . . .	456
LXXVIII.	Ueber die Gährung der Weinsäure. Von L. Pasteur . . . . .	457
LXXIX.	Ueber die Fäulniss bei 35° C. unter dem Gefrierpunkt. Von T. L. Phipson . . . . .	460
LXXX.	Ueber die Synthese des Holzgeistes. Von Berthelot . . . . .	461
LXXXI.	Ueber den Aldehyd . . . . .	465
LXXXII.	Ueber die Existenz der Glycose im thierischen Organismus. Von Poiseuille und J. Lefort . . . . .	467
LXXXIII.	Ueber die oxydirenden Eigenschaften des übermangansauren Kalis. Von L. Péan de Saint-Gilles . . . . .	470
LXXXIV.	Voluminometrische Analyse der Milch mittelst übermangansauren Kalis . . . . .	478
LXXXV.	Ueber die Bestimmung des Mangans, des Nickels, Kobalts und des Zinks . . . . .	481
LXXXVI.	Darstellung des Uranoxydes . . . . .	483
LXXXVII.	Miscellen, chemischen und physikalischen Inhalts. Von Prof. Böttger.	
	1. Ueber das bei der Elektrolyse des Antimonchlorids an der Kathode sich ausscheidende Metall . . . . .	484
	2. Ueber die Gewinnung eines sich nicht leicht zersetzenden Kupferoxydhydrats . . . . .	491

	Seite
3. Ueber eine neue Bereitungsweise von Bleisuper- oxyd und Wismuthsuperoxyd . . . . .	492
4. Ueber die Entstehung von Untersalpetersäure und Salpetersäure durch Decomposition der atmos- phärischen Luft mittelst Inductionselektricität . . . . .	494
5. Ueber das Schwarzfärben und Hochätzen des Zinks . . . . .	496
6. Ueber das Verhalten einiger ätherischer Oele zu wasserfreiem Chlor . . . . .	498
7. Ueber die Zerstörung von Baumwolle und Leinen in gemischten Wollenzeugen . . . . .	—
<b>LXXXVIII. Notizen.</b>	
1. Ueber den gegenwärtigen Standpunkt der Er- zeugung und Verarbeitung des Aluminium in Frankreich . . . . .	499
2. Ueber Trennung der Tantalsäure von den Sä- ren des Niobiums. Von R. Hermann . . . . .	503
3. Das valeriansaure Atropin . . . . .	—
4. Bestimmung des Stickstoffs im Guano . . . . .	504
5. Ueber die Bildung von Glycerin bei der alko- holischen Gährung . . . . .	506
6. Analysen badischer Mineralien . . . . .	—
7. Schmelzpunktserniedrigung . . . . .	507
8. Eine neue Zuckerpflanze . . . . .	508

# I.

## Ueber das Verhalten des Kupferoxydammoniaks zur Pflanzenzellmembran, zu Stärke, Inulin, zum Zellkern und zum Primordialschlauch.

Von  
Dr. C. Cramer.

Vorgetragen in der naturforschenden Gesellschaft in Zürich,  
23. Nov. 1857.

(Aus deren Vierteljahrschrift mitgetheilt.)

Hierzu Tafel I.

Von Hrn. Prof. Schweizer aufmerksam gemacht auf seine interessante Entdeckung der Löslichkeit der Pflanzenfaser in Kupferoxydammoniak\*) und insbesondere auch auf die eigenthümlichen Quellungserscheinungen der Baumwolle vor der Auflösung, kam ich zu dem Wunsche, die Wirkung des Kupferoxydammoniaks auf verschiedene Pflanzenzellen mikroskopisch zu studiren. Bevor ich indessen denselben ausgesprochen, anerbote mir Hr. Prof. Schweizer sein Präparat zu oben genanntem Zwecke, und wenn ich in dem Folgenden einiges Licht über die Anwendbarkeit des Kupferoxydammoniaks bei mikroskopischen Untersuchungen verbreite, so habe ich das der Bereitwilligkeit zu verdanken, womit mir Hr. Prof. Schweizer stets freies, von ihm selbst dargestelltes Kupferoxydammoniak zur Verfügung stellte.

\*) Dies. Journ. Band LXXII, p. 109.

Ann. f. prakt. Chemie. LXXIII. 1.

Ausgehend von der Wirkung des Kupferoxydammoniaks auf Baumwolle, stellte ich in der Folge Untersuchungen mit zahlreichen andern Cellulose-Bildungen an. Auch das Verhalten zum Stärkemehl, Inulin und zum Zellkern wurde geprüft.

### I. Verhalten der Zellmembran (Verdickungen mit inbegriffen) zu Kupferoxydammoniak.

Das Verhalten des Kupferoxydammoniaks\*) zur Membran der Pflanzenzelle ist ein vierfaches.

1) Entweder zeigt sich gar *keine* Einwirkung. Dies ist der Fall bei manchen einzelligen Algen, bei Pilzen, bei einzelnen Flechten, bei der Bast-Faser von *China rubra*, bei den porös verdickten Zellen aus dem Marke von *Hoya carnosa*, bei Pappushaaren, bei den Zellstoffkeulen der Epidermiszellen von *Ficus elastica*, endlich beim Kork.

2) Manche Zellmembranen *färben* sich in Berührung mit Cuoxam., sie erscheinen unter dem Mikroskop entschieden intensiver blau als das Reagens. Dabei bleibt aber die Wirkung stehen\*\*). Kaum merklich ist diese Bläuung beim Holz von *Taxus baccata* und beim Eichenholz, deutlicher beim Tannenholz. Die Gallerthüllen von *Glaeocapsa opaca* wurden, soweit sie farblos waren, rein blau durch Cuoxam., ebenso die Gallerthüllen von *Nostoc rupestre*. Die Zellmembranen eines Querschnittes durch *Fucus vesiculosus* färben sich schön himmelblau. Aehnlich verhält sich *Caulerpa prolifera*, ferner ein Querschnitt durch

\*) Ich werde mich von nun an der Abkürzung Cuoxam. bedienen.

\*\*\*) Ob diese Bläuung auf der Einlagerung einer concentrirteren Cuoxam.-Lösung in die Membran beruht, d. h. ob die Membran vorzugsweise Cuoxam. einsaugt und fixirt, oder ob sie etwa dem Reagens bloss Kupferoxyd entzieht und durch dieses blau gefärbt wird, kann, wie mir scheint, nur durch directe Versuche entschieden werden. Aendert sich der Gehalt des Reagens an *Kupferoxyd* und *Ammoniak* in *gleichem* Maasse bei längerer Berührung mit Cellulose, die durch Cuoxam. nur blau gefärbt wird, so rührt die Bläuung von einer Einlagerung von *Cuoxam.* her. Nimmt dagegen vorzugsweise der Gehalt an Kupferoxyd ab, so wird bei der Färbung das Reagens theilweise zersetzt und Kupferoxyd fixirt. — Mit Kupfer-

das Apothecium von *Physcia ciliaris*. Auch die Membranen von *Callithamnion Plumula*, von *Echinoceras Hystrix*, die Zellen des Blattes von *Ficus elastica* wurden bläulich gefärbt. Ein Querschnitt durch den Samen von *Collomia grandiflora* wird zum Theil prächtig blau gefärbt.

3) Nicht selten *quillt* die Zellmembran beim Zusammenreffen mit *Cuoxam. auf*. Sie kann sich dabei blau färben oder farblos bleiben. Die Quellungserscheinungen sind bei verschiedenen Cellulosebildungen sehr verschiedene, sowohl qualitative als intensive. Der Grad derselben wird ausserdem bedingt durch die Concentration\*) oder die Masse des einwirkenden Reagens. — Beträchtlich ist die Aufquellung bei den Ablagerungen schon in Wasser quellbarer Cellulose im Innern der Epidermiszellen der Quitten- und Leinsamen, der Samen von *Collomia* etc., ferner bei der Baumwolle, der Hanf- und Leinfaser \*\*). Bei den Spiralfasern von *Mammillaria* und den Schleuderzellen von *Arcyria punicea* lässt sich zwar keine messbare Aufquellung nachweisen, allein andere sogleich zu beschreibende Veränderungen lehren, dass auch hier Quellung stattfindet.

Die Spiralfasern von *Mamillaria quadrispina* sind einzeln in einer Zelle, rechts gewunden. Der Steigungswinkel der unveränderten, frei \*\*\*) im Wasser liegenden Faser beträgt durchschnittlich etwa  $10^{\circ}$ . Die Fasern sind bekannt-

---

oxyd imprägnirte Baumwolle löst sich in *Cuoxam.* eben so leicht wie reine Baumwolle. Ich stellte diesen Versuch an in der vergeblichen Hoffnung, obige Frage auf diese Weise entscheiden zu können. Wie Stärke durch Bleioxyd vor der Einwirkung des Jod geschützt wird, so dachte ich, hebt vielleicht Kupferoxyd das Lösungsvermögen des *Cuoxam.* für Cellulose auf. Ich überzeugte mich nachher, dass eben das Kupferoxyd von *Cuoxam.* auch gelöst wird.

\*) Man hat bei Untersuchungen über diesen Gegenstand darauf zu achten, dass das Reagens bei längerem Gebrauch, namentlich durch öfterem Luftzutritt, einen Theil seiner Wirksamkeit einbüsst.

\*\*) Da in diesen Fällen nachher immer Lösung eintritt, so darf das Reagens nicht zu concentrirt angewendet werden, wenn man die Quellungserscheinungen Schritt für Schritt verfolgen will.

\*\*\*) Die Spiralfasern, die mir zu Gebote standen, waren in der That frei. Die Zellmembranen hatten sich durch Fäulniss aufgelöst.

lich sehr breit: Die Weite eines Umlaufes, wie ihn der äussere Rand der Faser beschreibt, ist etwas grösser als die dreifache Breite der Spiralfaser. Durch Cuoxam. schwillt die Faser, wie gesagt, nicht oder nicht nachweisbar an, aber die Windungen werden viel höher und in entsprechendem Maasse enger. Der Steigungswinkel beträgt am Schlusse der Einwirkung oft  $50^\circ$ , die Weite wenig mehr als die doppelte Breite der Faser. Vergl. Fig. 8 a. b. Eine Drehung der Spirale wird dabei nicht beobachtet, d. h. die Zahl der Windungen nimmt weder ab noch zu.

Bei *Arcyria punicea* war die Wirkung des Cuoxam. gerade entgegengesetzt. Die Windungen der Spiralfasern wurden niedriger und weiter.

Höchst interessant sind die Quellungserscheinungen der secundären Ablagerungen in den Epidermiszellen der Samen von *Collomia grandiflora*. Die Wandungen der Epidermiszellen sind zunächst continuirlich verdickt durch Schichten quellbarer Cellulose. Innerhalb dieser befinden sich hie und da Ringfasern, gewöhnlich: eine eng gewundene Spiralfaser. Wie auf Zusatz von reinem Wasser treten beim Zusammentreffen des Cuoxam. mit einem nicht gar zu dünnen Querschnitt durch den Samen die continuirlichen Gallertablagerungen aus ihren Behältern heraus, nachdem diese zersprengt worden, und verlängern sich unter stetem Aufquellen wurstförmig. Die Spiralfasern folgen der Ausdehnung der Gallertschichten. Das nächste, was geschieht, ist, dass die Gallertschichten aufgelöst werden. Hierbei contrahirt sich die Spiralfaser, d. h. ihre Windungen werden etwas niedriger und etwas weiter. Eine spiralförmige Drehung findet nicht statt, weder in homodromer noch in antidromer Richtung. Die Zahl der Umläufe bleibt also mit andern Worten dieselbe. Die Contraction der Spirale wird um so lebhafter, je mehr sich die Gallertschichten der völligen Auflösung nähern und dauert selbst nach gänzlichem Verschwinden jener Hülle noch eine Zeit lang fort. Ich schliesse daraus, dass die Ursache der Erhöhung der Schraubenwindungen beim Zutritt von Wasser sowohl als auf Zusatz von Cuoxam. zu einem Querschnitt durch den trockenen Samen nicht in der Spiralfaser

zu suchen ist, sondern in dem grossen Quellungsvermögen der Gallerthülle einerseits und der Adhäsion zwischen der Gallerthülle und der Spiralfaser anderseits. Ich halte dies um so mehr für richtig, als bald nach der völligen Auflösung der Gallertschichten das Cuoxam. sichtbar auf die Spiralfaser einzuwirken beginnt. Die Spiralfaser quillt nämlich auf, wird 5—8 mal so dick als sie Anfangs war. Das merkwürdigste aber besteht darin, dass sie in der Folge gerade gestreckt wird. Dies geschieht folgendermassen: Man denke sich ein Seil schraubenförmig um eine Welle gewunden, und darauf ohne alle Reibungswiderstände beweglich. Die Welle werde immer dicker und dicker. Demzufolge müssen sich die Windungen des Seiles continuirlich erweitern. Die Höhe der einzelnen Umläufe wird unverändert bleiben, dagegen die Zahl der Windungen abnehmen. Die Welle kann so dick werden, dass das Seil nur noch einen einzigen Umlauf beschreibt, und ist ihr Durchmesser unendlich geworden, so stellt das Seil eine gerade Linie dar. Genau auf die angegebene Weise sah ich Spiralfasern der Samen von *Collomia grandiflora* sich abwickeln und gerade strecken\*). Zuletzt trat noch Auflösung der Faser ein.

4) Die letzte Art der Einwirkung des Cuoxam. auf Pflanzenzellen besteht darin, dass die Membran vollständig gelöst wird. In der Regel geht der Auflösung ein Aufquellen voran, zumal wenn das Reagens nicht sehr concentrirt angewendet wird. Concentrirtes Cuoxam. im Ueberschuss mit der Membran in Berührung gebracht, löst dagegen dieselbe oft momentan auf. Ohne Weiteres löslich in Cuoxam. sind verschiedene Samenschleime\*\*). Sicher

\*) Ich habe im dritten Heft der pflanzenphysiologischen Untersuchungen von C. Nägeli und C. Cramer den Weg anzudeuten versucht, auf dem man vielleicht zu einer Erklärung solcher Vorgänge gelangt. (Beobachtungen an *Erineum* im trockenen und feuchten Zustand und Versuch einer Erklärung der Spiralrichtung im Pflanzenreich).

\*\*\*) Dass dieselben Cellulose sind, habe ich in dem gleichen 3ten Heft der pflanzenphysiologischen Untersuchung von Nägeli und Cramer bewiesen.



habe ich dies beobachtet bei der Gallerte der Samen von *Collomia grandiflora*. Der Quitten- und Leinsamenschleim scheint sich ebenfalls zu lösen. Die Spiralfasern von *Collomia*-Samen lösen sich leicht. Ebenso verschwinden in Cuoxam. vollständig die Bastfasern des Leins und zwar schon die rohe Faser. Die rohen Bastzellen des Hanfes und die rohe Baumwolle sind zum grössern Theil löslich.

Für wirkliche Löslichkeit im Gegensatz zu blossem Quellungsvermögen schien mir ausser der Filtrirbarkeit der mit Baumwolle behandelten Cuoxam.-Flüssigkeit und dem unleugbaren Verschwinden der Faser beim Zusammenreffen mit dem Reagens unter dem Mikroskop noch ein kräftigerer Beweis nöthig. Ich stellte daher einen endosmotischen Versuch an:

Eine Glasröhre von 12<sup>mm</sup> Weite wurde mittelst einer Membran von *Caulerpa prolifera*, der grössten einzelligen Pflanze, verschlossen, mit Wasser theilweise gefüllt und in ein Becherglas mit der fraglichen Baumwolllösung in der Weise gestellt, dass das Niveau der Flüssigkeit in der Röhre etwa 3 Centimeter höher stand, als die blaue Flüssigkeit im äussern Gefäss. Nach circa zwei Tagen war die Flüssigkeit am Grund der Röhre intensiv blau gefärbt, oben noch farblos, das Niveau übrigens merklich gesunken. Die Flüssigkeit wurde vorsichtig ausgegossen und mit Salzsäure versetzt. Es entstand ein voluminöser Niederschlag von Cellulose\*). Um mich zu überzeugen, dass das Sinken des Wassers die Folge eines diosmotischen Austausches, nicht bloß einer kleinen Oeffnung in der Mem-

---

\*) Dieser Niederschlag besteht aus ausserordentlich kleinen, bei der stärksten Vergrösserung unmessbaren Partikelchen. Dass er chemisch unveränderte Cellulose ist geht aus Folgendem hervor. Wäscht man den Niederschlag gut aus, befreit denselben mittelst Löschpapier vom überflüssigen Wasser und behandelt ihn mit doppelt Jodzink (siehe Phys. Untersuch. v. Näg. und Cram. Heft III. p. 2. Anm.), so färbt sich die Masse je nach Umständen schön blau oder violett, durch Jod und Schwefelsäure blau, während Jod allein wie auf rohe Baumwolle wirkungslos bleibt. Von anhängenden Papierfasern kam die Färbung, die ich wahrnahm, entschieden nicht her.

bran war, stellte ich mit der gleichen Röhre den umgekehrten Versuch an. Ich füllte die Röhre mit concentrirter Baumwollenlösung, das äussere Gefäss mit Wasser, jedoch, dass auch diesmal der Flüssigkeitsstand in der Röhre höher (1 Centimeter) war als im äussern Gefäss. Nach 24 Stunden war die äussere Flüssigkeit deutlich blau gefärbt und die Flüssigkeit in der Röhre gestiegen (um 1 Centim.). Sie stieg in den folgenden 10 Stunden noch um weitere 3 Millim. In beiden Fällen fand mithin diosmotischer Austausch statt. Dies beweist aber unwiderleglich, dass die Baumwolle in Cuoxam. löslich ist\*).

Das Lösungsvermögen des Cuoxam. für Baumwolle ist indessen begrenzt. Behandelt man einen Ueberschuss von Baumwolle einige Minuten lang mit Cuoxam., so verliert dieses nicht nur die Fähigkeit, mehr Baumwolle zu lösen; frisch hinzugesetzte Baumwolle quillt nicht einmal mehr darin auf.

---

Die weitere Untersuchung lehrt nun, dass in manchem der Fälle, wo die Anwendung von Cuoxam. ohne oder nur von geringem Erfolge ist, Blaufärbung, Quellung und selbst Lösung eintritt, wenn zuerst äussere Hindernisse, welche der Einwirkung des Reagens im Wege stehen, entfernt werden. Ich habe mich bis jetzt mit Untersuchung einiger weniger Fälle begnügt, aber bei der Wahl derselben auf möglichste Verschiedenheit geachtet. Ich fand, dass jene Hindernisse in zwei Categorien zerfallen.

1) Oft wird die Einwirkung ganz verhindert oder mindestens verzögert durch ein dünnes Häutchen, welches die Zelle umgiebt und für Cuoxam. entweder undurchdringlich ist oder sich darin wenigstens nicht löst. Die porös verholzten Zellen aus dem Marke von *Goya carnos*, ebenso die Bastfasern von *China rubra*, ohne Weiteres mit Cuoxam. in Berührung gebracht, erleiden keine Spur

---

\*) Der Apparat wurde während der Versuche unter eine Glasglocke gestellt, theils um die Verdunstung des Ammoniaks zu mindern, theils um die Kohlensäure der Luft abzuhalten.

einer Veränderung. Zerdrückt man aber dieselben vor dem Versuch, so werden sie durch das Reagens durchweg blau gefärbt.

Eigenthümlich verhalten sich die Baumwollenfasern und die Bastzellen des Hanfes.

Schon Herr Prof. Schweizer beobachtete durch das Mikroskop, dass die Baumwollenfäden in Cuoxam. von Stelle zu Stelle blasig anschwellen. Bald berühren sich je zwei Blasen und sind durch glänzende, das Licht stark brechende Ringe verbunden, bald stehen sie mehr oder weniger von einander ab. Zwischen ihnen bemerkt man alsdann kürzere oder längere cylindrische, das Licht ebenfalls stark brechende Balken. Die Entwicklungsgeschichte dieser Blasen und Balken ist nach meinen Untersuchungen folgende. Die Baumwolle stellt ursprünglich lange, in Folge des Austrocknens bandförmige, nicht selten spiralg gedrehte (Fig. 3) oder spiralg gewundene (Fig. 2) Zellen dar. Diese Bänder rollen sich beim ersten Zusammentreffen mit Cuoxam. ab, quellen hernach auf, so dass sie gleichmässig cylindrisch erscheinen. An einzelnen Stellen dauert das Aufquellen fort; diese erweitern sich blasenförmig (Fig. 4). Die Baumwollenfaser windet sich dabei und wird beträchtlich kürzer. In der Regel tritt dann ein Stadium ein, auf welchem quer über die Blase und um dieselbe herumlaufend eine zarte Linie erscheint. (Vergl. Fig. 5). Dieselbe verdoppelt sich sogleich (Fig. 6 a). Beide Linien rücken aus einander, gegen die Pole vorwärts (Fig. 6 b.  $\alpha$ ,  $\alpha$ ). Man überzeugt sich leicht, dass jene zarte, sich schnell verdoppelnde Linie durch das ringförmige Zerreißen der äussersten Zellschicht, der Cuticula der Baumwollfaser erzeugt wird. Haben die Blasen die Cuticula abgestreift, so vergrössern sie sich noch immer fort, theils durch Aufquellen, theils dadurch, dass die noch wenig aufgequollenen secundären Schichten der cylindrischen Zwischenstücke beiderseits heraustreten aus der Cuticula und mit den Blasen verschmelzen. Dabei werden aber die Zwischenstücke kürzer; die Blasen berühren sich zuletzt vollständig. Die glänzenden Ringe zwischen denselben (Fig. 1. r, r) bestehen aus kurzen röhrenförmigen

Stücken der Cuticula, welche in der Richtung der Achse des Baumwollfadens zusammengedrückt sind. — (1, 1, 1, Fig. 1, Zellen lumen). Haben sich die Blasen vollständig gelöst, so gelingt es nicht selten, durch Schieben des Deckgläschens jene Ringe wieder röhrenförmig ausziehen. Die Cuticula zeigt dann noch zahlreiche ringförmige Falten (Fig. 7). Bisweilen zerreißt die Cuticula *spiralförmig* (Fig. 1, a). Nicht selten bleiben die röhrenförmigen Stücke der Cuticula zweier successiver Zwischenstücke durch unregelmässige Fetzen, oder wenn diese schmal genug sind oder auf der Kante stehen, durch Fasern verbunden (Fig. 7). Es ist möglich, dass die Cuticula bis auf einen gewissen Grad ebenfalls aufquillt; wahrscheinlicher wird sie nur durch die stark aufquellenden secundären Schichten blasig aufgetrieben. Dafür spricht ihr endliches Zerreißen. Ich habe die Ueberreste der Cuticula stundenlang der Einwirkung des Cuoxam. ausgesetzt und die Flüssigkeit von Zeit zu Zeit erneuert\*), ohne eine Abnahme der Substanz zu beobachten. Dass sich die Cuticula nach dem Zerreißen wieder auf ihrem frühern Durchmesser contrahirt, zeigt: wie gross ihre Elastizität ist\*\*).

\*) Dadurch, dass ich auf die eine Seite des Deckgläschens Löschpapier, auf die andere einen Tropfen Cuoxam. brachte.

\*\*) Aeusserlich genau wie das Cuoxam. wirkt Schwefelsäure von einem gewissen Concentrationsgrad auf die Baumwolle. Ob dabei zugleich Jod angewendet werde oder nicht, hat natürlich nichts zu sagen. In Schwefelsäure gelegte Baumwollfäden winden und verkürzen sich, quellen stellenweise blasenförmig auf, während die Cuticula zersprengt und abgestreift wird und jene ring- und spiralförmigen Einschnürungen bildet, die schon Schacht gesehen und abgebildet (Lehrbuch, Taf. V, 1), aber ihrer Bedeutung nach nicht erkannt hat. Man sollte auch bei mikrochemischen Untersuchungen *Entwickelungsgeschichte* studiren. — Instructiv ist folgender Versuch: Man bringe auf den Objectträger mehrere Tropfen *concentrirtes* Cuoxam., lege in die Flüssigkeit etwas Baumwolle, darüber ein Deckgläschen, wiege das letztere auf der sich bildenden Gallerte hin und her, erneuere nöthigen Falles die Flüssigkeit, bis sich die secundären Schichten vollständig gelöst haben und nur noch die Cuticula in Fetzen, wie in Fig. 7 zeigt, übrig geblieben ist. Man versetzt dann die Masse

Aehnlich wie die Baumwolle verhält sich die Bastzelle des Hanfes. \*) Auch hier widersteht die äusserste Partie der Zelle der Einwirkung des Cuoxam. und es treten in Folge dessen ganz dieselben Erscheinungen auf, wie bei der Baumwolle, nur nicht so regelmässig. Entzwei gebrochene Hanffasern quellen an den Enden keulenförmig auf. Dabei wird die äusserste unlösliche Zellschicht, vielleicht eine Hülle aus Intercellularsubstanz\*\*), abgestreift, während die innern Schichten heraustreten, sich am Ende ausbreiten und als in einander geschachtelte Trichter präsentiren, wie die Scheiden von Arthrosiphon.

Auch die Leinfaser\*\*\*) wird ungleichmässig angegriffen, schwillt stellenweise knotig an und verkürzt sich dabei. Später gleichen sich jene Differenzen aus. Eine der Einwirkung trotzende äussere Hülle konnte ich nicht nachweisen.

Die Baumwolle, der Hanf und die Leinfaser erscheinen vor der Auflösung intensiver gefärbt als das Reagens.

2) Ich hoffte Zellmembranen, welchen fremde Stoffe eingelagert sind, mittelst Cuoxam. die Cellulose entziehen zu können, und auf diese Weise über die Anordnung der Infiltrationssubstanzen Aufschluss zu erhalten. Allein derartige Membranen\*\*\*\*) erleiden in Berührung mit Cuoxam. keine Spur einer Veränderung. Die Zellstoffkeulen von

---

mit Schwefelsäure, um die gelöste Cellulose auszufällen, wasche den Niederschlag auf dem Objectträger mit reinem Wasser aus, füge darauf ganz wenig Jodtinktur und endlich wieder Schwefelsäure hinzu. Alsdann färbt sich der Niederschlag von Cellulose prächtig blau, die Cuticula auf's Deutlichste gelb. — Der Primordialschlauch löst sich ebenfalls im Cuoxam., kann daher später nicht mehr wahrgenommen werden.

\*) Ich benutzte ein Herbarium-Exemplar.

\*\*) Das Reagens kann nicht wie Salpetersäure etc. als Macerationsmittel zur Isolirung der Zellen eines Gewebes angewendet werden; denn die Intercellularsubstanz wird von Cuoxam. nicht angegriffen. Bei anhaltendem Kochen wird das Cuoxam. natürlich zersetzt.

\*\*\*) Wurde ebenfalls von einem Herbarium-Exemplar genommen.

\*\*\*\*) Membran von Diatomaceen, Stiel und traubiger Körper der Zellstoffkeulen von *Ficus elastica* etc.

*Ficus elastica* mussten zuerst durch Salzsäure vom kohlen-sauren Kalk befreit werden, bevor sie sich auch nur blau färbten. In manchen Fällen ist sogar anhaltendes Kochen in Salpetersäure und chlorsaurem Kali nothwendig, damit Cuoxam einwirke. Kurz, die Reinheit der Cellulose bedingt ebenfalls ihr Verhalten zu Cuoxam.\*)

Durch Kochen mit Salpetersäure und chlorsaurem Kali werden in Cuoxam. löslich: die porös verdickten Zellen aus dem Marke von *Hoya carnosa*, die Spiralfasern aus *Mamillaria quadrispina*, die Bastzellen von *China rubra*, das Holz von *Pinus*, *Quercus*, *Taxus*. Unlöslich erwiesen sich dagegen, selbst nach heftigem Kochen in genanntem Macerationsmittel: *Kork* und einige einzellige Pflanzen, z. B. *Closterium angustatum* und *juncidum*. Hier trat nicht einmal Bläuung ein.

Die Erscheinungen in den einzelnen Fällen sind folgende:

Die porös verdickten Birnenzellen, welche vor der Behandlung mit chlorsaures Kali haltiger Salpetersäure durch Cuoxam. keine Veränderung erleiden, werden nach der Maceration vollständig gelöst und zumal bei möglicher Beschleunigung der Einwirkung des Reagens ganz wie ein Stück Zucker in Wasser. Die Zellen werden continuirlich kleiner. In verdünnterem Cuoxam. dagegen quellen sie vor dem Verschwinden auf. Die Lösung beginnt aussen und schreitet nach innen fort. Bisweilen geht die Auflösung an irgend einer Stelle besonders rasch vor sich, die Zelle rückt dann von dieser Seite weg in der Flüssigkeit vorwärts. (Reactionswirkung).

Die porös verdickten Zellen aus dem Marke von *Hoya carnosa* nehmen beim Erhitzen mit Salpetersäure und chlorsaurem Kali eine gelblich-braune Farbe an, welche die Bläuung der Membran durch Cuoxam. nicht rein

---

\*) Die Schiessbaumwolle löst sich nach Hrn. Prof. Schweizer's neuesten, noch nicht publicirten Untersuchungen *nicht* in Cuoxam. Ich kann dies bestätigen. Selbst unter dem Mikroskop tritt nicht die geringste Veränderung an der Schiessfaser ein auf Zusatz von Cuoxam.

erscheinen lässt. Die Lösung erfolgt selbst nach anhaltender Maceration und bei Anwendung des concentrirtesten Cuoxam. schwieriger als bei den Zellen der Birnen. Im Uebrigen stellt sich kein Unterschied heraus.

Die Spiralfasern von *Mamillaria quadrispina* quellen nach der Maceration merklich auf in Cuoxam. Die Windungen werden *höher* und *weiter*, zu gleicher Zeit *abgewunden*, aber nicht ganz wie bei *Collomia*, sondern vom einen Ende her fortschreitend, wie man einen auf einen Stab gewundenen Faden abwickelt.

Die Bastzellen von *China rubra* quellen nach der Maceration stets auf in Cuoxam. und lösen sich zuletzt vollständig. Die Einwirkung beginnt an der Oberfläche. Eine einzelne Faser kann dabei um ein Dritttheil dicker werden. Eine Verlängerung findet entschieden nicht statt, dagegen bisweilen eine Verkürzung, die wie mir schien, selbstständig, nicht blosse Folge der hauptsächlich von beiden Enden fortschreitenden Lösung ist. Die aufgequollene Faser erscheint deutlich blau gefärbt. In gleicher Zeit zeigen sich mehr oder weniger deutlich rings um die Zelle gehende, spiralförmige Streifen. Die Richtung derselben ist vorherrschend Rechtsdrehung, selten Linksdrehung. In verschiedenen Entfernungen von der Zelloberfläche bleibt die Richtung der Streifen meistens dieselbe. Einige Male bemerkte ich deutlich entgegengesetzte Spiralen in verschiedenen Schichten. Die schraubenförmigen Streifen können in der Regel durch mässigen *Druck* auf das Deckgläschen deutlicher gemacht werden. Bisweilen gelang es mir durch blossen Druck schon an nicht macerirten Chinabastzellen die Streifung nachzuweisen.

Aehnliche spiralige Streifen bemerkte ich auch bei der Baumwolle und Leinfaser. Sie waren dort meistens links, hier rechts gewunden.

Tannenholz wird nach der Maceration von Cuoxam. kaum blau gefärbt, aber vollständig und leicht gelöst.

Eichenholz löst sich nach der Maceration ebenfalls leicht in Cuoxam. Die Prosenchymzellen verkürzen sich beträchtlich während der Auflösung und unabhängig von dieser. Sie lassen dabei links gewundene, spiralförmige

Streifen wahrnehmen und winden sich in rechtsläufiger, den Streifen also entgegengesetzter Richtung.

Das Holz von *Taxus baccata* quillt nach dem Erhitzen in Salpetersäure etc. in Cuoxam. ein wenig auf, färbt sich bläulich und wird vollständig gelöst. Selten schienen mir die porösen Verdickungsschichten links gewundene Streifen zu zeigen. Die Poren stehen auf links gewundenen Spiralen. Ich führe diese Thatsachen einstweilen bloß an, behalte mir aber vor, ein anderes Mal darauf zurückzukommen.

## II. Verhalten der Stärke zu Kupferoxydammoniak.

Die Stärke ist nach Herrn Prof. Schweizer's Angabe in Cuoxam. unlöslich, bildet aber bei dem Erhitzen mit dem Reagens einen schönen blauen Kleister, während die Flüssigkeit beinahe entfärbt wird.

Die mikroskopische Untersuchung zeigte mir, dass die Stärke, schon in der Kälte mit Cuoxam. zusammengebracht, stark aufquillt. Der Durchmesser von Kartoffelstärkekörnern vergrößerte sich auf das  $2\frac{1}{2}$  bis 3fache. Die Einwirkung beginnt stets Aussen und schreitet nach Innen vor. Ich habe dies bei den verschiedensten Stärkearten bestätigt gefunden. Die aufgequollenen Stärkekörner erscheinen stets intensiver blau gefärbt, als die umgebende Flüssigkeit\*). Sie bleiben lose neben einander liegen in *verdünnterem* Cuoxam., bilden dagegen eine cohärente Masse (Kleister\*\*) bei Anwendung einer concentrirten

\*) Alle von mir untersuchten Stärkearten färben sich ungefähr gleich stark durch Cuoxam., aber lange nicht so intensiv wie in einigen Fällen die Cellulose. — Die Stärke würde sich gut eignen zur Entscheidung der p. 2, Anm. 2 angeregten Frage. Weder schwefelsaures, noch unterschwefelsaures Kupferoxydammoniak färben Stärkemehl blau. Es ist dies wichtig, weil das Kupferoxydammoniak von Herrn Prof. Schweizer stets entweder dieses oder jenes Salz enthält, je nachdem zur Darstellung des Reagens Kupfervitriol oder unterschwefelsaures Kupferoxyd angewendet wurde.

\*\*) In demselben werden bei längerem Stehen zahlreiche dunkelblaue Kryställchen ausgeschieden, welche je nach der Darstellungsweise des Reagens entweder schwefelsaures oder unterschwefelsaures Kupferoxydammoniak sind.



Flüssigkeit. Begießt man den Kleister mit einem Ueber-  
schuss von Cuoxam., schüttelt die Masse gut durch  
einander, lässt sie in einem wohl verschlossenen Gefäß  
eine Zeit lang ruhig stehen und giesst die Flüssigkeit, so  
weit sie wieder klar geworden ist, ab, so fällt Salzsäure  
keine Spur von Stärke. Das Amylum quillt also in  
Cuoxam. bloß auf. Wie das Lösungsvermögen für Cellu-  
lose, so ist indessen auch das Vermögen des Cuoxam.,  
Stärke aufquellen zu machen, begrenzt. Wird Cuoxam. mit  
einer gewissen Menge Stärke zusammengebracht, so quillt  
diese zwar auf, aber jeder weitere Zusatz von Stärke  
bleibt unverändert\*).

Die Quellungserscheinungen zeigen nun bei verschie-  
denen Stärkearten eigenthümliche Modificationen:

#### A. Einfache Stärkekörner.

1) Die Kartoffelstärkekörner besitzen bekanntlich ein  
excentrisches Centrum (Kern) und geschlossene Schichten.  
Sie quellen in Cuoxam., wie bereits angegeben, auf das  
2 $\frac{1}{2}$  bis 3 fache der Länge auf. Die Einwirkung be-  
ginnt Aussen; allein merkwürdiger Weise nicht auf der  
ganzen Oberfläche zu gleicher Zeit, sondern nur an dem  
dem Centrum ferneren Ende, das ich Aphelium nennen  
will. Hier erheben sich eine oder mehrere Warzen dicht  
neben einander und treten immer weiter heraus (Fig. 9,  
a, b). Dann stülpt sich auch das entgegengesetzte Ende,  
das Perihelium aus (Fig. 9, c). Die Quellung schreitet von  
beiden Enden gegen die Mitte zu vorwärts, ergreift end-  
lich auch die Seitenflächen des Kornes (Fig. 9, d). Im  
Centrum, welches noch längere Zeit von nicht aufgequolle-  
ner, daher scharf contourirter Stärkesubstanz umgeben ist,  
treten bisweilen einzelne Risse auf (Fig. 9, d). Das Cuoxam.  
frisst immer tiefer hinein. Die schwarzrandige Mitte des  
Kornes verkleinert sich und verschwindet zuletzt gänzlich.  
Nicht selten theilt sie sich vor dem Verschwinden (d. h.  
Aufquellen) in 2 bis 3 Partien, die aber ebenfalls bald  
durch Quellung unsichtbar werden. Völlig aufgequollene

\*) Ich nahm zu diesem Versuch absichtlich zwei verschiedene  
Stärkearten: Kartoffelstärke und Stärke aus dem Rhizom von *Canna*.

Körner sind unregelmässig gefaltet, zeigen keine deutliche Höhlung im Innern und selten Schichten. Bis zur Bildung von Dextrin geröstete Kartoffelstärke verhält sich zu Cuoxam. wie zu Wasser \*).

2) Die Stärkekörner aus dem schuppigen Rhizom von *Lathraea squamaria*, die sich von denjenigen der Kartoffel hauptsächlich durch das Vorhandensein einiger offenen Schichten im Aphelium unterscheiden, verhalten sich zu Cuoxam. fast ganz wie Kartoffelstärke. Die Einwirkung beginnt in der Regel im Aphelium, darauf stülpt sich auch das Perihelium aus. Seltener fängt die Quellung im Perihel an.

3) Die offenschichtigen, etwas abgeplatteten Stärkekörner aus dem Rhizom von *Canna* mit sehr excentrischem Centrum zeigen in der Hauptsache dasselbe Verhalten wie die Stärke der Kartoffel. Nur quellen die Schichten des Apheliums in ihrer ganzen Breite auf (Fig. 10, a, b), während sich bei den Kartoffelstärkekörnern daselbst häufig nur ein zapfenartiger Vorsprung bildet. Etwas unregelmässig quillt das Perihel auf (Fig. 10, c, d).

4) Die plattgedrückten, von der einen Seite knochenförmigen Stärkekörner aus dem Milchsaft von *Euphorbia splendens* werden zuerst und gleichzeitig an den beiden Enden angegriffen. Sie quellen hier auf und zwar dringt die Einwirkung vom Rande gegen die Mitte der Körner vor. Die häufig gelappten Enden der Körner können das Maximum der Ausdehnung schon erreicht haben, wenn die Einwirkung den Verbindungsbalken ergreift. Sie schreitet auch hier von den beiden Enden gegen die Mitte vorwärts, aber so rasch, dass die gelappten Enden oft momentan aus einander rücken. Ich sah solche Körner aufs Doppelte der Länge anwachsen (Fig. 11, a, b, c).

5) Die linsenförmigen Stärkekörner von *Secale cereale* mit centralern Centrum quellen zuerst am Rande, und zwar rings herum auf. Der Rand wird dabei etwas wellig

\*) Ich verweise auf das unter der Presse befindliche 2. Heft der physiolog. Untersuchungen v. C. Nägeli und C. Cramer (über die Stärke). Gummi wird von Cuoxam. aufgelöst.

verbogen (Fig. 12). Hat die Einwirkung auch die innersten Schichten ergriffen, so ist von dem krausen Ansehen der Peripherie wenig mehr zu bemerken. Eine scharf begrenzte Höhlung im Innern fehlt den aufgequollenen, etwas faltigen Körnern. Die Ausdehnung scheint in radialer und tangentialer Richtung vor sich zu gehen. Der Durchmesser eines Kornes vergrößert sich auf das 2 bis  $2\frac{1}{2}$  fache.

### B. Zusammengesetzte Stärkekörner.

1) Stärkekörner der *Radices hermodactyli* (*Colchicum variegatum*). Die Einwirkung beginnt hier am *Rand der Berührungsfächen* der Theilkörner (auch an Bruchkörnern), Fig. 13, a, b, c, und schreitet von hier vorwärts. Die Körner quellen entschieden nur in *tangentialer* Richtung auf (vergl. Fig. 13, b, d) und zwar die Berührungsfächen am stärksten. Die letztern stülpen sich daher ein, und zwischen je 2 aufgequollenen Theilkörnern erscheint ein linsenförmiger Hohlraum (Fig. 13, d, e).

Eben so verhalten sich die nicht sehr zusammengesetzten Stärkekörner des Hafers. Bei complicirtern Stärkekörnern dieser Pflanze ist die Sache undeutlich.

2) Die sehr zusammengesetzten Stärkekörner von *Tetragonia expansa*\*) quellen etwa aufs Doppelte der Länge auf. Die Theilkörner erschienen nach dem Aufquellen polyëdrisch, mit einer Höhlung im Innern.

### III. Verhalten des Kupferoxydammoniaks zu Inulin.

Das Inulin wird vom Cuoxam. mit Leichtigkeit *aufgelöst*. Wenigstens verschwinden die Körner unter dem Mikroskop in kurzer Zeit vollständig beim Zusammentreffen mit dem Reagens. Sie quellen dabei *nicht* auf, sondern werden unmittelbar gelöst. Die Lösung beginnt indessen nicht an der Oberfläche, sondern im *Centrum*. Die Körner werden ausgehöhlt. Vor dem völligen Verschwinden zerfallen die äussersten Schichten häufig in einzelne Stücke,

\*\*) S. pflanzenphysiol. Untersuchungen von Nägeli u. Cramer. Heft II.

was bei der Kleinheit der Inulinkörner bisweilen zu der irrigen Ansicht führen könnte, als quellen dieselben auf.

#### IV. Verhalten des Kupferoxydammoniaks zum Zellkern und Primordialschlauch.

Die Zellen der Schneebeere (*Symphoricarpus racemosus*) enthalten einen wandständigen Kern mit 1 bis 2 Kernkörperchen. Von dem Kerne gehen nach verschiedenen Richtungen scheinbar homogene oder einkörnige Schleimstränge aus, in welchen da und dort, aber selten ein kleines Schleimbläschen eingebettet ist. Die erste Einwirkung des Cuoxam. besteht darin, dass sämtliche Kernkörperchen wie auf einen Zauberschlag verschwinden. Es dauert darauf noch merklich lange, bis das Cuoxam. in grösserer Menge in die Zellen eingedrungen ist und deren Inhalt bläulich erscheinen lässt. Der Kern vergrössert sich dabei nur wenig; dagegen treten in den Protoplasmafäden einzelne Schleimbläschen deutlicher hervor. Bald fängt der Kern an sich zu bewegen. Dies geschieht in Folge des Entzweireissens einzelner Schleimstränge. Jetzt erst quillt der Kern rascher auf, aufs Doppelte seines Durchmessers. Einzelne Schleimbläschen verschmelzen mit ihm; er erreicht den dreifachen Durchmesser, platzt darauf und verschwindet endlich vollständig.

Auch der Primordialschlauch scheint stets gelöst zu werden.

#### Erklärung der Abbildungen auf Tafel I.

##### Vergrösserung 250.

- Fig. 1. Baumwolle in Cuoxam. aufgequollen, 1, 1, 1, Zellulumen.  
 „ 2. Unveränderte Baumwolle, spiralförmig gewunden.  
 „ 3. Ebenfalls, aber spiralförmig gedreht.  
 „ 4—6. Baumwolle auf verschiedenen Stadien der Einwirkung des Cuoxam.  
 „ 7. Die unlösliche, abgestreifte Cuticula der Baumwolle.

- Fig. 8 a. Stück einer in Wasser liegenden Spiralfaser aus *Mamillaria quadrispina*.  
„ b. Ein ähnliches Stück nach vollendeter Einwirkung des Cuoxam.  
„ 9 a—d. Kartoffelstärkekörner.  
„ 10 a—d. Stärke aus dem Rhizom einer *Canna*.  
„ 11 a—c. Stärke aus dem Milchsaft von *Euphorbia splendens*.  
„ 12. Ein Stärkekorn aus dem Samen von *Secale cereale*.  
„ 13. Stärkekörner aus der Knollenzwiebel von *Colchicum variegatum* (*Radix hermodactyli*).

## II.

### Ueber den Einfluss des galvanischen Stromes auf Eiweisslösungen und Eiweissdiffusion.

Von

Prof. v. Wittich in Königsberg.

Die nachstehende Mittheilung beabsichtigt nicht etwa absolut Neues zu bieten, sie soll nur eine Reihe von Beobachtungen, die bereits vor 20 Jahren Golding-Birch machte, die seitdem aber ganz vergessen wurden, wieder ins Gedächtniss rufen, sie in ihren wesentlichen Punkten bestätigen und erweitern. Sie betreffen das Verhalten des galvanischen Stromes gegen Eiweisslösungen und versprechen, wie ich glaube, nicht allein für unsre Kenntnis der Natur des Albumins, sondern auch für manche Vorgänge im Thierkörper eine reiche Ausbeute.

Der erste, der Angaben über das Verhalten des galvanischen Stromes gegen Eiweiss machte, ist W. Brand (Schriften der *royal society* 1809. *Gilbert's Annals*. Bd. LXIV. pg. 348). Seine Angabe, dass dasselbe an negativen Pole, unter Umständen aber auch am positiven coagulire, wurden von Gmelin nicht bestätigt, der obwoh

er mit sehr viel geringerer Electricität experimentirte, das Eiweiss stets am positiven Pole ausscheiden sah. Brande's Angaben widersprechen sich selbst gerade in der Hauptsache so entschieden, dass es diesem Umstande wohl zuzuschreiben ist, dass die ganze Frage ziemlich lange unbeachtet blieb. Die Widersprüche in seinen Angaben mögen aber wohl grade darin ihren Grund finden, dass er mit complicirteren Flüssigkeiten und vor Allem mit zu starken Strömen experimentirte. Er bediente sich starker Trog-Apparate von 60 bis 300 viereckigen Doppelplatten (Zink, Kupfer).

Sehr viel genauer und zuverlässiger sind die von Golding-Bird angestellten und in diesem Journal (Jahrg. 1837. Bd. X. pag. 308 ff.) im Auszuge mitgetheilten Versuche. Dieselben wurden mit verhältnissmässig schwachen elektrischen Strömen und mit verschiedenen Eiweisslösungen angestellt, und gaben so übereinstimmende Resultate, dass sie eigentlich die ganze Frage nach dem Verhalten des Albumin's gegen den elektrischen Strom erledigten. In allen Fällen, in denen er sich alkalischer Eiweisslösungen bediente gerann letzteres am positiven Pol; bei Benutzung saurer Lösungen am negativen Pole. Er experimentirte theils mit gemischten Lösungen (Eierweiss, Serum), und sah dann auch stets gleichzeitige Zerlegung der Chlorverbindungen; theils mit möglichst reinen Lösungen eines Alkali-Albuminats oder eines Acid-Albumins, und lässt bei jenen gemischten Lösungen wohl das freiwerdende Chlor eine Rolle spielen, kommt aber doch darauf hinaus, dass es wesentlich die Trennung des Albumins von dem ihm chemisch gebundenen Alkali oder der Säure sei, die, durch den elektrischen Strom bewirkt, dasselbe am positiven oder negativen Polen auftreten lässt. Wir erkennen somit nach Golding-Bird in dem Albumin einen jener Körper, die bald als Säure bald als Base fungiren, und werden den schon von Davy gemachten Ausspruch, dass die Löslichkeit des Albumins auf einer Verbindung desselben mit einem Alkali beruhe, dahin erweitern, dass es auch mit Säuren in Wasser lösliche Verbindungen bilde. (Davy vgl. Gilbert Ann. LXIV. pag. 355).

Es ist bisher so wenig auf diese Angaben Bird's gerücksichtigt, dass es wohl verzeihlich wird, wenn auch ich sie erst kennen lernte, als mich eigne Versuche zu gleichen Resultaten geführt hatten.

Nach einer mündlichen Mittheilung, die mir Herr Prof. v. Willebrand aus Helsingfors machte, hat derselbe in den vierziger Jahren ähnliche Versuche über das Verhalten des galvanischen Stromes gegen Eiweisslösungen gemacht und in Oppenheim's Zeitschrift veröffentlicht. Leider sind mir die betreffenden Nummern der letzteren hierorts nicht zu Gesichte gekommen, und in die chemischen Handbücher sind seine Versuche eben so wenig übergegangen, als die Golding-Bird's, im Wesentlichen scheinen sie aber die letzteren nur zu bestätigen, soviel ich der mündlichen Mittheilung entnehme.

Dargestellt wurde das zu den nachstehenden Versuchen benutzte Albumin in folgender Art. Das Weisse von 15 Hühnereiern wurde mit dem gleichen Volum destillirten Wassers angerührt, in demselben gehörig vertheilt, und um die dadurch sich bildenden Niederschläge wieder zu lösen etwas kohlen-saures Natron zugesetzt, bis das Ganze eine ziemlich gleichmässige Lösung bildet. Aus letzterer wurde das Albumin durch allmähliches Zugiessen von Salzsäure ausgefällt, abfiltrirt und der Rückstand auf dem Filtrum so lange mit verdünnter Säure ausgewaschen, bis die abfliessende Flüssigkeit vollkommen klar ist, und nach mehrstündigem Stehen sich in ihr kein Niederschlag findet. Das auf dem Filtrum bleibende Acid-Albumin wird hierauf in destillirtem Wasser vertheilt und bis 40° R. erwärmt, es bildet so eine schleimige mässig milchige Flüssigkeit, aus der das Albumin aber nicht mehr abfiltrirt werden kann. Aus derselben wird nun durch vorsichtiges Absättigen der Säure mit kohlen-saurem Ammoniak das Albumin niedergeschlagen; schon bei geringem Ueberschuss des Ammoniaks löst sich der Niederschlag, das Zufügen desselben erfordert daher die äusserste Vorsicht. Aus diesem Umstande ergab sich nun folgende Frage: Worin besteht der Unterschied in dem Verhalten beider hier in Anwendung kommender Salze gegen Albumin?

Das sich bildende salzsaure Ammoniak lässt das Albumin ungelöst, während das kohlen-saure Salz letzteres wieder löst.

Zur Reindarstellung wurde weiter das durch vorsichtige Neutralisation ausgeschiedene Albumin sorgfältig mit destillirtem Wasser ausgewaschen (indem es nun vollständig unlöslich ist), bis Lösung von *Argentum nitricum* keine Trübung mehr in dem Waschwasser zeigt. Der Filtrumbückstand wird lufttrocken mit Alkohol und Aether ausgezogen, um etwaige Fette zu entfernen. Das so gewonnene trockene Albumin zeigt folgende Eigenschaften:

1) Es ist vollkommen unlöslich in salzfreiem Wasser, Alkohol und Aether;

2) Es verbrennt sehr schwer, und bildet zuletzt im Platintiegel eine glasige sehr schwer verbrennende Kohle, die noch nicht zu übersehende Mengen in Wasser unlöslicher durch Salzsäure aber ausziehender Salze enthält (phosphorsaure Salze), die also auch das sorgsamste Auswaschen nicht von dem Albumin zu trennen vermag. Das Mittel aus 3 Gewichtsbestimmungen derselben gab mir auf 100 Theile lufttrockenen Albumins 4,4<sup>o</sup>/<sub>o</sub> Asche.

3) Mit freiem Alkali bildet es in Wasser lösliches Alkali-Albuminat, und zwar liess sich aus einer Versuchsreihe feststellen, dass auf 1 Theil Natron 4 Theile Albumin kamen, dass daher ein ganz bestimmtes Verhältniss zwischen beiden besteht.

4) Es zeigt sich ferner vollkommen unlöslich in Lösungen solcher Salze deren Säure stärker als die  $\text{CO}_2$  ist. Versucht wurden *Kali nitricum.*, *Kali sulphuric.*, *Natron sulph. Chlornatr.*, *Ammon. muriat.*, *Magnes. sulph.*

5) Eine Ausnahme davon machen die basischen phosphorsauren Natronsalze; sowie kohlen-saures Natron und Kali; neutrales harnsaures Natron und Kali lösen bestimmte Mengen Albumin und zwar ziemlich, jedoch nicht genau proportional der Concentration.

6) Es bleibt dagegen ungelöst in zweifach kohlen-sauren Natron\*) und neutralem phosphorsauren Natron.

\*) Golding-Bird: (d. Journ. Jahrg. 1836 Bd. IX.) hat in ähnlicher Weise die auflösende Wirkung kohlen-saurer Salze auf durch



7) Es verbindet sich ferner mit anorganischen Säuren zu Acid-Albumin und ist als solches gleichfalls in Wasser löslich. Durch Neutralisation der Säure wird es ebenso leicht aber wieder ausgefällt, wie aus dem Alkali-Albuminat durch Zusetzen einer Säure. Selbst das Durchleiten von  $\text{CO}_2$  ist hinreichend um letzteres zu bewirken.

8) Leitet man dagegen  $\text{CO}_2$  durch Wasser, in dem unlösliches Albumin suspendirt ist, so lösen sich geringe Mengen als Acid-Albumin, und werden ebenfalls durch Ammoniak-Zusatz wieder niedergeschlagen. Das durch  $\text{CO}_2$  in dem Alkali-Albuminat sich ausscheidende Albumin wird gleichfalls durch ein längeres Durchleiten des Gases wieder gelöst (— als Acid-Albumin).

9) Leitet man endlich einen galvanischen Strom nach einander durch eine Lösung von Alkali-Albuminat und Acid-Albumin, so scheidet sich das unlösliche Albumin im ersten Falle am  $+$  Pole, im zweiten am  $-$  Pole ab; während im ersteren das Alkali, im zweiten die Säure an dem von Eiweiss freien Pol erscheint. Ich bediente mich in meinen Versuchen anfangs einer kleinen Daniell'schen Batterie von 3, höchstens 4 Elementenpaaren (3 Zoll im Quadrat) später einer kleinen Bunsen'schen von 2 (2 zölligen) Paaren; als Elektroden dienten zwei dünne Platinplättchen, auf deren breiter Oberfläche sich das Albumin besonders in dem Alkali-Albuminat in Form eines Häut-

Alkohol präcipitirtes Eiweiss geprüft und stimmt mit meinen Angaben bis auf das Verhalten des doppelt-kohlensauren Natrons, das nach seinen Versuchen das Albumin sehr viel besser löst als das einfache Salz. Ohne mir den Grund dieser Differenz deuten zu können, muss ich bei meiner obigen Angabe bleiben. Auch über die lösliche Verbindung des Albumins mit  $\text{CO}_2$  macht Golding-Bird dieselben Angaben. Als Zahlen-Belege für obige Angabe diene nachstehendes:

20 C. C. der verschiedenen Lösungen wurden mit je 0,1 Grm. Eiweiss 24 Stunden lang aufgestellt; nach dieser Zeit fand sich in einer Lös. v.	0,5167	p. C. bas. phosphors. Natron	0,0765	p. C. Albumin.
" " " "	3,356	" " "	0,268	" "
" " " "	0,837	" kohlens. Kali	0,186	" "
" " " "	4,33	" " "	0,235	" "
" " " "	14,2	" " "	0,402	" "

chens niederschlug. Um die Entfernung der Elektroden möglichst genau und constant zu machen, wurden dieselben mit ihren Dräthen in diametraler Stellung an einer Glasröhre befestigt, deren Durchmesser ungefähr 10 Millimeter betrug. Die zu prüfende Flüssigkeit wurde in ein hinreichend weites Reagensglas gefüllt, und die nun mit einer Kette verbundenen Elektroden in sie getaucht. Um jene von einander zu entfernen oder sie nähern zu können, ragten sie mit ihrem freien Rande einige Millimeter über die Glasröhre hervor. Wurde der Versuch in dieser Weise mit einer 0,25 p. C. Alkali-Albuminat haltigen Flüssigkeit angestellt, so war bei einer Entfernung der Elektroden von 5 Millim. nach Verlauf einer Minute bereits die positive Elektrode mit einem zarten Eiweisshäutchen bedeckt. Ersehen wir hieraus schon die grosse Empfindlichkeit des Alkali-Albuminats gegen den galvanischen Strom, so muss ich die Angabe Golding-Bird's doch bestätigen, dass die Ausscheidung des Albumins aus seiner sauren Verbindung sehr viel langsamer, und nie in Form eines continuirlichen Häutchens, sondern als eine diffuse Trübung in der Nähe der Elektrode erfolgt.

Der so gewonnene Eiweissniederschlag ist übrigens in destillirtem Wasser absolut unlöslich, löst sich aber bei Zusatz eines Alkalis. Eingeäschert hinterlässt er immer noch einen wenn auch nur sehr geringen Rückstand, der sich in Wasser nicht, wohl aber in Salzsäure löst.

Zum Gelingen des Versuches ist es erforderlich dass kein überschüssiges Alkali oder freie Säure sich in der Lösung befindet. Letzteres ist leichter zu erlangen, da sich das Acid-Albumin bei überschüssiger Säure in Wasser nicht löst. Um ersteres zu erreichen, schütte ich in eine diluirte Kali- oder Natronlösung so lange Eiweiss, bis nach 24stündigem Stehen ein Theil desselben ungelöst bleibt.

Demnach erscheint das Albumin als ein Körper, der nur in seiner Verbindung mit einem Alkali (wie das zuerst Davy ausgesprochen hat) oder mit einer anorganischen Säure (Golding-Bird) löslich ist, der daher schwachen Säuren gegenüber als Säure, stärkeren gegenüber als Base fungirt. Es nimmt den neutralen kohlelsauren Salzen einen Theil

ihres Alkalis und ändert sie in saure Salze, es setzt das neutrale harnsaure Kali in das schwerer lösliche saure Salz um, und verbindet sich mit einem Theil des Kalis zu Kali-Albuminat; ja es vermag sogar dem basischen phosphorsauren Natron einen Theil der Base zu nehmen. Es verhält sich dagegen vollkommen indifferent gegen zweifach-kohlensaures Natron, sowie gegen alle übrigen alkalischen Salze mit stärkerer Säure als  $\text{CO}_2$ .

Um die ungemeine Empfindlichkeit des Albumins gegen den galvanischen Strom kennen zu lernen, genüge die Anführung des folgenden Versuches: Aus einer ungewein schwachen Lösung, in der *Acid. nitr.* und Kochen grade nur eine leichte Trübung bewirkten, und die wohl etwa 0,2 p. C. Alkali-Albuminat enthielt, wurde durch ein 1 Minute langes Eintauchen der Elektroden ein feines Häutchen gewonnen, dasselbe in destillirtes Wasser gebracht und durch Zusatz eines Tropfens Ammoniaklösung darin gelöst. Die Menge des Wassers war ebenso gross, wie bei der ursprünglichen Lösung. Um das überschüssige Ammoniak zu entfernen, wurde die Lösung so lange vorsichtig erwärmt, als noch Ammoniakdämpfe aufstiegen. Wurden nun in diese Lösung, die beim Kochen, wie bei Zusatz von *Acid. nitr.* vollkommen klar blieb, die Elektroden getaucht, so erfolgte die Ausscheidung auch dieses Minimums fast momentan.

Von weiterem Interesse war es nun, nachdem einmal das Verhalten der einfachen Lösung einer Albumin-Verbindung gegen den galvanischen Strom feststand, den Einfluss zu prüfen, den das gleichzeitige Vorhandensein anderer Salze auf den Vorgang hat.

Meine ersten Versuche in dieser Richtung wurden mit unverdünntem Hühnereiweiss angestellt. Auch hier erfolgte sehr bald nach Einsenkung der Elektroden ein Niederschlag am + Pol, der aber durch die gleichzeitige Gasentwicklung leicht abgerissen und an die Oberfläche gebracht wurde; gleichwohl ist die Ausscheidung ungewein energisch, und nach Verlauf einiger Stunden ist die Elektrode mit einer dicken weissen Schicht bedeckt, die in dem consistenten Eiweiss als eine continuirliche Hülle

stehen bleibt, sobald man jene heraushebt. Wunderbarer Weise aber findet man, falls der Versuch hinreichend lange dauerte auch die negative Elektrode mit einer dicken Schicht vollkommen klaren gallertigen Alkali-Albuminat's bedeckt, die derselben auch so innig anliegt, dass man sie mit ihr heraushebt. Wie ich glaube bildet sich diese Gallerte durch das in Ueberschuss freiwerdende Alkali, das sich eben im Ueberschuss mit dem ihn zunächst befindlichen Albumin verbindet.

Jedenfalls lehrten mich diese Versuche, dass das gleichzeitige Vorhandensein anderer leichter Elektrolyte, von nicht zu übersehendem Einfluss auf den Vorgang war. Wurde statt des unverdünnten verdünntes Eiereiweiss benutzt, so blieb das Auftreten jenes gallertigen Albumin-Kalis aus, während die Ausscheidung am + Pol nicht minder lebhaft erfolgte, und unzweifelhaft spielte auch hier die gleichzeitige Zersetzung der Salze, das Freiwerden anorganischer Säure eine sehr bedeutende Rolle.

Versuche die ich ferner mit vollkommen klarem Blutserum (Kaninchenblut), unverdünntem und verdünntem anstellte, gaben vollkommen negative Resultate. Trotz der lebhaften Gasentwicklung an den Elektroden erfolgte keine Eiweissausscheidung. Wurde aber das stark alkalisch reagirende Serum vorher genau neutralisirt, so genügte das Einsenken der Elektroden, um augenblicklich das Eiweiss durch Gerinnung am + Pole nachzuweisen.

Da es ziemlich unwahrscheinlich blieb aus der Beobachtung so complicirter Flüssigkeiten eine klare Einsicht in den Vorgang bei gleichzeitigem Vorhandensein anorganischer Salze zu gewinnen, wurden gleiche Mengen einer 0,25 p. C. Albumin-Kali haltenden Lösung mit ziemlich gleichen Mengen verschiedener löslicher Salze in gesonderten Gefässen gemischt; so gewann ich verschiedene Proben Albuminlösung mit je nur einem Salze, die ich nun nach einander der Elektrolyse unterwarf. Geprüft wurde so der Einfluss von Chlornatrium, phosphorsaurem Natron, schwefelsaurem Natron, schwefelsaurem Kali, salpetersaurem Kali, kohlensaurem Kali, einfach und doppelt kohlensaurem Natron, *Kali causticum*. Bei gleicher Strom-

intensität, bei gleicher Entfernung der Elektroden erfolgte bei Anwesenheit von schwefelsauren, salpetersauren, phosphorsauren und Chlor-Verbindungen die Ausscheidung momentan mit dem Einsenken der Elektroden, aber sehr viel massenhafter, als bei reiner Lösung von Kali-Albuminat. Stehen die Elektroden sehr nahe, so sieht man das ausscheidende Albumin in Strömchen zu dem + Pole ziehen, dieselben ziehen von allen Seiten auch von der gegenüberstehenden Elektrode, wodurch leicht die Täuschung entsteht, als ob auch am — Pol Eiweiss ausscheidet; man braucht dann nur die Elektroden ein wenig von einander zu entfernen, um sich davon zu überzeugen, dass eine solche Ausscheidung eben nur scheinbar auch hier erfolgt. Die massenhaftere Ausscheidung des Albumins kommt jedenfalls auf Rechnung der durch gleichzeitige Zersetzung freiwerdenden Säuren.

Die Gegenwart der kohlen sauren Alkalien oder freier Alkalien verhindert oder verzögert doch wenigstens die Ausscheidung des Albumins; nach einstündiger Wirkung des Stromes war in allen meinen Versuchen noch keine Spur Albumin frei geworden. Hieraus erklärt sich auch das negative Resultat, das ich bei Benutzung alkalisch-reagirenden Blutserums erhielt, und das schnell in ein positives überging, wenn man vorsichtig und genau das kohlen saure Alkali in essigsäures verwandelte.

Die zunächst von Porret\*) und Daniell angestellten, von Wiedemann weiter ausgeführten Versuche über die mechanische Wirkung des galvanischen Stromes auf Flüssigkeiten, hatten schon früher in mir die Idee angeregt den Einfluss desselben auf die Vorgänge der Diffusion zu prüfen. Um denselben gleich auf Eiweiss-Diffusion anzuwenden hatte ich mir jedoch zunächst die Frage gestellt, welchen elektrolytischen Einfluss übt der Strom auf Eiweisslösung; so entstanden die nachstehenden Versuche, deren Resultate im Wesentlichen mit jenen Golding-Bird's stimmen, und mit denen ausgerüstet ich weiter an die mir vorliegende Frage gehen konnte.

\*) Vergl. *Annals of Philosophy*, Jul. 1816. *Poggend. Ann.* XII. 6. 18.

Es wurden zu den Versuchen Glasylinder benutzt von 5 Mm. Radius, die in fünftel C. C. getheilt, sehr leicht noch zehntel C. C. schätzen liessen, das untere Ende war durch menschliches Amnion geschlossen, auf dessen Innenfläche in einem der Cylinder eine Platin-scheibe von ziemlich demselben Durchmesser ruhte. In diesem Innencylinder, der durch einen Kork gesteckt in einem grösseren cylindrischen Aussengefässe hing, befand sich die Eiweisslösung; in letzterem destillirtes Wasser; beide Flüssigkeiten standen beim Beginn des Versuches in gleichem Niveau. In den einen Innencylinder (A) führte ein Platindrath bis auf die auf der Membran ruhende Platte, in das ihm zugehörige Aussengefäss ebenfalls ein Platindrath, der mit einer Platinplatte endete; letztere war senkrecht gebogen, so dass sie fast parallel zu der in A und zwar etwa 5 Mm. von ihr entfernt verlief. Ein zweiter von derselben Glasröhre geschnittener, ebenfalls graduirter Cylinder (B) wurde ganz in derselben Weise vorbereitet, nur dass die Platinplatten und Dräthe fortblieben und in das Aussengefäss (b) gesteckt.

Die Fragen, die ich mir stellte waren:

1) welche Veränderung erleidet der zum Eiweiss gehende Wasserstrom; 2) welche der Uebergang des Albumins zum Wasser, durch Einschaltung der Diffusions-Vorrichtung in einen galvanischen Strom.

### I. Versuch.

In A werden 2 C. C. einer mässig concentrirten Lösung von reinem Natron-Albumin; in a 10 C. C. *Aqua destillata* gefüllt; beide Flüssigkeiten in gleiches Niveau gebracht und der Platindrath in A mit dem positiven, der in a mit dem negativen Pole einer aus 4 Bunsen'schen Elektromotoren-Paaren bestehenden Kette in Verbindung gebracht.

In B wurde die gleiche Menge derselben Albuminlösung, in b die gleiche Menge Wasser gefüllt, und beide einer einfachen endosmotischen Ausgleichung überlassen. Die anfangs sehr lebhaft Wasserzersetzung in A und a liess bald nach, die positive Elektrode bedeckte sich mit einer dicken Schicht festen Albumins. Nach Verlauf von

6 Stunden war die Flüssigkeit in A circa um  $\frac{2}{5}$  C. C. gefallen, in a um etwas gestiegen, so dass der Verlust nur zum kleineren Theil der Wasserzerlegung zuzuschreiben war.

In B. war in derselben Zeit das Niveau um 1 C. C. gestiegen.

### II. Versuch.

Die Anordnung war im Ganzen dieselbe, nur wurden in A und B nur 1,5 C. C. Albuminlösung derselben Concentration gefüllt.

Nach 2 Stunden war die Flüssigkeit in A um 0,4 Cub.-Ctm. gefallen, in B um 0,5 C. C. gestiegen.

### III. Versuch.

Wurde bei übrigens gleicher Anordnung und gleicher Menge der Flüssigkeiten wie in II, in A die negative, a die positive Elektrode geleitet, so war nach 2stündiger Dauer des Versuchs das Niveau in A um 0,5 C. C. gestiegen. Zu erwarten stand eigentlich ein stärkeres Steigen; wenn dasselbe nicht erfolgte, so rührt das wohl nur von der im Ganzen nur geringen elektromotorischen Kraft, die bei der Grösse der Eiweissoberfläche dem Atmosphärendruck nicht das Gleichgewicht halten konnte.

Aus allen drei Versuchen lässt sich aber meine erste Frage dahin beantworten, dass auch *die Diffusion von Eiweiss in destillirtes Wasser durch gleichzeitige Wirkung eines galvanischen Stromes ihre wesentliche Veränderung schon dadurch erleidet, dass der Wasserstrom nicht nothwendig zu der Albuminlösung, vom weniger dichten zum dichteren Medium, sondern stets zum negativen Pol, unter Umständen also gradezu vom dichteren zum weniger dichten Medium gehen kann, dass also keine Ausgleichung der Concentration erfolgt.*

Was die zweite Frage betrifft,\*) so wurde das Uebergehen des Albumins zum Wasser ganz durch die Rich-

---

\*) Aehnliche Versuche sind bereits von Ludwig gemacht und der Versammlung der Naturforscher in Wien 1856 mitgetheilt. Mir sind dieselben nur aus den sehr kurzen Sitzungsprotokollen bekannt.

tung des galvanischen Stromes bestimmt, und zwar um so vollständiger, als man die einfache Endosmose vermied, d. h. je näher man die Elektroden einander brachte.

1) Wurde der Versuch in der Art eingerichtet, wie vorhin angegeben, so dass die Platinplatte unmittelbar auf der Innenfläche der Scheidewand ruhte und stand jene mit der positiven Elektrode in Berührung, so liess die offenbar gleichfalls positiv elektrische Scheidewand kaum Spuren von Eiweiss durch, es bedeckte dasselbe vielmehr sehr bald in Form eines festen Häutchens die Elektrode, so weit sie in die Lösung tauchte, und liess sich mit ihr herausheben.

2) Wurde bei übrigens gleicher Richtung des Stromes (in Bezug auf die Gefässe) das Eiweiss in den äussern, Wasser in den innern Cylinder gefüllt, so ging gleichfalls kein Albumin zum Wasser, sondern bedeckte nach fast 12stündiger Dauer des Versuches als eine äusserst derbe feste Schicht die positive elektrische Scheidewand und zwar auf der nach aussen gerichteten Fläche. Die negative Elektrode war frei.

3) Wurde wie Anfangs Eiweiss in das Innengefäss, Wasser in das äussere gefüllt, und statt der Platinplatte ein Platindrath als negative Elektrode in ersteres geführt, und zwar so, dass sie wohl 1—2 Millim. von der Mem-

---

und aus ihnen erfahren wir, dass Ludwig mit einer dem Blutserum ähnlichen Flüssigkeit experimentirte und diese durch eine Thonzelle in Wasser diffundiren liess, während er einen galvanischen Strom gleichzeitig durch die Vorrichtung leitete; dass ferner bei dieser Anordnung eine dem Speichel ähnliche Flüssigkeit übertrat. Der Bericht sagt nichts von der Richtung des Stromes zum Apparat, ich bin daher nicht im Stande zu beurtheilen, in wie weit Ludwig's Versuche den meinigen gleichen. Dieselben waren bereits beendet, als mir Ludwig's Mittheilung bekannt wurde, ich zögerte daher bisher mit ihrer Veröffentlichung, die ich jetzt nicht länger beanstande, nicht etwa um meinem verehrten Freunde den Ruhm streitig zu machen, zuerst diesen Weg betreten zu haben, sondern von der Anschauung ausgehend, dass eine Beobachtung an Werth gewinnt, wenn sie gleichzeitig und unabhängig von verschiedenen Seiten gemacht wurde.



bran entfernt blieb, dann bis zu gleicher Entfernung ihr die positive Elektrode von der andern Seite (im Wasser) genähert, so ging das Albumin ungemein schnell zum Wasser über, vertheilte sich zum Theil in demselben (und zwar offenbar mit dem Alkali) zum grossen Theil aber bedeckte es sehr schnell den positiven Pol. Es erfolgte also nicht nur eine einfache Zerlegung des Alkalialbuminats, sondern es wurde gerade die Strömung des letztern zum Wasser beschleunigt. Zur Controlle stellte ich gleichzeitig gleiche Mengen Eiweiss und Wasser in zwei Apparaten zur Diffusion auf, von denen nur der eine (A) von einem galvanischen Strom durchzogen wurde. Nach Verlauf von circa 3 Stunden wurde der Versuch unterbrochen und die Aussenflüssigkeiten auf Eiweiss untersucht. In A gab *Acidum nitricum* einen äusserst voluminösen Niederschlag, während dieselbe die andere Aussenflüssigkeit nur schwach trübte.

4) Am auffallendsten war das Resultat des folgenden Versuchs, indem die membranöse Scheidewand durch die auf ihr und in der Eiweisslösung ruhende Platinplatte elektronegativ, das Wasser im Aussengefäss elektropositiv gemacht wurde. Da die ganze Zurichtung des Apparates es nicht gut zulässt, zu verhindern, dass die Membran ein wenig Albumin noch vor Schliessung der Kette imbibirt, so erfolgte momentan, so wie der Schluss erfolgt, ein geringer Niederschlag auf der positiven Elektrode im Wasser, weiter aber liess die negativ erregte Membran selbst nach mehrstündiger Dauer des Versuches kein Eiweiss durch; dasselbe blieb offenbar unzerlegt auf der negativen Seite des Apparats, und weder Kochen noch *Acidum nitricum*, noch das Millon'sche Reagens zeigte auch nur eine Spur von Eiweiss im Wasser.

Ganz ähnliche Resultate erhielt ich, wenn statt der Eiweisslösung Blutserum genommen wurde.

5) Der Cylinder (A) enthielt 1,5 C. C. Blutserum (vom Hunde), das dazu gehörige Aussengefäss (a) 10 C. C. destillirtes Wasser; die Platinplatte auf der Innenfläche der Scheidewand (im Serum) stand mit der negativen, das Wasser mit der positiven Elektrode in Berührung. Gleich-

zeitig wurde auch der Cylinder (B) mit 1,5 C. C. Serum in (b) mit 10 C. C. *Aq. dest.* getaucht, und ohne gleichzeitige Wirkung eines Stromes 3 Stunden lang so gelassen. Nach Verlauf dieser Zeit fand sich in (a) keine Spur von Eiweiss, während in der Flüssigkeit in (b) schon ein Tropfen Salpetersäure eine entschiedene Trübung bewirkte, die beim Kochen sich ballte.

6) Wurde hierauf in (A) von Neuem 1,5 C. C. Serum in (a) 10 C. C. Wasser gefüllt, und in jenes die positive, in letzteres die negative Elektrode geführt, und zwar so, dass die Membran selbst wieder positiv elektrisch wurde, so war nach 3 Stunden das Niveau in A wohl um 0,1 C. C. gefallen, die Elektrode war mit Eiweissniederschlägen bedeckt; in der stark alkalischen Aussenflüssigkeit (a) fanden sich aber gleichwohl schon durch *Acidum nitricum* leicht nachweisbare Mengen Albumin. Letzteres erklärte sich dadurch, dass ich als Scheidewand das sehr dünne menschliche Amnion gewählt hatte, das durch das auf dasselbe ruhende Platinplättchen und Platindrath zumal es schon in mehreren Versuchen gedient hatte, sehr gedehnt war, so dass die Platinplatte nicht eben die ganze Fläche berührte, also auch nicht die ganze Fläche für Eiweiss impermeabel gelten konnte. Ein nochmaliger Versuch mit Blutserum desselben Thieres und derselben Anordnung, indem ich mich des Pericardiums vom Hunde als schliessende Membran bediente, war unter sonst übrigens gleichen Verhältnissen so gut wie gar kein Eiweiss übergegangen. Die eingedampfte Flüssigkeit, die weder durch *Acid. nitr.* noch durch Millon's Ragens getrübt wurde, schwärzte sich bei Anwendung der Glühhitze kaum; während aus einem zweiten gleichzeitig und ebenso zugerichteten Cylinder, bei gleicher Dauer und Menge schon durch Salpetersäure nachweisbare Mengen Albumin übergegangen waren, die beim Einäschern eine nicht unbedeutende Kohle zeigten.

Es geht aus diesen Versuchen, die nur als die Repräsentanten verschiedener Combinationen aus einer grossen Reihe herausgenommen sind, unzweifelhaft hervor, dass die Richtung des galvanischen Stromes von sehr gewichtigem Einfluss auf die Eiweissdiffusion ist, dass sein elek-

trolytisches Verhalten das Eiweiss stets dem positiven Pole zutreibt, dadurch, je nachdem, den Uebergang desselben bald beschleunigt, bald verzögert, ja ihn geradezu unmöglich machen kann, wenn man die scheidende Membran selbst mit einem der Pole in leitende Verbindung bringt. Und zwar erfolgt unter letzteren Bedingungen Ausscheidung des Albumins an der positiv, dagegen Verharren desselben in seiner löslichen Verbindung bei negativ elektrisch erregter Membran.

Nachträglich sei noch bemerkt, dass ich mich bei allen Diffusionsversuchen, wegen des durch die grössere Flüssigkeitsschicht und Einschaltung einer thierischen Membran vergrösserten Leitungswiderstandes, einer etwas stärkern, aus 4 Bunsen'schen Elektromotoren-Paren zusammengesetzten Kette bediente.

### III.

## Ueber die holländische Flüssigkeit

sind von Ad. Würtz (*Compt. rend.* 1857 t. XLV. (No. 6.) p. 228.) Versuche gemacht worden, um deren Stellung zu den eigentlichen Aethylverbindungen, welchen es sich nach Regnault's Versuchen nicht anschliesst, aufzuklären.

Der gechlorte Chlorwasserstoffäther,  $C_4H_4Cl_2$ , unterscheidet sich vollständig von dem ihm isomeren Körper, der holländischen Flüssigkeit, und ähnliche Verschiedenheiten sind zwischen den Substitutionsprodukten dieser Körper vorhanden. Alle diese gechlorten Verbindungen bilden zwei vollkommen verschiedene Reihen. Die eine dieser Reihen, die des Chlorwasserstoffäthers, schliesst sich dem Alkohol an, die andere, die der holländischen Flüssigkeit, nähert sich dem Glykol.

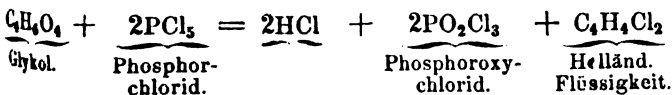
Wenn man bei niedrig gehaltener Temperatur zu Glykol Phosphorchlorid in kleinen Portionen zusetzt, so entsteht eine sehr lebhafte Reaction; es entwickelt sich reichlich

reines Chlorwasserstoffgas, während sich das Glykol verdickt, ohne sich zu schwärzen. In dem Masse als man Phosphorchlorid zusetzt, wird die Mischung flüssiger und tritt ein Zeitpunkt ein, wo keine Gasentwicklung mehr stattfindet und das Chlorid beim Erwärmen sich in der Flüssigkeit auflöst, beim Erkalten aber wieder abscheidet. Zu dieser Zeit ist die Reaction beendigt. Unterwirft man die Flüssigkeit der Destillation, so beginnt sie schon unter 100° zu sieden, das Thermometer steigt aber allmählich bis 150°. Der Rückstand in der Retorte wird endlich schwarz, das Destillationsprodukt ist aber völlig farblos. Destillirt man es von Neuem, so geht Alles unter 115° über. Unter den Destillationsprodukten ist leicht Phosphorchlorid zu erkennen. Durch Behandlung derselben mit Wasser verschwindet letzteres und es bleibt eine chlorhaltige in Wasser unlösliche Flüssigkeit zurück, die schwerer als Wasser ist. Nach abermaligem Waschen mit Wasser und Trocknen über Chlorcalcium siedet dieselbe bei 85°. Sie besitzt einen angenehmen und durchdringenden Geruch. Durch Behandlung mit alkoholischer Kalilösung bei gelinder Wärme wird sie zersetzt unter Bildung von Chlorkalium und Entwicklung eines entzündlichen Gases, das mit leuchtender, grünesäumter Flamme brennt. Die gasförmigen Produkte dieser Verbrennung fallen salpetersaure Silberlösung. Dieses Gas ist Aldehydenchlorür; die chlorhaltige Flüssigkeit ist die holländische Flüssigkeit, wie nachstehende Analysen beweisen:

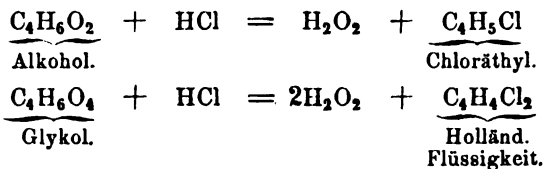
0,3115 Grm. dieses chlorhaltigen Produkts gaben 0,120 Wasser und 0,277 Kohlensäure.

	Gef.	Berechnet.
Kohlenstoff	24,24	$\overline{C_4}$ 24,24
Wasserstoff	4,27	$\overline{H_4}$ 4,04
Chlor		$\overline{Cl_2}$ 71,72
		100,00

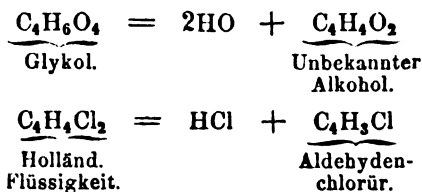
Die holländische Flüssigkeit bildet sich unter den angegebenen Umständen nach folgender Gleichung:



Man wird bemerken, dass zwischen der holländischen Flüssigkeit und dem Glykol eine ähnliche Beziehung stattfindet, wie zwischen dem Chlorwasserstoffäther und dem Alkohol. Folgende Gleichungen mögen dies erläutern:



Man kann demnach sagen, die holländische Flüssigkeit sei der Chlorwasserstoffäther des Glykols. Wenn der Chlorwasserstoffäther das Chloräthyl  $\left\{ \begin{array}{c} \text{C}_4\text{H}_5 \\ \text{Cl} \end{array} \right\}$  ist, so ist die holländische Flüssigkeit das Aethylenchlorür  $\left\{ \begin{array}{c} \text{C}_4\text{H}_4 \\ \text{Cl}_2 \end{array} \right\}$ , ein zweiatomiges Chlorür, das vom Typus  $\left\{ \begin{array}{c} \text{H}_2 \\ \text{H}_2 \end{array} \right\}$  abgeleitet werden kann. Die Reaction, welche dieses letztere Chlorür in Aldehydenchlorür,  $\text{C}_4\text{H}_5\text{Cl}$  und in Chlorwasserstoffsäure spaltet, muss der Neigung der zweiatomigen Verbindungen zugeschrieben werden, sich in einatomige Verbindungen umzuwandeln, unter Elimination von Wasser oder Chlorwasserstoffsäure. Dem zweiatomigen Glykol,  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$ , entspricht ein einatomiger Alkohol,  $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_2$ , isomer dem Aldehyd, der aber noch nicht dargestellt worden ist. Und ebenso entspricht dem zweiatomigen Aethylen das einatomige Aldehydenchlorür. Diese Beziehungen werden durch folgende Gleichungen ausgedrückt:



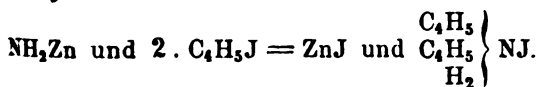
## IV.

## Eine neue Reihe von Ammoniak-Derivaten.

Eine eigenthümliche Art von Zersetzungen bewirkt nach E. Frankland (*Chem. Gaz. No. 357. p. 335.*) das Zinkäthyl in dem Ammoniak selbst oder in ihm analogen Körpern. Es scheidet sich nämlich das Aethyl in der Gestalt von Aethylwasserstoff ab und das Zink tritt an die Stelle des Wasserstoffs in die Verbindung. Die neuen Verbindungen gemahnen uns an das Amid und die Stickstoffverbindung des Kaliums.

Wird durch eine ätherische Lösung von Zinkäthyl trocknes Ammoniakgas geleitet, so wird dieses begierig aufgezogen und bald entweicht ein brennbares Gas (Aethylwasserstoff), während die neue Verbindung als amorpher weisser Niederschlag  $\text{NH}_2\text{Zn}$  sich ausscheidet. Die Zersetzung geschieht also derartig:  $\text{NH}_3$  und  $\text{ZnC}_4\text{H}_5 = \text{NH}_2\text{Zn}$  und  $\text{C}_4\text{H}_4$ . Das neue Produkt, *Zinkamid*, ist unlöslich in Aether und zersetzt sich mit Wasser und Alkohol sofort unter heftiger Wärme-Entwicklung in Ammoniak und Zinkoxydhydrat.

Erhitzt man Zinkamid in verschlossenen Röhren bis  $145^\circ \text{C}$ . mit Jodäthyl, so entsteht Jodzink und Diäthylammoniumjodid



*Stickstoffzink.* Bis  $200^\circ \text{C}$ . lässt sich Zinkamid unzersezt erhitzen, aber in dunkler Rothgluth zerlegt es sich in Ammoniak und Zinkstickstoff. Letzteres ist ein graues, in Rothgluth weder schmelzbares noch flüchtiges Pulver, welches mit Wasser äusserst heftig sich zerlegt. Die Analysen gaben die Zusammensetzung  $\text{Zn}_3\text{N}$ . Die Zersetzungsprodukte mit Wasser sind Zinkoxydhydrat und Ammoniak, also  $\text{Zn}_3\text{N}$  und  $6\text{H} = 3\text{ZnH}$  und  $\text{NH}_3$ .

*Zinkphenylimid.* Durch Einwirkung von Zinkäthyl auf wasserfreies Anilin bildet sich unter starker Wärme- und

Aethylwasserstoffentwicklung eine weisse halbfeste Masse, die, ähnlich dem Zinkamid, mit Wasser sofort unter Anilinbildung zerlegt wird. Die Zusammensetzung ist demnach unzweifelhaft  $\text{NH}(\text{C}_{12}\text{H}_5)\text{Zn}$ .

*Diäthylzinkamin* entsteht durch Reaction von Zinkäthyl auf Diäthylamin in der Wärme. Es verhält sich ganz wie die vorher genannten Verbindungen und seine Entstehung ist ebenfalls von der Entwicklung Aethylwasserstoffs be-

gleitet  $\text{N} \begin{Bmatrix} \text{C}_4\text{H}_5 \\ \text{C}_4\text{H}_5 \\ \text{H} \end{Bmatrix}$  und  $\text{Zn C}_4\text{H}_5 = \text{N} \begin{Bmatrix} \text{C}_4\text{H}_5 \\ \text{C}_4\text{H}_5 \\ \text{Zn} \end{Bmatrix}$  und  $\text{C}_4\text{H}_6$ .

*Zinkoximid*, verbunden mit Zinkäthyl, bildet sich, wenn trocknes Oxamid und reines Zinkäthyl in Wasserbadwärme auf einander einwirken.  $\text{NH}_2\text{C}_2\text{O}_2$  und  $2 \cdot \text{C}_4\text{H}_5\text{Zn} = \text{NHC}_2\text{O}_2\text{Zn} + \text{ZnC}_4\text{H}_5$  und  $\text{C}_4\text{H}_6$ .

*Zinkacetimid* ist in dem amorphen weissen Rückstand von der Einwirkung des Zinkäthyls auf Acetamid, welche sehr heftig unter Entwicklung reinen Aethylwasserstoffes vor sich geht. Durch Wasser verwandelt sich das Zinkacetimid in Acetamid, und dies beweist die den vorigen Verbindungen analoge Constitution  $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_2 \begin{Bmatrix} \text{H} \\ \text{Zn} \end{Bmatrix} \text{N}$ .

## V.

### Oxydationsprodukte des chinesischen Wachses.

Wenn nach G. B. Buckton (*Quart. Journ. of the Chem. Soc. Jul. 1857, X, 166.*) chinesisches Wachs mit dem  $\frac{4}{5}$  bi 5fachen Volum Salpetersäure von 1,39 — 1,40 sp. Gew. destillirt wird, indem man nach einer Stunde das Uebergegangene zurückgiesst und noch 3 Stunden lang digerirt, so destillirt eine grüne Flüssigkeit über, auf welche Caprylsäure als Oel schwimmt und in welcher Oenanthyl

säure und Buttersäure gelöst sind. Der Retorteninhalt, mit Wasser verdünnt, gab beim Abkühlen eine auf der Oberfläche erstarrende talgähnliche Masse und die saure Flüssigkeit beim Verdampfen eine Krystallkruste, die durch Waschen mit Wasser und etwas Aether und Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt wurde. Aus heissem Wasser schied sich die Substanz in schneeweissen krystallinischen Aggregaten aus, die in heissem Wasser sehr, in kaltem wenig löslich sind, schwach sauer schmecken und deutlich sauer reagiren. Diese Säure nennt der Verf. *Anchoinsäure*, weil ihre Dämpfe eingeathmet äusserst erstickend wirken (1790). Sie schmilzt bei  $114^{\circ}$  —  $116^{\circ}$  und erstarrt dann deutlich krystallinisch, stärker erhitzt zersetzt sie sich theils, theils sublimirt sie in weissen geruchlosen Dämpfen. Ihre Zusammensetzung ist  $C_{18}H_{16}O_8$ , in 100 Th.

	Berechnet.	
C	57,02	57,44
H	8,68	8,51

Das *Silbersalz*, durch doppelte Zersetzung des Ammoniaksalzes bereitet, bildet weisse Flocken, die  $120^{\circ}$  ohne Zersetzung vertragen, wenig in Wasser löslich sind und aus  $C_{18}H_{14}Ag_2O_8$  bestehen.

Das *Barytsalz*, durch Absättigung der Säure mit Barytwasser dargestellt, ist äusserst löslich in Wasser und bildet ein durchsichtiges Häutchen, welches bei  $100^{\circ}$  matt wird. Es ist unlöslich in Alkohol und Aether und besteht aus  $C_{18}H_{14}Ba_2O_8$ .

Ein saures Barytsalz konnte nicht erhalten werden.

Das *saure Kalisalz* bildet mikroskopische Krystallkörner,  $C_{18}H_{15}KO_8$ , die in 3 Th. kaltem Wasser, sehr leicht in heissem, auch in Holzgeist sich lösen. Das Salz verträgt ohne Zersetzung  $140^{\circ}$ .

Das *neutrale Kalisalz* erstarrt in verwirrten krystallinischen Massen und ist sehr leicht in Wasser löslich.

Das *Ammoniaksalz* ist amorph, verliert bei gelindem Erhitzen Ammoniak und ist sehr leicht in Wasser und Weingeist löslich.

Das *Natronsalz* ist besser krystallinisch als das Kalisalz.



Das *Zink-*, *Blei-* und *Kupfersalz*, durch doppelte Zersetzung erhalten, scheiden sich unlöslich aus; ebenso das Quecksilberoxydul- und Oxydsalz.

Der *anchoinsaure Aether*, bereitet durch Behandlung einer alkoholischen Lösung der Säure mit Chlorwasserstoffgas, ist eine in Wasser unlösliche, darauf schwimmende ölige Flüssigkeit von angenehmen Geruch.

Die Mutterlauge, aus welcher die Anchoinsäure abgetrennt war und die Waschwässer geben beim Verdampfen Krystalle von Korksäure, die für sich und in ihrem Barytsalz analysirt wurden. Die Säure schmolz bei 126° war leichter in Wasser, fast gar nicht in Aether löslich.

Aus der Mutterlauge von der Korksäure wurde endlich noch eine in Aether und Alkohol sehr leicht lösliche, weniger deutlich krystallisirte Säure erhalten, die nur schwer von talgartigen Beimischungen zu befreien war und bei 110° schmolz. Ihre Analyse führte zu der Formel der Pimelinsäure  $C_{14}H_{22}O_8$ , denn sie enthielt 52,46 p. C. Kohlenstoff und 7,70 p. C. Wasserstoff.

Ob in dem Rest der Mutterlauge noch Adipinsäure und die anderen Zersetzungsprodukte der Fette, die Laurent und Malaguti fanden, enthalten waren, hat der Verf. nicht näher untersucht.

Es ist durch die Anchoinsäure eine Lücke in der Reihe der Säuren  $C_{2n}H_{2n-2}O_8$  ausgefüllt, und die einzelnen Glieder zeigen unter einander die gewünschte Analogie in den Eigenschaften mit Ausnahme des Schmelzpunktes der Fettsäure und gewisser Eigenschaften der Pyroweinsäure, wessalb es der Verf. für zweifelhaft hält, ob letztere wirklich zu jener Reihe gehöre. Denn sie weicht wesentlich ab durch ihre unzersetzte Flüchtigkeit, niedrigen Schmelzpunkt und die Unschädlichkeit ihrer Dämpfe gegen die Respirationswerkzeuge.

## VI.

## Ueber den Einfluss der Citronensäure bei gewissen chemischen Reactionen.

Der auffallende Umstand, dass eine Lösung, die Alaun, phosphorsaures Natron und Citronensäure enthielt, durch Barytsalze nicht gefällt wurde, veranlasste J. Spiller (*Quart. Journ. of the Chem. Soc.* 1857. Jul. X, 110.) mehre Reactionen anderer Basen und Säuren bei Anwesenheit von Citronensäure zu prüfen und er gelangte zu dem Resultat, dass die Citronensäure eine grosse Anzahl der gewöhnlichen Reactionen verhindert. Dies ist namentlich der Fall, wenn sie als citronensaures Alkali vorhanden ist und die Ursache davon scheint in der Entstehung löslicher Doppelsalze zu liegen. Darum hat die hindernde Kraft derselben auch bestimmte Grenzen, welche indessen vom Verf. nicht ausgemittelt sind, ausser bei dem schwefelsauren Natron und einem Barytsalz. Wenn 3 Aeq.  $\text{Na}\bar{\text{S}}$  und 1 Aeq.  $\text{Na}_3\bar{\text{C}}\text{i}$  gelöst sind, so erzeugt darin ein Barytsalz keinen bleibenden Niederschlag, bis das schwefelsaure Salz vermehrt wird. Sind 2 Aeq.  $\text{Na}_3\bar{\text{C}}\text{i}$  und 3 Aeq.  $\text{Ba}\bar{\text{C}}\text{i}$  gemengt, so schlägt ein wenig Glaubersalzlösung sofort schwefelsauren Baryt nieder. Ausserdem entsteht im ersten Fall ebenfalls eine Ausscheidung von  $\text{Ba}\bar{\text{S}}$  beim Sieden oder bei Zusatz überschüssigen salpetersauren Baryts oder bei Zusatz von Salz-, Essig-, Wein- oder Oxalsäure. Daher verhütet auch freie Citronensäure nicht die Ausscheidung des Barytsulphats. Eben so verhalten sich die Sulphate des Strontians und Bleis, und das Bleisulphat ist überdies in citronensaurem Natron löslich.

Eben so wie das Sulphat werden auch das Phosphat, Carbonat, Borat, Oxalat, Citrat, Tartrat und Fluorid des Baryts nicht gefällt, ja sämmtliche, mit Ausnahme des Sulphats, werden, schon gefällt, durch citronensaures Natron wieder gelöst. Dasselbe gilt vom kohlsauren, phosphorsauren und oxalsauren Kalk, wesshalb bei Anwendung von Kalksalzen zur Erkennung der Citronensäure mit einem

ansehnlichen Ueberschuss des Kalksalzes gekocht werden muss. — Das Sulphat, Phosphat und Carbonat des Strontians werden auch nicht gefällt.

Während phosphorsaure und kohlen saure Magnesia in Lösung bleiben, werden Magnesiahydrat und das Doppelposphat mit Ammoniak durch citronensaures Natron an der Ausfällung nicht gehindert.

Die Oxyde des Eisens, Chroms und Aluminiums und ihre Phosphate werden durch Ammoniak nicht gefällt, ebenso wenig Eisenoxyd durch benzoësaures oder bernsteinsaures Ammoniak oder Kaliumeisencyanür; letzteres verursacht eine gelbe Färbung der Lösung und erst bei grossem Ueberschuss eine blaue Färbung, Berlinerblau fällt aber erst nach Zusatz von Salzsäure im Ueberschuss. Auch die bekannten Färbungen der Eisenoxydsalze durch essigsaures Kali, Kaliumeisencyanid und Schwefelcyankalium treten nicht ein, und Gleiches gilt vom Eisenoxydulsalze und dem Kaliumeisencyanid. — Eisenoxydulsalze werden durch Kali und Ammoniak nicht gefällt, auch wenn Phosphorsäure da ist und die alkalische Lösung färbt sich verdünnt mit Schwefelammonium olivengrün.

Manganoxydulsalze werden durch Kali oder Kalicarbonat nicht gefällt, eben so wenig bringt Schwefelammonium einen Niederschlag hervor, ja es wird sogar das *fleischrothe Schwefelmangan durch citronensaures Natron gelöst*.

In den Nickel- und Kobaltsalzen sprechen die fixen und kohlen sauren Alkalien und Kaliumeisencyanüre nicht an, dagegen Schwefelammonium.

Zinkoxyd wird durch Kali gefällt, durch kohlen saures Kali nicht, aber Schwefelammonium und Kaliumeisencyanür verfehlen ihre Wirkung nicht.

Die aus *saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff fallbaren Metalloxyde* behalten diese Eigenschaft bei, *nur arsenige Säure nicht*, wenn nicht die Lösung viel freie Salzsäure enthält.

Bleisalze werden meistens in Lösung gehalten; eben so Silbersalze, von diesen jedoch werden wie gewöhnlich

gefällt das Chlorid, Bromid, Jodid, Ferrocyanid und Sulphocyanid.

Quecksilberoxydsalze zerfallen durch Kali in Metall und Oxydsalze, aber das Chlorür, Bromür und Jodür werden wie gewöhnlich gefällt. — Oxydsalze fallen nicht durch Kali und kohlen-saures Kali aber sogleich durch Ammoniak.

Wismuthoxyd wird durch Kali und kohlen-saures Kali nicht gefällt und das Chlorid durch Wasser nicht zerlegt.

Kupferoxydsalze und Cadmiumsalze verhalten sich wie Wismuthoxydsalze, aber erstere werden durch Kaliumeisen-cyanür gefällt.

Zinnoxydul- und Oxydsalze bleiben durch Ammoniak gelöst. — Antimonchlorid wird durch Wasser nicht zersetzt.

Arsenige Säure wird bei Anwesenheit freier Citronensäure oder eines neutralen citronensauren Salzes durch Schwefelwasserstoff nicht ausgeschieden, und Schwefelarsenik löst sich leicht in Citronensäure oder einem ihrer Salze (soll wahrscheinlich heißen Alkalisalze), aber Salzsäure fällt aus allen diesen Lösungen das Schwefelarsen sogleich und vollständig. Arsenigsaures Silber, Kupfer, Kalk und Baryt eben so arsenigsaures Blei, Silber und Baryt bleiben in Lösung.

Die Reaction des Zinnchlorürs auf Goldchlorür giebt keine Purpurfarbe, sondern ein schmutziges Grün.

Da die meisten specifischen Reagentien bei Anwesenheit von Citronensäure ihre Dienste versagen, so hat der Verf., um eine Citronensäure auf Beimischung von Weinsäure zu prüfen, am besten gefunden, die concentrirte Lösung mit essigsaurem Kali und dann mit Alkohol zu versetzen. Ist umgekehrt ein wenig Citronensäure in viel Weinsäure zu suchen, so wird wie vorher verfahren und das alkoholische Filtrat nach Entfernung des Alkohols mit überschüssigem Chlorcalcium gekocht.

## VII.

## Ueber die oxalsauren Salze der schweren Metalloxyde.

In Anschluss an ihre früheren Mittheilungen (s. dies. Journ. LXXI, 295.) geben A. Souchay und E. Lenssen die Resultate ihrer weitem Untersuchungen über die Oxalate (Ann. d. Chem. u. Pharm. CIII, 308).

*Oxalsaures Quecksilberoxydul* wird durch Fällung von salpetersaurem Quecksilberoxydul mit überschüssiger Oxalsäure erhalten. Das Salz scheidet sich sofort als krystalinischer Niederschlag aus, der auch in siedendem Wasser unlöslich ist, lufttrocken wasserfrei ist, aber hartnäckig hygroskopisches Wasser zurückhält. Formel  $\text{Hg}_2\text{C}_4\text{O}_6$ . Digerirt man Quecksilberoxydul mit Oxalsäure warm, so scheidet sich Quecksilber aus und es bildet sich das Oxyd-oxalat. Dasselbe geschieht, wenn das oxalsaure Quecksilberoxydul lange Zeit bei  $100^\circ$  getrocknet wird und die Vff. schreiben diese Zersetzung bei so niedriger Temperatur auf Rechnung des hygroskopischen Wassers, denn das wirklich wasserfreie Oxydulsalz, welches durch Erhitzen des Oxydsalzes bei  $164^\circ$  entsteht, verträgt eine Temperatur von  $175^\circ$ , ehe es sich zerlegt. Umgekehrt ist das Oxydsalz bei Gegenwart von Wasser beständig.

Durch längeres Kochen mit Wasser zersetzt sich das Oxydulsalz theilweis in Metall und Oxydsalz und letzteres löst sich ein wenig in Wasser.

In kalter Salpetersäure ist das Salz fast gar nicht, in heisser leicht löslich, in Oxalsäure dagegen völlig unlöslich. In Cyankalium und Schwefelcyankalium löst es sich beim Erwärmen leicht unter Abscheidung von Metall; in Ammoniaksalzen löst es sich nur wenig. Kalte Lösung von oxalsaurem Kali nimmt nichts auf; warme zersetzt das Salz in Quecksilberoxyd-Kali-Oxalat. Eben so verhalten sich die Oxalate der beiden andern Alkalien.

Die fixen Aetzalkalien scheiden schwarzes Oxydul aus, phosphorsaures Natron erzeugt ein gelbes Pulver (Oxydphosphat).

Durch Reibung, Schlag und Stoss wird das Salz, wie das Oxydsalz, unter Explosion zerlegt.

*Basisch oxalsaures Quecksilberoxydul-Ammoniak.* Das Produkt von der Einwirkung verdünnten Ammoniaks auf frisch gefälltes oxalsaures Quecksilberoxydul ist nicht, wie Harff behauptet, eine bestimmte Verbindung, sondern sehr wechselnder Zusammensetzung je nach der Menge des angewandten Ammoniaks, nach der Zeit des Auswaschens und der Art des Trocknens.

*Oxalsaures Silberoxyd* fällt fast vollständig durch Oxalsäure als unlösliches krystallinisches Pulver heraus. Dieses ist in kaltem und heissem Wasser nur wenig löslich, eben so in verdünnter heisser Salpetersäure, leicht in concentrirter heisser Säure unter nachheriger Auskrystallisirung des Silbernitrats.

In ziemlich grossen Prismen scheidet sich das Silberoxalat aus einer im Dunkeln verdunstenden Lösung in Ammoniak aus; am Licht färbt sich das feste Salz sowohl als seine Lösungen in Ammoniak oder kohlen saurem Ammoniak braunviolett oder braun.

Das Salz ist wasserfrei,  $\text{Ag}_2\text{C}_4\text{O}_6$ , beginnt bei  $110^\circ$  sich zu zersetzen und hinterlässt bei  $150^\circ$  nur Silber, plötzlich erhitzt verpufft es. In Oxalaten der Alkalien unlöslich bildet es auch mit diesen keine Doppelsalze.

In einem Strom trocknen Ammoniakgases erhalten, schwillt das Silbersalz auf und nimmt 4 Aeq.  $\text{NH}_3$  auf, welche Verbindung leicht in Wasser löslich ist und bei schnellem Erhitzen weniger heftig sich zersetzt.

Wenn in eine heisse Lösung von Cyanquecksilber das Silberoxalat eingetragen und dann Ueberschuss von Ammoniak hinzugefügt wird, so scheidet sich oxalsaures Quecksilberoxyd aus und das Filtrat liefert perlmutterglänzende Blätter von  $2\text{AgCy} + \text{NH}_3$ , die an der Luft schnell ihr Ammoniak verlieren.

*Oxalsaures Cadmiumoxyd.* Das wasserfreie Salz entsteht durch Digestion von kohlen saurem Cadmiumoxyd in der Wärme. Wird aber zu Chlorcadmiumlösung Oxalsäure gesetzt, so scheiden sich mikroskopisch tafelförmige Krys-

talle  $\dot{\text{C}}\text{d}_2\text{C}_4\text{O}_6 + 6\dot{\text{H}}$  aus, die bei  $100^\circ$  vollständig ihr Wasser verlieren.

Das Salz erfordert 13000 Th. kaltes und 11000 Th. siedendes Wasser zur Lösung. Oxalsäure und Essigsäure lösen es nur unbedeutend, Ammoniak und Ammoniaksalze bedeutend leichter und Salpeter-, Salz- und Schwefelsäure leicht.

Die Angabe Marchand's über die Zerlegung des wasserfreien Salzes bei  $340^\circ$  in Suboxyd haben die Vff., wie schon früher A. Vogel jun., nicht bestätigt gefunden, vielmehr bildet sich dabei Oxyd und Metall.

Ein *Doppelsalz mit Kali* entsteht, wenn eine siedende Lösung von neutralem Kalioxalat mit dem Cadmiumsalz gesättigt wird. Aus dem erkaltenden Filtrat scheiden sich klare mikroskopische Quadratoc-taëder aus  $(\dot{\text{C}}\dot{\text{d}}\dot{\text{K}})\text{C}_4\text{O}_6 + 2\dot{\text{H}}$ , die bei  $100^\circ$  ihr Wasser verlieren und mit Wasser sich zerlegen.

Das *Natrondoppelsalz* entsteht und verhält sich wie das vorige, hat auch dieselbe Zusammensetzung.

*Doppelsalze mit Ammoniak* giebt es mehre, je nach der verschiedenen Art der Darstellung.

$\dot{\text{C}}\text{d}_2\text{C}_4\text{O}_6 + 2\text{NH}_3 + 4\dot{\text{H}}$  nadelförmige Krystalle, die aus einer mit Cadmiumoxalat gesättigten Ammoniakflüssigkeit in der Kälte sich ausscheiden, an der Luft einen Theil Ammoniak und bei  $100^\circ$  Wasser und Ammoniak verlieren, dabei sich aber auch bräunlich färben.

$2. [(\dot{\text{C}}\dot{\text{d}}\dot{\text{N}}\dot{\text{H}}_4)\text{C}_4\text{O}_6] + 5. [(\dot{\text{N}}\dot{\text{H}}_4)_2\text{C}_4\text{O}_6] + 18\dot{\text{H}}$  ein Haufwerk von mikroskopischen Krystallen, die sich aus einer mit dem Cadmiumsalz siedendheiss gesättigten concentrirten Lösung von neutralem Ammoniakoxalat ausscheiden, wenn das Filtrat mit Wasser verdünnt wird. Das Doppelsalz verliert bei  $100^\circ$  sein Wasser vollständig.

$2. [(\dot{\text{C}}\dot{\text{d}}\dot{\text{N}}\dot{\text{H}}_4)\text{C}_4\text{O}_6] + 7. [(\dot{\text{N}}\dot{\text{H}}_4)_2\text{C}_4\text{O}_6] + 22\dot{\text{H}}$  harte Krystallkrusten, die sich aus der Lösung des vorigen Salzes ausscheiden, wenn dieselbe ohne Wasserzusatz erkalten gelassen wird.

Die Doppelsalze mit Ammoniak werden durch Wasser alle zersetzt und sind in Ammoniak leicht, in Weingeist gar nicht löslich.

Das Doppelsalz, welchem Rammelsberg die Formel  $4 \cdot \text{NH}_4\bar{\text{C}} + \text{Cd}\bar{\text{C}} + 8\text{H}$  zugetheilt (s. dies. Journ. LXV, 378), sind die Vff. mehr geneigt, als  $2 \cdot [(\text{CdNH}_4)\text{C}_4\text{O}_6] + 3 \cdot [(\text{NH}_4)_2\text{C}_4\text{O}_6] + 14\text{H}$  anzusehen, weil einerseits Rammelsberg's Analysen mit dem Wassergehalt von 7 At. besser übereinstimmen und dann die zuletzt aufgestellte Formel eben nichts anderes als die Uebersetzung in die der Oxalsäure als zweibasiger Säure ist, andererseits weil die Analogie mit den anderen zuvor erwähnten Ammoniakdoppelsalzen den Gehalt von 14 At. H verlange.

## VIII.

### Ueber das Verhalten des Guanins gegen Oxydationsmittel.

Um zu erforschen, ob das Guanin im thierischen Körper eine Veränderung<sup>1)</sup> und welche erleide, hat Dr. G. Kerner (Ann. d. Chem. u. Pharm. CIII, 249) mehrere Versuche an Kaninchen angestellt, zuvor aber das Verhalten desselben gegen Oxydationsmittel untersucht.

Wenn frisch gefälltes Guanin in Natronlauge mit übermangansaurem Kali behandelt wird, zuletzt in der Wärme bei 70—80°, so entweicht Ammoniak und die Lösung enthält Oxalsäure, Kohlensäure, Harnstoff und eine dem Guanin ähnliche, durch Salzsäure fällbare Substanz, welche der Verf. *Oxyguanin* nennt. 10 Gr. Guanin verlangen zu ihrer Zersetzung 24 Gr. krystallisirtes übermangansaures Kali und liefern 2,8—3,5 Gr. Oxyguanin.

Das aus der alkalischen Lösung durch Salzsäure gefällte Oxyguanin ist gelatinös, röthlich weissgelb, geruch- und geschmacklos, unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether



und kalter Salz-, Essig-, Phosphor-, Schwefel- und Oxalsäure. In Salpetersäure löst es sich und scheidet sich beim Verdampfen unverändert wieder aus; dasselbe gilt von den Alkalien und Kalk- und Barytwasser; in doppeltkohlensauren Alkalien ist es ein wenig löslich. Die Zusammensetzung des Oxyguanins ist  $C_{10}H_7N_4O_9$  in 100 Th.:

		Berechnet.
C	30,67	30,8
H	3,58	3,6
N	28,70	28,7
O	37,05	36,9

Die vorstehenden Zahlen beziehen sich auf ein völlig farbloses Oxyguanin, welches durch Silberoxyd gereinigt ist. Wenn man nämlich in Ammoniak gelöstes Oxyguanin mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt, so scheidet sich anfangs mit der Silberverbindung sämtlicher Farbstoff aus und aus dem Filtrat fällt durch Schwefelsäure reines Oxyguanin nieder.

Das *Oxyguanin-Silberoxyd* ist weiss, gallertartig, wird durch das Licht bald verändert, und besteht aus  $N_{10}H_7N_4O_9$  Äg.

Da die Anwesenheit des Guanins im normalen Harn bis jetzt nicht mit Sicherheit bekannt ist und aus den obigen Versuchen eine Bildung von Harnstoff bei Zersetzung desselben eintritt, so untersuchte der Verf. den Harn zweier Kaninchen, die mehrere Tage lang im Futter Dosen von 3—10 Grm. Guanin enthielten. Der normale Harn dieser Thiere enthielt 2,8 Gr. Harnstoff, und nach dem Genuss des Guanins bis 7,81 Grm., sonst weder unzersetztes Guanin, noch Harnsäure, noch Hippursäure, noch Oxalsäure. Da aber das Quantum des ausgesonderten Harnstoffs von der gegebenen Guaninmenge nur ein Theil war, so wurden die Excremente untersucht und in diesen fand sich unzersetztes Guanin vor. Dass aber die Kaninchen in den normalen Excrementen kein Guanin entleeren, davon überzeugte man sich durch directe Versuche.

## IX.

## Verbindungen des Guanins.

Ausser den früher (s. dies. Journ. LXXI, 104.) erwähnten Verbindungen des Guanins hat G. Kerner noch die brom- und jodwasserstoffsäure Verbindung dargestellt. (Ann. d. Chem. u. Pharm. CIII, 268.)

*Bromwasserstoff-Guanin* krystallisirt aus einer heissen Lösung des Guanins in Bromwasserstoffsäure beim Erkalten in gelblich-weissen Prismen, 3.  $(C_{10}H_5N_5O_2HBr) + 7H$ , die unter  $100^\circ$  verwittern, bei  $180^\circ$  schmelzen und sich auflösen und später Bromwasserstoff abscheiden.

Die Zusammensetzung ist in 100 Th.:

		Berechnet.
Guanin	59,7	59,68
Bromwasserstoff	31,9	32,02
Wasser	8,4	8,30

*Jodwasserstoff-Guanin*, auf dieselbe Art wie die vorige Verbindung dargestellt, ist derselben auch ähnlich im äussern Ansehen. Aber die Krystalle färben sich an der Luft schnell gelb und die Mutterlauge davon, welche gelborangeroth wird, liefert beim Concentriren citronengelbe Blättchen eines anscheinend sauren Salzes. Beiderlei Krystalle zersetzen sich an der Luft schliesslich vollkommen und Aether zieht aus der dunkelbraunrothen Masse alles Jod aus.

Um reines Salz zu erhalten, werden die frisch dargestellten und schon gelblichen Krystalle in heissem Wasser so lange mit Schwefelwasserstoffgas behandelt, bis Farblosigkeit eingetreten ist. Die noch heiss vom Schwefel abfiltrirte Flüssigkeit liefert völlig farblose Krystalle, die zwischen Fliesspapier gepresst, die Zusammensetzung 3.  $(C_{10}H_5N_5O_2HJ) + 7H$  besitzen, in 100 Th.:

		Berechnet.
Guanin	50,3	50,4
Jodwasserstoff	42,9	42,6
Wasser	6,8	7,0

## X.

Ueber das Vorkommen von Harnstoff, Taurin  
und Scyllit in den Organen der  
Plagiostomen.

Von

G. Staedeler und Fr. Th. Frerichs.

Bei Fortsetzung unserer Untersuchungen über das Vorkommen von Leucin und Tyrosin in den Organen von Menschen und Thieren, die sich gegenwärtig über *alle* Thierklassen mit Ausnahme der *Polypen* und *Infusorien* ausdehnen, hat sich die früher von uns ausgesprochene Ansicht, dass diese Körper als wichtige Produkte des Stoffwechsels betrachtet werden müssen, vollkommen bestätigt. Nur in wenigen Thierklassen, in den Eingeweidwürmern, den Seequallen u. e. a. haben wir diese Körper bisher nicht nachweisen können, während andere, ganz besonders die Crustaceen, Spinnen und Insekten durch ihren Reichtum an Leucin, zum Theil auch an Tyrosin, ausgezeichnet sind. Bald findet sich daneben Harnsäure in sehr ansehnlicher Menge, z. B. bei allen Insecten, bald fehlt diese gänzlich, wie wir es bei den Crustaceen und Spinnen fanden. Mehrfach beobachteten wir auch das Vorhandensein ansehnlicher Mengen von Zucker, in solchen Fällen, wo Leucin fehlte, namentlich bei den Eingeweidwürmern und einigen Muscheln, auch bei hydropischen Flüssigkeiten, und es scheint uns dieses um so bemerkenswerther zu sein, da wir mehrere kranke Lebern, welche reich an Taurin waren, mit negativem Resultat auf Zucker prüften. Dass sich beide Stoffe gegenseitig ausschliessen, wollen wir übrigens keineswegs behaupten, denn wir haben in einigen Fällen auch Zuckerreaction neben Leucin erhalten; immerhin bleibt dabei aber die Unsicherheit der Reaction zu berücksichtigen, da es sich herausgestellt hat; dass auch das Leucin die alkalische Kupferlösung reducirt, worauf wir

bei früheren Untersuchungen noch nicht aufmerksam geworden waren.

Infusorien in hinreichender Menge für eine Untersuchung zu bekommen ist nicht wohl möglich; dagegen haben wir die Hoffnung einige Polypen, die wir seit zwei Jahren während der Herbstferien an der Küste der Nordsee vergebens suchten, binnen Kurzem von einem Freunde aus Nizza zu erhalten, und da hiermit die Untersuchung über das Vorkommen von Leucin und Tyrosin im Thierreich zum Abschluss kommt, so halten wir es für passend, unsere ausführlichen Mittheilungen noch für kurze Zeit hinauszuschieben, und theilen für jetzt nur einige sehr merkwürdige Beobachtungen mit, die wir bei der Untersuchung der Organe mehrerer Knorpelfische zu machen Gelegenheit hatten.

Wir hatten das Glück im Herbst 1856 neben verschiedenen anderen Seethieren auch einige Rochen (*Raja Batis* und *clavata*) und einen grossen Hayfisch (*Scyllium canicula*) von etwa 7' Länge bei einem Schellfischfange an der Küste von Norderney zu erhalten, und da wir uns dort ein kleines Laboratorium errichtet hatten, so waren wir im Stande einige Organe derselben sofort zu untersuchen, andere aber, die zu voluminös waren, so vorzubereiten, dass sie ohne Besorgniss vor Zersetzung nach Zürich gesandt werden konnten.

Vom *Hay* hatten wir etwa  $\frac{3}{4}$  Pfund Blut und 1 Pfund von der 29 Pfund schweren Leber, ferner Milz, Pankreas, Nieren, Kiemen, Herz und Eierstock, vom *Rochen* Leber, Milz, Pankreas, Nieren, Hoden, Eileiterdrüse und Kiemen gesammelt.

Die Organe wurden mit grobem Glaspulver zerrieben, mit dem  $1\frac{1}{2}$  bis 2fachen Vol. Weingeist angerührt und gepresst, und der Rückstand noch einmal mit einer geringen Menge Weingeist behandelt. In ähnlicher Weise wurde auch mit dem Blute verfahren, und die sämtlichen Pressrückstände beseitigt.

Die erhaltenen Auszüge wurden filtrirt und der Weingeist verdampft, die Rückstände in Wasser aufgenommen, und die Lösung vom Thran oder anderen fettigen, zum

Theil auch gallertförmigen Materien abfiltrirt, und wieder zum dicken Syrup verdunstet. Durch Behandeln desselben mit heissem absoluten Weingeist, 24stündiges Stehen und Filtration wurde dieser noch in zwei Theile getheilt, in einen wenig gefärbten löslichen Theil und in einen braunen unlöslichen Rückstand.

Der *weingeistige Auszug* wurde zunächst durch Verdunsten von Weingeist befreit, und wenn sich dabei noch fettige Materien abschieden, in Wasser aufgenommen, mit Bleiessig gefällt und das Filtrat mit Schwefelwasserstoff entbleit und zum Syrup verdampft. Dieser Syrup enthielt in einigen Fällen etwas Leucin, einmal (Milz des Hayfisches) auch eine Spur Tyrosin, stets *Harnstoff* in ansehnlicher Menge.

Der *Rückstand* war mitunter völlig amorph, mitunter enthielt er Krystalle. In letzterem Falle wurde er in Wasser gelöst, zur freiwilligen Verdunstung hingestellt, und sobald die Krystallisation beendet war, zum Einsaugen der Mutterlauge auf angefeuchtetes Löschpapier gebracht. Die Krystalle blieben gewöhnlich vollkommen farblos zurück und liessen sich mechanisch von etwas beigemengtem Kochsalz trennen; sie bestanden aus *Taurin* oder einem eigenthümlichen, dem Inosit ähnlichen Körper, den wir *Scyllit* nennen, mitunter auch aus einem Gemenge von beiden. Die Trennung beider Körper gelang leicht durch Bleiessig, welcher aus mässig concentrirten Lösungen den *Scyllit* als Bleiverbindung ausfällt, während das *Taurin* \*) in Lösung bleibt. In einem Falle (Milz des Hays) wurde auch eine kleine Menge Tyrosin erhalten, das sich neben dem *Taurin* vorfand, und durch seine Schwerlöslichkeit leicht davon getrennt werden konnte.

---

\*) Abgesehen von dem Vorkommen des *Taurins* in zersetzter Galle, und in Folge dessen im Darmkanal, wurde dasselbe bekanntlich zuerst von Cloëtta (Siehe dies. Journal Band. LXVI, pag. 211) im Lungengewebe des Ochsen, später auch in den Nieren aufgefunden. Ebenfalls fanden es Valenciennes und Fremy (Chem. Centralbl. 1856 S. 129) in der Muskelfaser der Auster und des Tintenfisches, und betrachteten dasselbe als einen für die Mollus-

Leucin und Tyrosin schienen in den Organen der Rochen ganz zu fehlen, nur in den Hoden wurden einige Formen beobachtet, die Leucin sein konnten. Auch im Hute und mehreren Organen des Hays wurde weder der eine noch der andere Körper gefunden, nur in der Milz, im Pankreas, in den Kiemen und im Eierstock war Leucin unzweifelhaft nachweisbar. In der Milz fand sich auch eine geringe Menge Tyrosin.

Kreatin war in keinem der Organe, selbst nicht im Herzen des Hays mit Sicherheit nachzuweisen. Wenn es bei Untersuchungen auftritt, so findet es sich in dem Rückstande, in welchem Scyllit und Taurin angetroffen werden.

Auf Harnstoff wurden die sämmtlichen Organe der Rochen und des Hays untersucht, mit Ausnahme von Milz, Pankreas, Kiemen und Eierstock des letzteren. Ueberall waren kolossale Quantitäten von Harnstoff vorhanden, so dass die Syrupe auf Zusatz von einem gleichen Volumen Salpetersäure zu einem festen Brei erstarrten. — Auf die Leber des Hays berechnen sich, trotz ihres grossen Fettreichthums, mindestens 2 Unzen Harnstoff, und alle übrigen Organe, auch das Blut, waren verhältnissmässig weit reicher daran. Wir haben uns natürlich nicht damit begnügt den Harnstoff nur durch die Reaction mit Salpetersäure nachzuweisen, sondern wir haben die Verbindung mehrfach umkrystallisirt und eine grosse Menge reinen Harnstoff daraus gewonnen.

Auf Harnsäure haben wir nur in einem Falle Rücksicht genommen; wir konnten sie in der Leber des Hayfisches nachweisen. \*)

kenmuskeln characteristischen Bestandtheil. — Wir fanden das Taurin ebenfalls in ansehnlicher Menge im Schliessmuskel der Auster, auch in den Kiemen derselben, denen indess ein Theil des Mantels beigemischt war. Dagegen konnten wir es im Schliessmuskel, im Mantel und in den Kiemen von etwa 60 Teichmuscheln (*Anodonta anatina*) nicht mit einiger Sicherheit nachweisen. Wir beobachteten in dem Extract einige wenige kleine Krystalle, die nicht isolirt werden konnten, und die wir eher für Gyps als für Taurin halten möchten.

\*) Eine empfehlenswerthe Methode zur Nachweisung und Abscheidung von Harnsäure, die seit Jahren mit bestem Erfolg im

Taurin wurde in reichlichster Menge im Blute des Hays gefunden, in kleinerer Menge in Leber, Milz und Nieren des Rochen.

Scyllit fanden wir am reichlichsten in den Nieren des Rochen und des Hayfisches, ausserdem in der Leber und der Milz des ersteren und in der Leber und den Kiemen des letzteren.

Der *Scyllit* ist ein stickstoff- und schwefelfreier Körper, der manche Aehnlichkeit mit dem Inosit hat, sich aber weit schwerer in Wasser auflöst, und sehr leicht in harten,

---

Laboratorium zu Zürich Anwendung findet, gründet sich auf das Verhalten derselben gegen Bleisalze. Die Lösungen werden nicht durch Bleizucker, wohl aber durch Bleiessig, und zwar vollständig gefällt. Versetzt man die zu untersuchende Flüssigkeit, die wenn Albumin vorhanden ist, vorher davon befreit werden muss, mit Bleizucker, filtrirt sogleich vom entstandenen Niederschlage ab, und setzt Bleiessig hinzu, so hat sich nach etwa 24 Stunden alle Harnsäure als harnsaurcs Bleioxyd abgeschieden. — Organe oder auch ganze Thiere, z. B. Insekten, zerreibt man mit Glaspulver, setzt etwa das 2—3fache Volum. Weingeist hinzu, und lässt 12—18 Stunden lang stehen. Darauf wird die Flüssigkeit abgepresst und filtrirt, und der gesammte Rückstand, der alle Harnsäure enthält, in Wasser gleichmässig vertheilt und eine Stunde lang im Wasserbade erhitzt. Aus der abgepressten Flüssigkeit fällt man dann, wie angegeben, die Harnsäure. — Das harnsaure Bleioxyd wird endlich in Wasser suspendirt, mit Schwefelwasserstoff zersetzt, und die zum Sieden erhitzte Flüssigkeit filtrirt. Beim Verdampfen des farblosen Filtrats scheidet sich die Harnsäure in farblosen oder schwach bräunlichen Krystallen ab, mitunter in fast regelmässigen sechsseitigen Tafeln, so dass man sie für Cystin halten könnte. — Enthielten die auf Harnsäure zu prüfenden Flüssigkeiten viel Chlormetalle (z. B. seröse Exsudate u. a), so enthält die schliesslich erhaltene Harnsäurelösung neben einigen anderen Stoffen viel Salzsäure, und der Verdampfungsrückstand wird dann mitunter fast schwarz durch Bildung von huminartigen Materien. In diesem Falle wird der trockne Rückstand noch einmal in siedendem Wasser aufgenommen, der Farbestoff durch Bleizucker gefällt, das Filtrat mit Schwefelwasserstoff entbleit, und wieder verdampft. — Mitunter ist der Harnsäure auch jener, dem Xanthin ähnliche Körper beigemengt, wovon früher mehrfach die Rede gewesen ist. (Annal. d. Chem. u. Pharm. 289 u. 304); man kann diesen durch Waschen mit Ammoniak entfernen, wobei aber auch etwas Harnsäure in Lösung geht. St.

mitunter ziemlich grossen, glasglänzenden Krystallen anschiesst. Die Krystalle sind klinorhombische Prismen, deren Basis auf die scharfe Kante aufgesetzt ist. Mitunter werden die Krystalle tafelförmig, bei rascher Abscheidung sind sie dem Inosit oft ganz ähnlich. Sie enthalten aber kein Krystallwasser, verwittern also weder an der Luft noch bei gelindem Erwärmen, und geben bei der Behandlung mit Salpetersäure, Ammoniak und Chlorcalcium keine Inositreaction. Der Geschmack ist schwach süsslich. Beim Erhitzen auf Platinblech verbrennt der Scyllit mit heller Flamme unter Zurücklassung von Kohle, die leicht fortgebrannt werden kann. Im Glasrohr schmilzt er ziemlich schwer unter Aufschwellen und Schwärzung, und in stärkerer Hitze tritt Verkohlung unter Entwicklung saurer, nach verbrennendem Zucker riechender Dämpfe ein.

Die wässerige Lösung reagirt vollkommen neutral, und wird nicht von Bleizucker, wohl aber durch Bleiessig nach wenigen Augenblicken kleisterähnlich gefällt. Diese Reaction ist ganz übereinstimmend mit der des Inosits. Wird die Bleiverbindung in Wasser suspendirt und mit Schwefelwasserstoff zerlegt, so erhält man ein Filtrat, aus welchem beim Verdunsten der Scyllit wieder anschiesst. In absolutem Weingeist ist er unlöslich, und wird aus der wässerigen Lösung auf Zusatz von Weingeist wieder abgeschieden, entweder als schweres Krystallpulver, oder wenn der Weingeist ganz allmählich zugesetzt wird, in hübsch ausgebildeten, lebhaft glasglänzenden, einzelnen Krystallen.

Salpetersäure von 1,3 spec. Gew. löst den Scyllit nicht in der Kälte und beim Kochen nur langsam, ohne Gasentwicklung. Die Lösung enthält unveränderten Scyllit, der sich auf Zusatz von Weingeist stickstofffrei in der ursprünglichen Form wieder abscheidet. Auch kalte und gelinde erhitzte concentrirte Schwefelsäure wirkt nicht darauf ein, bei stärkerer Erhitzung tritt dagegen Zersetzung unter Einwirkung von schwefliger Säure ein, und die Lösung färbt sich erst gelb, dann roth und zuletzt rothbraun. Mit concentrirter Natronlauge kann der Scyllit,



ohne Färbung zu erleiden, gekocht werden; auch reducirt er nicht die alkalische Kupferlösung.

Der Scyllit schliesst sich offenbar dem Inosit nahe an, nicht nur in mehreren Reactionen, sondern selbst in Betreff des Vorkommens; denn während der letztere in grösserer Menge in den Nieren gesunder Menschen und höherer Thiere (Ochs) vorkommt, findet sich der Scyllit in grösster Menge in den Nieren der genannten Knorpelfische. Vielleicht haben beide Körper gleiche Zusammensetzung; für jetzt war unser Material leider nicht ausreichend um eine Elementaranalyse zu machen, da es zunächst am wichtigsten war, die Eigenschaften des Scyllits festzustellen, und die Identität der in den verschiedenen Organen auftretenden Krystalle nachzuweisen.

In den Organen der Knochenfische haben wir weder Taurin, noch Scyllit, noch Harnstoff gefunden. Wir untersuchten die Organe vom Schellfisch und vom Hecht. Da der letztere nur von Fischen lebt, so ergab sich daraus zugleich, dass die Nahrung nicht von wesentlichem Einfluss auf die Bildung jener Körper sei, was noch weiter dadurch bestätigt wurde, dass wir auch in den Organen und im Blute des Seehundes jene Körper vermissten. In dem Blute fand sich zwar eine Spur von Harnstoff, aber nicht grösser, wie man sie in dem Blute aller höheren Thiere findet.

So schien denn das Auftreten jener Körper für die Abtheilung von Fischen eigenthümlich zu sein, welche man als Knorpelfische zu bezeichnen pflegt. Nach der alten Eintheilung rechnet man dazu die *Störe*, die *Selacier* (Hayfische, Rochen u. e. a.) und die *Sauger*. Von den letzteren haben wir die Pricke (*Petromyzon fluviatilis*) mit negativem Resultat auf Harnstoff untersucht, ebensowenig fanden wir denselben in dem Weingeist, in welchem die Eingeweide des gemeinen Störs (*Acipenser Sturio*), allerdings schon seit Jahren aufbewahrt worden waren, und es scheint sich somit das Vorkommen von Harnstoff auf die Selacier zu beschränken, oder auf die Fisch-Abtheilung, die man neuerer Zeit als *Plagiostomen* bezeichnet, wozu die Rochen, die Hayfische und die Seekatze gezählt werden.

Nach einer Seekatze haben wir uns vergebens umgesehen; dagegen erhielt der Eine von uns vor Kurzem auf Norderney einige Exemplare des kleinen *Dornhays* (*Spinax Acanthias*), die sich in Menge in der Nordsee finden. Es wurden davon Muskeln und Nieren gesammelt. In der That fand sich auch hier die kolossale Menge von Harnstoff wieder; in den Muskeln neben viel Kreatin, in den Nieren neben etwas Taurin und Scyllit, während Leucin und Tyrosin nicht vorhanden waren.

Alle Organe der von uns untersuchten Plagiastomen schienen gleichsam von einer ziemlich concentrirten Harnstofflösung durchtränkt zu sein.

Da wir einer Sendung von Rajiden aus Nizza entgegensehen, so hoffen wir bald weitere Mittheilungen über diesen Gegenstand machen zu können, und werden dann nicht versäumen auch die Analyse des Scyllits nachzuliefern.

Im October 1857.

## X.

### Einige Reactionen des Morphioms.

In dem Bestreben, eine bequemere Methode für die quantitative Ermittlung des Morphioms zu suchen, hat L. Kieffer (Ann. d. Chem. u. Pharm. CIII., 271) das Verhalten des Alkaloïds gegen verschiedene Verbindungen geprüft, die bisher noch nicht in ihren Beziehungen zu dem Morphiom untersucht worden sind.

Da bekanntlich das Morphiom auf der Grenze der schwachen Basen und Säuren steht, so untersuchte der Verf. zunächst die Stärke seiner Basicität oder Acidität gegenüber andern ähnlichen Metalloxyden und zwar wählte er die Verbindungen des Kupferoxyds und Silberoxyds mit Ammoniak. Aus den Lösungen derselben fällt Morphiom beide Metalloxyde aus, das Kupferoxyd als Hydrat, das Silberoxyd aber als reducirtes Metall. Das Verhalten gegen

Kupferoxyd kann jedoch nicht als Methode zur titirenden Bestimmung des Morphiums benutzt werden, da das entstandene Morphin-Ammoniak beständig und schnell Ammoniak verliert und daher Morphin sich ausscheidet und in Folge dessen wieder Kupferoxydhydrat präcipitirt wird. Dagegen wäre es möglich, was weiteren Untersuchungen vorbehalten bleibt, auf das Verhalten gegen Silberoxyd-Ammoniak eine Titirprobe zu gründen.

Vorläufig giebt der Verf. einem Verfahren den Vorzug, welches auf der Reduction des Kaliumeisencyanids zu Cyanür in alkalischen Lösungen bei Anwesenheit von Morphin beruht. Was für eine Veränderung hierbei das Alkaloid erleide, weiss der Verf. nicht zu sagen, genug seine Versuche ergaben das Resultat, dass durch 1 Aeq. Morphin 1 Aeq. Kaliumeisencyanid zerlegt werde. Wenigstens lieferte diese Probe, auf essigsäures Morphin angewendet, in diesem Salz 79,8 p. C. wasserfreie Basis, was mit der Voraussetzung von 2 Aeq. Wassergehalt im Salz übereinstimmt.

Man kann daher dieses Verhalten zu einer volumetrischen Methode anwenden, indem man das nicht zersetzte Kaliumeisencyanid zurücktirt und zwar bedient sich zu diesem Zwecke der Verf. des Mohr'schen Verfahrens. Kurz würde die Methode so zur Anwendung kommen: Zerreiben des Morphiums mit dem Kaliumeisencyanid zu trockenem Pulver, sodann unter Befeuchten mit Wasser, Ausspülen der ganzen Masse in einen Kolben, Zusatz von Jodkalium, Salzsäure und Stärkekleister, endlich Austitiren mit unterschwefligsaurem Natron. Die bequeme Einrichtung des Titors der anzuwendenden Substanzen lehrt sich von selbst.

Wenn dieses Verfahren auf die Untersuchung des Opiums angewendet werden soll, ist eine kleine Modification erforderlich. Zwar sind die im Opium neben dem Morphin anwesenden Basen, soweit der Verf. hat ermitteln können, von keinem schädlichen Einfluss, sicherlich wenigstens ist es das Narcotin nicht, aber die Meconsäure zersetzt das rothe Blutlaugensalz. Es wird daher die Analyse des Opiums am zweckmässigsten so ausgeführt: Man zerreibt

1 Grm. Opiumpulver mit 1 Grm. Kaliumeisencyanid, beide getrocknet, aufs feinste und innigste zuerst trocken, dann mit Wasser befeuchtet, und giebt hierauf mit einer grössern Menge Wasser die Masse nebst 1 Grm. trockenem Chlorcalcium in ein Gefäss, welches 150 C. C. fasst und so weit mit Wasser gefüllt wird. Nach einigem Stehenlassen und Schütteln titirt man die klare Flüssigkeit zu je 15 C. C., indem man 0,1 Grm. Jodkalium (Stärkekleister und Salzsäure im Ueberschuss) zusetzt und mit der Normalflüssigkeit des unterschwefligsauren Natrons austitirt, aber in einem Zuge hintereinander muss die Operation beendet werden, weil sonst nach kurzer Zeit wieder Jodreaction eintritt. Die unterschwefligsaure Natronlösung titirt man so, dass 1 C. C. derselben =  $\frac{1}{10000}$  Atom = 0,032933 Grm. Kaliumeisencyanid ist.

---

## XII. Notizen.

### 1) Ueber den Galläpfel-Gerbstoff

giebt Rochleder in d. Sitzungsber. d. kais. Akad. folgende vorläufige Notiz.

Ich habe vor längerer Zeit der k. Akademie angezeigt, dass die Behandlung gewisser organischer Substanzen mit siedenden Lösungen der Alkalien in einer Atmosphäre von Wasserstoff ein gutes Mittel abgebe, sie zu spalten. Dieses Verfahren hat Herr Kawalier in meinem Laboratorium bei verschiedenen Substanzen in Anwendung gebracht. Mehrere Stoffe, welche bei der Behandlung mit verdünnten Säuren in der Wärme krystallisirten Zucker geben, haben diesen Zucker auch bei dieser Behandlung mit Alkali geliefert, so z. B. eine gelbe krystallisirte Substanz aus den Zweigen der *Thuja occidentalis*, die sich durch Alkalien in Wasserstoffgas, so wie durch Säuren zerlegen lässt in wohl krystallisirten Traubenzucker und einen gelben krystalli-

sirten, dem Quercetin ähnlichen Körper, der durch Ammoniak sich prachtvoll bläulich grün färbt. Ich habe nun Herrn Kawalier veranlasst, auch den Galläpfel-Gerbstoff dieser Behandlung zu unterziehen. Man erhält dabei Gallussäure, welche leicht auf diese Weise rein zu gewinnen ist, und einen amorphen, etwas bitterlich und säuerlich schmeckenden, dem arabischen Gummi ähnlichen, gelblichen Körper, welcher bei der Analyse Zahlen gab, die der Formel  $C_{12}H_{11}O_{11}$  entsprechen. Von Zucker hatte sich aus etwa 150 Grm. Gerbstoff auch nicht ein Milligramm gebildet. Die von Gallussäure befreite Flüssigkeit reducirte keine Spur Kupferoxydul aus der Fehling'schen Flüssigkeit. Weitere Versuche, die Herr Kawalier mit grösseren Mengen von Gerbstoff begonnen hat, werden dazu dienen, das Atomgewicht jenes amorphen Körpers zu bestimmen.

---

## 2) Nachweisbarkeit des Strychnins.

Mit Rücksicht auf eine Notiz v. Sicherer's in der Ausburger Allgem. Zeitung, zufolge welcher das Strychnin bei Anwesenheit von Weinsäure und weinsauren Salzen, namentlich Brechweinstein, nicht mehr durch Schwefelsäure und zweifach-chromsaurer Kali erkennbar sein sollte, hat Richard Hagen (Ann. d. Chem. u. Pharm. CIII, 159) eine Reihe Versuche angestellt, welche die obige Behauptung nur unter gewissen Bedingungen bestätigen.

Wenn unverbundenen Strychnin, selbst mit viel Zucker und einer der oben erwähnten Substanzen gemengt, anwesend ist, so lässt weder die Probe mit chromsaurem Kali, noch auch die mit Kaliumeisencyanid oder mit Bleisuperoxyd im Stich. Es wurden geprüft Gemische von 1 Th. Strychnin mit 1, 10, 20, 30 und 60 Th. Brechweinstein und eben solche mit Weinsäure; in allen Fällen erschien nach Zusatz der chromsauren Kalilösung die eigenthümliche Färbung, aber die Dauer derselben war in den Gemengen mit 30 und 60 Th. ungleich kürzer und es trat schnell eine grüne Färbung auf. Wenn statt des Strych-

nins ein Salz desselben genommen wird, so zeigt sich die deutliche Reaction auch bei dem salzsauren, essigsäuren und salpetersauren Strychnin, bei letzterem jedoch gar nicht mehr, sobald die Menge Brechweinstein das zwanzigfache von der des Strychninsalzes beträgt. Dagegen lässt in diesem Fall die Probe mit Bleisuperoxyd und Schwefelsäure nicht im Stich.

In den meisten Fällen wird bei der Untersuchung in Vergiftungsfällen das Strychnin als solches nach Stas gewonnen (s. dies. Journ. LIV, 232) und man wird also ohne Weiteres die Prüfung mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure vornehmen können. Wenn aber eine Substanz unbekannter Art direct auf Strychninsalz zu untersuchen wäre, so dürfte die Reaction mit Bleisuperoxyd den Vorzug verdienen. Wenn in diesem Falle Weinsäure gegenwärtig ist, so empfiehlt der Verf. statt der von Fresenius vorgeschlagenen salpetersäurehaltigen lieber reine Schwefelsäure anzuwenden.

---

### 3) Ueber oxalsaures Manganoxydul.

Um den Widerspruch in den Angaben Graham's, Löwenthal's und Hausmann's über den Wassergehalt des oxalsauren Manganoxyduls, in welchem ersterer 5, letztere 2 At. Wasser annehmen (s. dies. Journ. LXI, 184), aufzuklären, hat H. Croft (*Chem. Gaz.* 1857. No. 344. p. 62) einige Versuche angestellt.

Es wurde concentrirte kalte Lösung von schwefelsaurem Manganoxydul mit eben solcher von Oxalsäure vermischt und ein körniger weisser Niederschlag erhalten, der bei 100° C. kein Wasser verlor (I. II.). Derselbe Versuch mit kochenden Lösungen angestellt (III).

Zu einer Lösung von 1 Th. Manganvitriol in 30 Th. Wasser setzte man Oxalsäure und erhielt nach einiger Zeit einen röthlichen Niederschlag, der in wenigen Tagen weiss und körnig wurde (IV). Zu derselben Lösung des Manganzalzes wurde oxalsaures Kali gesetzt; es fiel allmählich ein röthlicher krystallinischer Niederschlag, leicht und vo-

luminös, unveränderlich an der Luft, aber bei 100° C. weiss werdend (V).

Eine Lösung von Manganvitriol in 100 Th. Wasser gab bei Zusatz von oxalsaurem Kali einen dem vorigen gleichenden Niederschlag (VI). Dieser hätte das Graham'sche Salz sein sollen.

Die Analyse ergab nun folgende procentige Zusammensetzung an Manganoxydul:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Mn	39,38	40,07	40,68	39,83	36,77	36,79
					36,64	36,39

Die Formel  $\text{Mn}\ddot{\text{C}} + 2\text{H}$  verlangt 39,72 p. C. und die Formel  $\text{Mn}\ddot{\text{C}} + 3\text{H}$  36,09 p. C. Manganoxydul.

Beim Erhitzen dieses Salzes bildet sich rothes Manganoxyd in krystallinischer Gestalt, aber erst nach langem Rösten.

Das rothe Salz wandelt sich in warmer Luft, selbst in geschlossenen Gefässen in die weisse Verbindung um und entwickelt dabei Wasser.

#### 4) Schwefelsaures Phenylchlorid.

Wenn das nach Scrugham (s. dies. Journ. LXII, 365) bereitete Phenylchlorid mit rauchender Schwefelsäure zusammengebracht wird, so entsteht allmählich eine Verbindung. Diese liefert nach L. Hutchings (*Quart. Journ. of the Chem. Soc.* 1857. Jul. X, 102) mit Kalkmilch ein in Tafeln krystallisirendes Salz von der Zusammensetzung  $\text{C}_{12}\text{H}_4\text{ClCaS}_2\text{O}_6$ , in 100 Th.:

	Berechnet.
Ca	9,26
S	15,22
	9,46
	15,13

Die Säure darin besteht aus den Elementen des Phenylchlorids und der wasserfreien Schwefelsäure.

#### 5) Ueber die Fleischflüssigkeit des Rindes.

In der Absicht, die in Fleischflüssigkeit enthaltene Milchsäure darzustellen, nahm Ch. L. Bloxam (*Quart. Journ.*

of the Chem. Soc. 1857. Jul. X. 153.) 30 Pfund Ochsenfleisch bester Qualität in Arbeit.

Das wässerige Extract, nach Liebig's Vorgang behandelt, gab zunächst eine reiche Ausbeute (197 Grs.) an Kreatin, aber weder Inosit, noch Inosinsäure, noch auch bemerkenswerther Weise eine Spur Milchsäure. Vielmehr fand der Vf. ausser Buttersäure noch zwei bisher unbekannte Stoffe, wenigstens ihren Reactionen nach. Der eine Stoff war basischer Natur, krystallinisch, von deutlich alkalischer Reaction, leicht in Wasser, spärlich in Alkohol, gar nicht in Aether löslich, schmelzbar, nicht ohne Zersetzung flüchtig und sehr stickstoffreich. Der andere Körper war krystallinisch, leicht schmelzbar, unlöslich in Alkohol, Aether und Wasser, löslich in heisser Salzsäure und daraus durch Ammoniak nicht fällbar, löslich in heisser Kalilauge und nicht daraus durch Salzsäure fällbar, schwefelfrei und stickstoffhaltig, und gab mit concentrirter Salpetersäure eine in glänzenden Prismen krystallisirende Verbindung.

#### 6) Ueber die Bereitung des Amyl-Aethyläthers.

Die von Balard als Amyloxyd beschriebene Verbindung (s. dies. Journ. XXXIV, 131.) erregte schon bei Williamson den Argwohn, dass dieselbe zufolge ihres Siedepunkts nichts anders als Aethyl-Amyläther sei, und Fr. Guthrie hat nach der ein wenig modificirten Methode Balard's in der That diesen Doppeläther gewonnen. (Philos. Magaz. (4) XIV. No. 92. p. 186.)

Eine zur Hälfte mit Fuselöl gefüllte Retorte wird an einen aufwärts gekehrten Kühler befestigt, hierauf trägt man 2 Aequiv. fein gepulvertes Aetzkali in kleinen Portionen nach einander ein und kocht etwa  $\frac{1}{2}$  Stunde. Zu der nach dem Erkalten erstarrten Masse wird nach und nach 1 Aeq. Jodäthyl mittelst eines langen Trichters gegossen, worauf Verflüssigung und Sieden des Retorteninhalts eintritt. Die Einwirkung unterhält man schliesslich durch Wasserbadwärme, bis das Sieden aufhört, giesst die

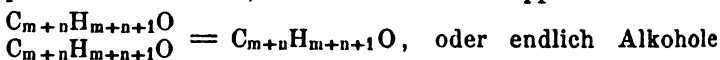


klare Flüssigkeit vom Jodkalium und Kalihydrat ab und rectificirt sie. Bei 110° C. ist der Siedepunkt constant und das hierbei Uebergegangene siedet nach sechsmaliger Rectification bei 111°, 112°, 113° C. und besteht aus  $C_4H_5O C_{10}H_{11}O$ , in 100 Th.:

	Berechnet.
C 71,66	72,41
H 14,27	14,65

Offenbar bindet das überschüssige Kali das Wasser, welches bei Bildung des Amyläthers aus dem Fuselöl frei wird und es lässt sich erwarten, dass diese Methode zur Darstellung analoger Doppeläther gut anwendbar sein wird. Sie ist dann um so vortheilhafter, da sie die Anwendung der theuren Metalle der Alkalien erspart.

Der Verf. hat noch einen Versuch angestellt, durch welchen er entscheiden wollte, welche Formel den Doppeläthern zukomme, ob sie wirkliche Doppeläther seien:

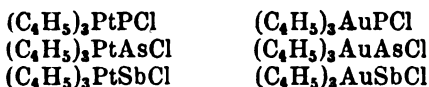


$C_{2(m+n)}H_{2(m+n)+1}O + \dot{H}$ . Es wurde der Amyläthyläther mit fünffach Jodphosphor behandelt und die nach der Einwirkung entstandene Flüssigkeit für sich destillirt. Aber der Siedepunkt war nicht constant und bei der Rectification erhielt man gesondert Jodäthyl und Jodamyl. Daraus darf man wohl schliessen, dass die Annahme der Doppeläther die richtige sei.

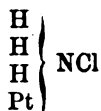
### 7) Ueber die Phosphor-, Arsen- und Antimon-Basen.

Die schon bekannten Aethylbasen, die Arsenik und Antimon enthalten, können gleicherweise wie die entsprechenden phosphorhaltigen Basen mit grösster Leichtigkeit mittelst derselben Methode dargestellt werden, indem man die Chloride der genannten einfachen Körper auf Zinkäthyl wirken lässt. A. W. Hofmann (*Chem. Gaz.* No. 357. p. 333.) hat auf diese Weise Triäthylphosphin, Triäthylarsin und Triäthylstibin, und eine Reihe sehr schön krystallisirter Verbindungen eigenthümlicher Constitution gewonnen, als er jene Aethylbasen in alkoholischer Lö-

sung mit Platinchloridlösung oder Goldchloridlösung versetzte. Nach eingetretener Farblosigkeit setzte die Flüssigkeit in Verlauf kurzer Zeit prächtige farblose oder schwach gelbliche Krystalle ab, welche folgende Zusammensetzung besitzen:



Der Vf. betrachtet die Constitution dieser Salze analog der der Platinbasen und zwar dem



in welcher Formel der Wasserstoff durch Aethyl und der Stickstoff durch Phosphor, Arsen oder Antimon vertreten sei.

### 8) *Krystallisirtes Zinnoxyd.*

Bei Gelegenheit des Zusammenschmelzens von Schlacken aus dem Giessofofen der Broncegeschütze zu Woolwich, die man behufs der Gewinnung des darin enthaltenen Geschützmetalls in besonderen Tiegeln einschmilzt, fand F. A. Abel (*Quart. Journ. of the Chem. Soc. X, 119.*) in einer Höhlung zwischen der oberen Metallfläche und der Schlackendecke lange glänzende Nadeln. Dieselben bestanden unter dem Mikroskop aus vierseitigen gestreiften Prismen, hier und da mit etwas Metall eingesprengt, sehr brüchig und hart bis zum Glasritzen, unlöslich in Säuren und nur in höchster Löthrohrhitze ein wenig schmelzbar. Sie lösten sich in schmelzendem kohlsauren Natron und bestanden aus Zinnoxyd.

Die Beobachtung des Verf. ist nicht neu. Bereits vor 11 Jahren hat Hr. Artillerie-Oberst Törmer in diesem Journal Bd. 37. p. 380 die Bildung von krystallisirtem Zinnoxyd beim Schmelzen von Bronze beschrieben. Ein Stück der mit solchen Krystallen besetzten Masse befindet sich in der Sammlung des hiesigen Laboratoriums.

E.

9) *Ueber einige Reactionen der Chrom-, Nickel- und Kobaltsalze.*

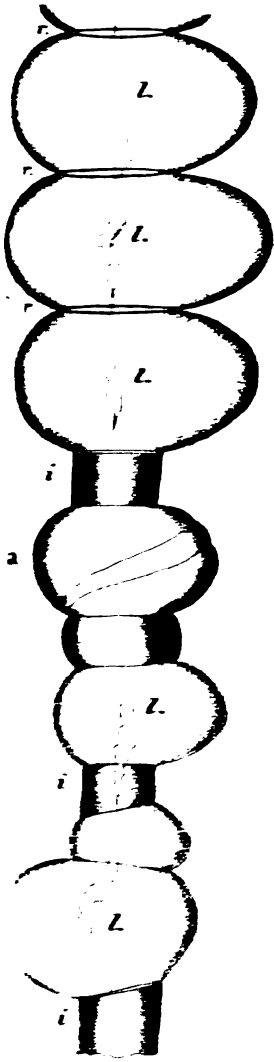
Die Chromsalze werden bekanntlich bei Gegenwart von Weinsäure durch Ammoniak nicht oder nur theilweise gefällt. F. Pisani (*Compt. rend.* 1857. t. XLV. (No. 10.) p. 349.) hat mit Beziehung hierauf gefunden, dass die Fällung auch durch andere organische Säuren verhindert wird. So werden Chromlösungen, welche überschüssige Oxalsäure oder oxalsaure Alkalien enthalten nicht gefällt oder wenigstens nur theilweise, selbst nach längerem Kochen durch Ammoniak oder durch Schwefelammonium. Das violette oxalsaure Doppelsalz von Chrom und Kali wird durch Zusatz von Ammoniak grün, durchaus aber nicht gefällt.

Dieselbe Erscheinung wie Weinsäure und Oxalsäure bringt auch die Essigsäure in Chromlösungen hervor. In allen diesen Fällen bilden sich dem oxalsauren Chromoxyd-Kali analoge Doppelsalze, die nicht durch Alkalien zer setzt werden.

Wenn man zu einer Lösung, welche Nickel und Kobalt neben etwas Eisenoxyd enthält, Ammoniak im Ueberschuss setzt, so fällt mit dem Eisenoxyd eine kleine Quantität Kobalt nieder. Löst man den Niederschlag in Chlorwasserstoffsäure wieder auf und übersättigt nun mit Ammoniak, so geht das Kobalt allein in Lösung. Es kann aus dieser ammoniakalischen Lösung durch Schwefelammonium gefällt und dann vor dem Löthrohre nachgewiesen werden.

Eine ammoniakalische Kobaltlösung, welche sehr viel Ammoniaksalze enthält, wird in der Kälte nicht durch Kali gefällt, während Nickel unter diesen Umständen sich ausscheidet. Es genügt daher, der ammoniakalischen Lösung dieser beiden Metalle überschüssiges Kali zuzufügen, dann zu filtriren und aus der alkalischen Lösung durch ein Schwefelalkali das Kobalt abzuscheiden. Man kann auf diese Weise sehr wenig Nickel neben viel Kobalt noch erkennen.

1.



2.



3.



*Life and Art Lesson*



## XIII.

Ueber die Mycose, den Zucker des  
Mutterkorns.

Von

**Mitscherlich.**

(Aus den Berichten d. Berl. Akad.)

Wiggers erhielt, nachdem er das Mutterkorn mit Aether ausgezogen, mit Alkohol gekocht, die geistige Lösung eingedampft, den Rückstand in Wasser gelöst und diese Lösungen zur Extractdicke eingedampft hatte, bei längerem Stehen derselben Krystalle, welche er für einen besonderen Zucker erklärte\*). Vielleicht hat Pettenkofer schon dieselben Krystalle erhalten, die er für phosphorsaures Morphinum hielt. Von diesen Krystallen gab Wiggers an Liebig und Pelouze, welche sie einer Analyse unterwarfen; aus seiner Beschreibung und ihrer Analyse, die sie mit einer kleinen und nicht ganz reinen Menge anstellten, schlossen sie, dass diese Krystalle Mannit seien\*\*). Da die Form einiger Krystalle, die der Verf. von Wiggers erhielt, von der des Mannits und anderen bekannten Zuckerarten verschieden war, so stellte er diesen Zucker in grösserer Menge dar, dessen Eigenthümlichkeit sich bestätigte, und da derselbe zu den übrigen Substanzen der Zuckergruppe in einem nahen Verhältniss steht und, wenn seine Eigenschaften erst genauer bekannt sind, gewiss häufiger, wie dieses mit dem Mannit und Inosit der Fall gewesen ist, aufgefunden werden wird, so wurde er einer genaueren Untersuchung unterworfen.

Man erhält diesen Zucker am besten, wenn das Mutterkorn fein gepulvert und mit Wasser ausgezogen wird; die

\*) Wigger's Untersuchungen über das Mutterkorn, Ann. der Pharm. Bd. 1, p. 129.

\*\*) Ann. d. Pharm. Bd. XIX, p. 285.

filtrirte Flüssigkeit fällt man mit basisch essigsauerm Bleioxyd, womit der Zucker keinen Niederschlag giebt, das überschüssig zugesetzte Bleioxyd wird mit Schwefelwasserstoff aus der filtrirten Flüssigkeit entfernt und diese bis zur Syrupconsistenz im Wasserbade abgedampft; hinterlässt eine Probe beim Auflösen in Wasser einen Rückstand, so löst man das Ganze wieder auf, filtrirt und dampft wieder ein; die concentrirte Flüssigkeit lässt man längere Zeit stehen; es bilden sich darin Krystalle, und wenn ihre Menge nicht mehr zunimmt, so wird die anhängende Flüssigkeit durch Abspülen mit Alkohol, worin der Zucker unlöslich ist, entfernt. Durch wiederholtes Auflösen in Wasser und Krystallisiren erhält man die Krystalle farblos und durchsichtig, mit ebenen und gut messbaren Flächen, und von ausgezeichnetem Glanz, wenn man den Zucker in Alkohol, welchen man mit einem Zusatz von Wasser verdünnt, kochend auflöst beim Erkalten der Lösung. — 2 Kilogrm. Mutterkorn gaben 2 Grm. Zucker; das Mutterkorn von 1856 gab bei wiederholten Versuchen und mit abgeänderten Methoden gar keinen Zucker; einmal wurde auch Mannit erhalten; in diesem Jahre hat fast gar kein Mutterkorn gesammelt werden können, da es sich bei der für die Entwicklung des Roggens günstigen Witterung fast gar nicht gebildet hat.

Die Krystalle schmecken süß, sind in Wasser sehr leicht löslich, aus einer heissen wässrigen Lösung, die 50 p. C. Zucker enthält, sondern sich beim Erkalten keine Krystalle aus. In Alkohol sind sie fast ganz unlöslich; kochender Alkohol löst weniger als ein Hundertstel seines Gewichts auf; das Gelöste krystallisirt zum grössten Theil beim Erkalten. In Aether sind sie unlöslich.

Eine Lösung der Krystalle wird durch Baryt- und Kalkerdelösungen nicht gefällt. In einer verdünnten, so wie in einer concentrirten Natronlösung gelöst und damit gekocht bräunte sich die Lösung nicht im Mindesten, selbst wenn sie mehrere Stunden hindurch einer Temperatur von 100° ausgesetzt wurde; auch fand keine nachweisbare Veränderung Statt.

Wird die Lösung der Krystalle mit Natron und schwefelsaurem Kupferoxyd versetzt, so erhält man eine tiefblaue Lösung, welche sich nicht entfärbt und kein Kupferoxydul ausscheidet, erst nachdem sie mehrere Stunden einer Temperatur von  $100^{\circ}$  ausgesetzt worden war, fand eine sehr geringe Ausscheidung von Kupferoxydul Statt.

Im ersten Hydrat der Salpetersäure löst sich der Zucker mit höchst unbedeutender Wärmeentwicklung auf, Wasser scheidet aus der Lösung eine klebrige Masse aus, die in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich ist; beim Verdampfen des Alkohols und Aethers blieb das Gelöste wieder im klebrigen Zustande zurück. Erhitzt schmilzt dieser Körper zuerst und zersetzt sich dann unter Feuererscheinung und schwacher Detonation. — Wird der Zucker mit gewöhnlicher Salpetersäure gekocht, so zersetzt er sich unter Bildung von Oxalsäure.

Gegen Salpetersäure, Alkalien und gegen schwefelsaures Kupferoxyd verhält sich dieser Zucker also wie Rohrzucker.

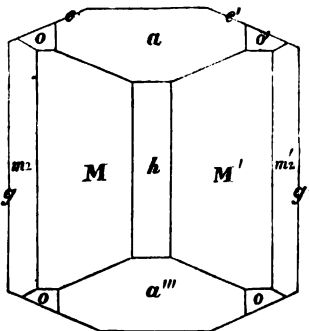
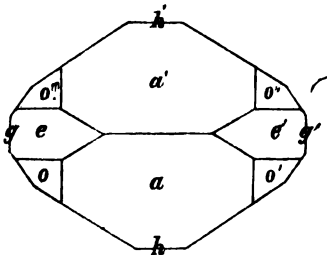
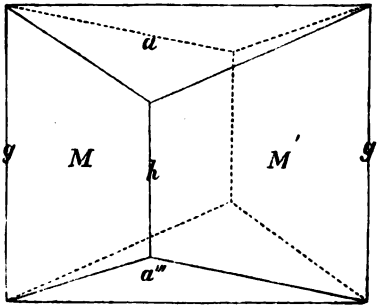
In rauchender Schwefelsäure, wie in gewöhnlicher löst er sich ohne Zersetzung; die Lösung ist farblos, wird sie bis  $100^{\circ}$  erhitzt, so findet eine Zersetzung Statt unter starker Bräunung.

Beim Krystallisiren übt die lösende Flüssigkeit auf die Ausbildung der Krystalle dieses Zuckers, wie ähnlicher Zuckerarten, z. B. der Sorbine, einen grossen Einfluss aus; aus einer wässerigen Lösung erhält man ihn gewöhnlich mit krummen, aus einer alkoholhaltigen mit sehr schönen ebenen Flächen. Bei verschiedenen Gelegenheiten habe ich auf diese Thatsache schon aufmerksam gemacht, und zwar zuerst beim sauren phosphorsauren und arseniksauren Kali, welche man aus einer Lösung, die etwas neutrales Salz enthält, mit ebenen Flächen erhält, bei einem Ueberschuss von etwas Säure wird die Neigung der Eckflächen gegen einander stumpfer bis zu  $1^{\circ}$ , und bei einem grösseren Ueberschuss werden die Flächen so krumm, dass sie nicht mehr messbar sind.

Die Form der Krystalle ist ein Rectangulär-Oktaëder



*Ma* mit den Flächen *o*, *e*, *g*, *h* und *m*<sup>2</sup>; durch Messung wurde die Neigung von *a* : *a'* und *M* : *M'* bestimmt.



$$\begin{aligned}
 M : M' &= 110^\circ 6' \\
 M : h &= 145^\circ 3' \\
 M : g &= 124^\circ 57' \\
 g : h &= 90^\circ \\
 m^2 : m'^2 &= 71^\circ 10' \\
 m^2 : h &= 125^\circ 35' \\
 a : a' &= 116^\circ 32' \\
 a : h &= 121^\circ 44' \\
 a : M &= 115^\circ 32' \\
 e : e' &= 135^\circ 15' \\
 e : g &= 113^\circ 22\frac{1}{2}' \\
 o' : o'' &= 105^\circ 56' \\
 o : M &= 127^\circ 2' \\
 o : o' &= 139^\circ 38' \\
 o : a &= 159^\circ 49' \\
 o' : o'' &= 120^\circ 50' \\
 o : e &= 150^\circ 25'
 \end{aligned}$$

Die Flächen *o* und *e* kommen so selten vor, dass es bisher nicht möglich war zu entscheiden, ob sie an einem und demselben Krystall alle zusammen vorkommen oder nur zur Hälfte.

Längere Zeit einer Temperatur von  $100^\circ$  in einem Wasserbade ausgesetzt, schmilzt der Zucker zu einer vollkommen durchsichtigen

Flüssigkeit, die nach dem Erkalten glasig und erst nach längerer Zeit krystallinisch wird; er giebt dabei nur wenig Wasser ab, welches unstreitig nur mechanisch eingeschlossen war. Im Zinkbade bis  $130^\circ$  erhitzt giebt er viel Wasser ab unter Aufblähen, zuletzt wird er wieder fest und giebt stark erhitzt kein Wasser mehr ab; bei  $210^\circ$

schmilzt die feste blasige Masse, etwas stärker erhitzt bräunt sie sich und man bemerkt einen deutlichen Karamelgeruch. Bis zu dieser Temperatur erhitzter Zucker löst sich mit brauner Farbe in Wasser auf und die Lösung desselben gab an der Luft verdampft Krystalle von unverändertem Zucker, denen etwas nicht krystallisirender Zucker beigemischt war. Einer höheren Temperatur ausgesetzt wird er vollständig zersetzt, eine schwammige Kohle bleibt zurück, die an der Luft ohne Rückstand verbrennt.

0,676 Grm. verloren bis 100° erhitzt 0,008, bis 130° 0,0525, bis 170° noch 0,0045 Grm. und bis 210° kein Wasser mehr, also im Ganzen 9,62 p. C.

Zur Analyse wurden farblose durchsichtige Krystalle mit glänzender Oberfläche ausgesucht und mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrom, ohne dass sie vorher getrocknet oder entwässert waren, verbrannt.

Nach dem Mittel von zwei Analysen bestehen die Krystalle aus:

38,37 Kohlenstoff  
6,87 Wasserstoff  
54,76 Sauerstoff.

Wasserstoff und Sauerstoff sind also in demselben Verhältniss darin, wie im Wasser, enthalten. Am nächsten stimmt diese Zusammensetzung mit dem Verhältniss von 12C : 26H : 13O überein, und danach würden die Krystalle in 100 Theilen bestehen aus:

38,09 Kohlenstoff  
6,88 Wasserstoff  
55,02 Sauerstoff.

An Krystallisationswasser würden sie 2 Atome = 9,52 p. C. enthalten und der Zucker folglich bestehen aus:

$12C 22H 11O + 2H$ .

0,7485 Grm. des Zuckers wurden in wenig Wasser gelöst, die Lösung wurde in eine Glasflasche gegossen, worin 7,463 Grm. Wasser hineingeht und mit so viel Wasser versetzt, dass das Gefäss gefüllt war; die Flüssigkeit wog 7,7310 Grm., hatte also ein spec. Gew. von 1,036,

in dieser Lösung waren also 9,68 p. C. und in 100 C. C derselben 10,03 Grm. Zucker enthalten.

In ein Rohr von 200 M. M. Länge gefüllt, drehte diese Lösung die Polarisationsebene um  $34\frac{3}{4}^{\circ}$  rechts, dieselbe Menge Rohrzucker bewirkt eine Drehung von  $13\frac{1}{3}^{\circ}$  und dieselbe Menge Dextrin um  $29\frac{1}{3}^{\circ}$ , dieser Zucker bewirkt daher eine stärkere Drehung als irgend eine andere Verbindung dieser Gruppe.

Wurde diese Auflösung mit Wasser verdünnt, mit ungefähr 10 p. C. Schwefelsäure versetzt und etwas über das frühere specifische Gewicht im Wasserbade eingedampft, so hatte sich das Drehungsvermögen derselben nicht verändert; mit Kali und Kupferoxyd versetzt und erhitzt, gab eine Probe keine Reduction von Kupferoxyd; eine halbe Stunde stark gekocht, nahm die Drehung um  $13^{\circ}$  ab, eine Probe mit Kali und schwefelsaurem Kupferoxyd versetzt und gekocht, bewirkte eine theilweise Reduction des Oxyds zu Oxydul; mehrere Stunden gekocht und so concentrirt, dass eine schwache Bräunung eintrat, drehte sie die Polarisationsebene um  $10^{\circ}$ ; bei diesen Versuchen wurden die herausgenommenen Proben in Rechnung gebracht und es wurde stets dasselbe Mass von Flüssigkeit angewandt. Diese Drehung stimmt nahe mit der einer Stärkezuckerlösung von einem entsprechenden Gehalt überein.

Nachdem die Schwefelsäure mit kohlenaurer Baryterde weggenommen und die filtrirte eingedampfte Flüssigkeit längere Zeit hingestellt worden war, erstarrte sie fast vollständig zu warzenförmigen Krystallen, deren Lösung mit Oberhefe eben so schnell in Gährung übergieng als Stärkezucker. Durch längeres Kochen mit verdünnter Schwefelsäure ändert sich also der Zucker des Mutterkorns in Stärkezucker um.

Da dieser Zucker in einem Pilz ( $\mu\tilde{\nu}\chi\omicron\varsigma$ \*) vorkommt und er zu der Gruppe der Cellulose, Glycose und Dulcose gehört, so schien der Name Mycose am passendsten.

\*) *Sur l'ergot des Glumacées par Talaske. Ann. d. Scienc. natur. Ser. 3. Tom. 20 BA.*

## XIV.

## Ein empfindliches Reagens auf Traubenzucker.

Von

J. Löwenthal.

Mein Reagens ist ein Gemisch von weinsaurem und kohlsaurem Natron mit Eisenchlorid.

Wird diese Flüssigkeit in einem Proberöhrchen zum Kochen erhitzt, so bleibt ihre Farbe hellgelb, wie sie vorher war, nur einigemal ist es bei meinen zahlreichen Versuchen vorgekommen, dass sie sich beim Erhitzen etwas dunkler färbte; sie wurde aber wieder vollständig hell beim Erkalten. Wird dieser Flüssigkeit aber nur eine äusserst geringe Spur einer traubenzuckerhaltigen Flüssigkeit zugesetzt, so färbt sie sich dunkler, sowie sie einige Sekunden gekocht hat; ist die Spur nicht allzu gering, so trübt sie sich beim Erkalten und setzt bald einen voluminösen Niederschlag ab. Dieser Niederschlag enthält Eisenoxydul, weiter habe ich ihn aber nicht auf seine Zusammensetzung untersucht, auch nicht geprüft, ob diese Methode zur quantitativen Bestimmung des Traubenzuckers dienen kann, was aber sehr wahrscheinlich ist.

Dieses Reagens giebt an Empfindlichkeit dem schönen, und auch sehr empfindlichen, von Böttger angegebenen, basischen salpetersauren Wismuthoxyd nichts nach und ist, wie ich glaube, dasjenige, welches die unzweideutigste Anzeige giebt. Die Flüssigkeit stelle ich dar, indem ich 60 Grm. Weinsteinsäure und 120 Grm. krystallisirtes kohlsaures Natron in 250 C. C. Wasser auflöse, in andern 250 C. C. Wasser löse ich von derselben Soda noch einmal 120 Grm. auf und giesse beide Flüssigkeiten nach dem Erkalten zusammen. Endlich setze ich 5—6 Grammen krystallisirtes Eisenchlorid hinzu, lasse das Ganze einige Minuten sieden und filtrire die hellgelbe Flüssigkeit. Ich habe diese Flüs-

sigkeit bei gewöhnlichem Tageslicht und bei gewöhnlicher Temperatur schon einige Monate stehen, ohne die geringste Veränderung wahrgenommen zu haben.

## XV.

### Zersetzungsprodukte des fettsauren Kalks.

Die Destillationsprodukte des fettsauren Kalks, welche auch Calvi untersucht hat (s. dies. Journ. LXIV, 35), fand Dr. T. Petersen (Ann. d. Chem. u. Pharm. CIII, 184) von bedeutend geringerem Sauerstoffgehalt in dem flüchtigen Antheil, indem nämlich die Destillate von 90—100° und von 160° Siedepunkt folgende Zusammensetzung hatten:

	90—100°	160°
C	82,45	82,58
H	14,15	13,40
O	3,40	4,02

Die ölartige Flüssigkeit besass den aromatischen Geruch der Aldehyde und deren Reaction und enthält ohne Zweifel Propylaldehyd und Oenanthylaldehyd, denn sie gab nach der Oxydation mit schwacher Salpetersäure und Neutralisirung mit Alkali bei Zusatz von salpetersaurem Silberoxyd theils unlösliches önanthylsaurer Silberoxyd, theils glänzende Blättchen eines löslichen Silbersalzes mit dem Silbergehalt des propionsauren Silberoxyds und beim Kochen trat Reduction von Silber ein. Durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure bildete sich eine schwere Flüssigkeit, vom Geruch nach bitterm Mandeln und Pfeffermünze, welche mit Chlorkalk die bekannte Reaction des Benzins (Anilins) gab.

Ausser der ölartigen Flüssigkeit, die nach der Rectification über Kalk bei 80° zu sieden begann und zum grössten Theil zwischen 180—280° überging, erhielt der Verf. noch einen festen Körper, den er *Sebacin* nennt. Dieser setzt sich gegen Ende der Destillation an die

Wände des Retortenhalses und der Vorlage an und scheidet sich allmählich in reichlicher Menge aus den flüssigen Destillationsprodukten aus, in denen er eben so leicht löslich ist, wie in Aether und Alkohol. Von Wasser wird er nicht gelöst, von concentrirter Schwefel- und Salpetersäure und von Aetzkali wenig angegriffen. In Schwefelsäure löst er sich mit rother Farbe und scheidet sich bei Zusatz von Wasser wieder daraus ab. Das Sebacin ist geruch- und geschmacklos, leichter als Wasser, schmilzt bei 55° und bedarf zu seiner Verflüchtigung mehr als 300°. Seine einfachste Formel ist  $C_{20}H_{38}$  und die procentige Zusammensetzung der aus Alkohol umkrystallisirten Substanz

C	86,70
H	13,28

Die zu den Versuchen verwandte Fettsäure wurde durch Verseifung von Ricinusöl mit starker Natronlauge, Zersetzung des fettsauren Natrons mit Salzsäure und Reinigung der Fettsäure durch Thierkohle und Umkrystallisiren gewonnen. Das Kalksalz wurde sowohl durch Absättigung der Säure mit Kalkmilch, als auch durch Fällung des fettsauren Natrons mit Chlorcalcium bereitet und mit überschüssigem Kalk der Destillation unterworfen.

---

## XVI.

### Produkte der Einwirkung von wasserfreier Schwefelsäure auf Chlorwasserstoff und Chloräthyl.

Die schon früher von A. W. Williamson (s. dies. Journ. LXII, 377) dargestellte Verbindung  $S_2O_6HCl$  hat Rob. Williamson ebenfalls zum Gegenstand seiner Untersuchung gemacht (*Quart. Journ. of the Chem. Soc. Jul. 1857, X, 97*).

Der Verf. fand, dass dieselbe nicht bloß vermitteltst Phosphorchlorid und  $H\ddot{S}$ , sondern auch durch Einwirkung

von Chlorschwefel und Chlor auf Schwefelsäure, von Chlor auf feuchtes schwefligsaures Gas in Rothgluth und bei Anwesenheit von Platinschwarz und endlich von Chlorwasserstoff auf  $\overset{\text{III}}{\text{S}}$  entstehe. Er behauptet auch gleich seinem Vorgänger, dass die von H. Rose entdeckten Verbindungen der wasserfreien Schwefelsäure mit den Chloriden der Alkalimetalte nichts anderes als die Salze der obigen Säure seien und dass auch höchst wahrscheinlich Rose's Verbindung  $\text{S}_2\text{O}_5\text{Cl}$  identisch sei mit dieser Verbindung.

Die Analyse derselben hat der Verf. mit einem Material angestellt, welches durch Sättigung wasserfreier Schwefelsäure mit über  $\overset{\text{III}}{\text{P}}$  getrocknetem Chlorwasserstoff erhalten war. Die Substanz stimmte in allen Eigenschaften mit dem früher beschriebenen Produkt (s. dies. Journ. LXII, 377) überein, und er bemerkt nur nachträglich, als von W. Williamson ihm mitgetheilt, dass auf den Kochpunkt =  $145^\circ$  kein Werth zu legen sei, da die Säure bei wiederholter Destillation sich stets zerlege in Chlorschwefelsäure und Schwefelsäurehydrat. Die Analyse der Chlorwasserstoff-Schwefelsäure lieferte bei Zersetzung mit Wasser Zahlen, welche mit der Formel  $\text{SO}_3\text{HCl}$  übereinstimmen, in 100 Theilen:

			Berechnet.
$\overset{\text{III}}{\text{S}}$	69,87	68,93	68,6
HCl	30,13	31,08	31,4

Der Aether dieser Säure,  $\text{S}_2\text{O}_6\text{C}_4\text{H}_5\text{Cl}$ , bildet sich direct durch Vereinigung von Chloräthyl mit wasserfreier Schwefelsäure und ist eine farblose, öartige, stechend riechende Flüssigkeit, die zwar mit Wasser sich zerlegt, aber wochenlang unter Wasser liegen kann, ehe dies vollständig geschieht. Das Zersetzungsprodukt liefert mit Baryt ein lösliches Salz, wahrscheinlich schwefelweinsaure Baryterde. Die obige Formel hat der Verf. dadurch ermittelt, dass er die Gewichtszunahme der in Kugeln eingeschmolzenen  $\overset{\text{III}}{\text{S}}$  an Chloräthyl erforschte.

Dieselbe Substanz scheint sich zu bilden, wenn absoluter Alkohol zur Chlorschwefelsäure gesetzt wird.

## XVII.

## Sulphanissäure.

Nach dem Vorgang von Buckton und Hofmann (s. dies. Journ. LXVIII, 43 u. LXX, 470) hat L. Zervas (Ann. d. Chem. u. Pharm. CIII, 338) die gepaarten Schwefelsäuren der Anissäure dargestellt. Die zu diesem Zweck erforderliche Anissäure gewann der Verf. reichlicher als bisher durch Behandlung von 1 Th. Anisöl mit 6 Th. zweifach chromsaurem Kali und 7 Th. Schwefelsäurehydrat.

Wenn Anissäure mit rauchender Schwefelsäure einige Stunden im Wasserbad digerirt wird, so erhält man bei nachherigem Verdünnen mit Wasser eine klare Lösung, die, mit kohlensaurem Bleioxyd neutralisirt, schöne Krystalle von

*sulphanissaurem Bleioxyd* giebt. Diese sind wenig in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich und fast gar nicht in Alkohol; aber die Löslichkeit vermindert sich durch wiederholtes Krystallisiren. Das bei 100° getrocknete Salz besteht aus  $C_{16}H_8Pb_2S_2O_{14}$ , krystallisirt enthält es noch 2 Atome Wasser. Aus diesem Salze erhält man durch Zersetzung mittelst Schwefelwasserstoff die

*Sulphanissäure*, welche, eingedampft, in Alkohol lösliche, in Aether unlösliche Krystallnadeln bildet. Dieselben lassen sich, nachdem sie im Wasserbad getrocknet sind, bis auf 170° erhitzen, ohne zu schmelzen oder zu zerfallen. Ueber Schwefelsäure getrocknet bestehen die Krystalle aus  $C_{16}H_8S_2O_{12} + 2H$ .

Das *Barytsalz*, durch Sättigung der Säure dargestellt, bildet schöne, leicht lösliche Krystalle  $C_{16}H_8Ba_2S_2O_{12} + 2H$ .

Die Salze der Alkalien krystallisiren leicht, namentlich das Ammoniaksalz; das Silbersalz ist in Wasser schwer löslich.

*Disulphanisolsäure*. Wenn Anissäure und rauchende Schwefelsäure bei 140° auf einander wirken, so entweicht Kohlenensäure und es entsteht, wie bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Essigschwefelsäure, die entsprechende Disul-



phosäure. Die Disulphanisolsäure wird am zweckmässigsten zuerst an Bleioxyd gebunden, das mit Alkohol ausgefällte Bleisalz durch Schwefelwasserstoff zersetzt und aus der freien Säure das *Barytsalz* gewonnen. Dieses bildet umkrystallisirt farblose Körner von der Zusammensetzung  $C_{14}H_8Ba_2S_4O_{16} = C_{14}H_8Ba_2S_4O_{14} + 2\dot{H}$ . Aus dem Bleisalz isolirt, zersetzte sich die freie Säure im Kochen.

Durch Behandlung des Anisols mit rauchender Schwefelsäure bildete sich ebenfalls Disulphanisolsäure, wie die Eigenschaften und Analyse des daraus gewonnenen Barytsalzes nachwiesen.

Vorläufige Versuche von B. Duppa haben gezeigt, dass auch die Salicylsäure sich leicht in eine gepaarte Schwefelsäureverbindung, die Sulphosalicylsäure  $C_{14}H_6S_2O_{12}$ , überführen lässt und dass bei  $180^\circ$  und Anwesenheit von überschüssiger Schwefelsäure die Salicylsäure Kohlenstoff in Gestalt von Kohlensäure verliert und dabei höchst wahrscheinlich Disulphophenylsäure entsteht.

---

## XVIII.

### Ueber Nitrophenol.

Bei Versuchen, welche die Bildung der Alkohole aus gewissen Stoffen unter Einwirkung der salpetrigen Säure zum Zweck hatten, beobachtete A. W. Hofmann (Ann. d. Chem. u. Pharm. CIII, 347) in der That dieses, fand aber stets, dass sich reichlicher und lieber eine Nitroverbindung bildet. Bei solcher Gelegenheit constatirte er die Verwandlung des Anilins in Phenylalkohol und die Bildung des *Nitrophenols*.

Die Darstellung des letzteren ist stets mühselig und giebt wenig Ausbeute, mag man Anilin mit salpetriger Säure behandeln und dann mit Wasser destilliren, oder Phenylalkohol mit Salpetersäure.

Der Verf. hält für das vortheilhafteste, kleine Mengen Phenylalkohol stark abgekühlt mit ebenfalls erkälteter concentrirtester Salpetersäure zu mischen und das Gemenge augenblicklich mit Wasser zu versetzen. Beim Destilliren mit Wasser gehen gelbe Oeltröpfchen über, die gewöhnlich schon im Retortenhals krystallisiren.

Das *Nitrophenol* bildet schöne lichtgelbe Krystalle von aromatischem Geruch, 42° Schmelzpunkt und 216° Siedepunkt. Die Analyse ergab die Formel  $C_{12} \left. \begin{matrix} H_5 \\ NO_4 \end{matrix} \right\} O_2$ , in 100 Th.

	Berechnet.		
C	50,75	51,45	51,79
H	3,96	3,71	3,59

Es ist wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich, und zwar mit entschieden saurer Reaction. Mit den Alkalien liefert es sogleich scharlachrothe, krystallinische Salze, die äusserst leicht in reinem Wasser löslich sind. Das Nitrophenol kann daher nach Laurent Nitrophenasäure heissen.

Die Natronverbindung lässt sich am leichtesten rein darstellen, weil sie aus absolutem Alkohol umkrystallisirbar ist. Sie besteht aus  $C_{12} \left. \begin{matrix} H_4 \\ NO_4 \end{matrix} \right\} Na$  }  $O_2$  und wird durch Bleizucker, Silbersalz und Quecksilberchlorid orangeroth gefällt. Das Silbersalz ist gelatinös und im Wasser ziemlich löslich.

Wird die Kalilösung des Nitrophenols mit Schwefelwasserstoff behandelt, so entsteht eine in weissen Nadeln krystallisirende Substanz, die schwach saure und schwach basische Eigenschaften hat und vom Verf. *Amidophenol* genannt wird. Ihre Entstehung lässt die Zusammensetzung  $C_{12} \left. \begin{matrix} H_5 \\ NH_2 \end{matrix} \right\} O_2$  vermuthen. Das Amidophenol löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether, zersetzt sich aber leicht an der Luft, indem es sich schwärzt.

## XIX.

## Ueber das Tribromhydrin und die damit isomeren Verbindungen.

Von

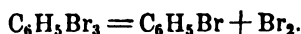
Berthelot.

*(Compt. rend. 1857. t. XLV. (N. 9.) p. 304.)*

Wenn man von den Reactionen sowie von den chemischen Funktionen der Körper absieht und nur die Gewichtsverhältnisse ihrer Elemente berücksichtigt, so wird man darauf geführt, die Formeln der Glycerinverbindungen abzuleiten von der Atomengruppe,  $C_6H_5$ , welche dieselbe Zusammensetzung hat, wie das von Luca und mir (Dies. Journ. 68, 493) entdeckte Allyl.

Das Glycerin stellt sich dann dar als ein Trihydrat des Allyltritoxyds,  $C_6H_5O_3, 3HO$ ; der Glycerinsäureäther als ein Allyltritoxyd,  $C_6H_5O_3$ ; das Trichlorhydrin als Allyltrichlorür,  $C_6H_5Cl_3$ ; das Tribromhydrin als Allyltribromür,  $C_6H_5Br_3$ . Da nun das Isotribromhydrin gleichfalls mit Recht Allyltribromür genannt worden ist, und demnach diese Verbindung sich vom Tribromhydrin, weder durch ihren Namen, noch durch ihre Formel, noch auch durch die theoretische Zusammensetzung unterscheidet, welche der Name und die Formel ausdrücken sollen, so würden die Beziehungen der Isomerie zwischen diesen zwei Körpern unerklärt bleiben.

Dasselbe gilt von dem ebenfalls damit isomeren Körper, dem bromirten Propylenbromür,  $C_6H_5Br_3$ . Dieser Körper entsteht bekanntlich durch Verbindung von Brom mit Allylbromwasserstoffäther:



Die Zahlenverhältnisse, welche zwischen dem Kohlenstoff und dem Wasserstoff des Allylbromwasserstoffäthers,  $C_6H_5Br$ , existiren, haben dahin geführt, diesen Körper als eine Verbindung des Allyls mit Brom zu gleichen Aequi-

valenten zu betrachten:  $C_6H_5 + Br$ . Verbindet man aber dieses Bromür,  $C_6H_5Br$ , mit zwei neuen Aequivalenten Brom,  $Br_2$ , so erhält man nothwendig ein Allylbromür,  $C_6H_5Br_3$ , auf dieselbe Weise, als das Tribromür des Kupfers aus der Vereinigung von Brom mit Kupferprotobromür entsteht.

Demnach müssten nach den Regeln dieser sogenannten rationellen Schreibweise die drei isomeren Körper: Tribromhydrin, Isotribromhydrin und bromirtes Propylenbromür, nothwendig mit demselben Namen bezeichnet werden.

Ich will einige Widersprüche angeben zwischen den Eigenschaften des hypothetischen Allyls und den wirklichen Eigenschaften dieses Kohlenwasserstoffes.

Das Allyl,  $C_6H_5$ , verbindet sich bei Einwirkung des Broms leicht mit demselben. Die entstehende Verbindung ist aber weder der Allylbromwasserstoffäther,  $C_6H_5Br$ , (hypothetisches Allylprotobromür), noch das Tribromhydrin oder ein von den zwei mit dem Tribromhydrin isomeren Körpern,  $C_6H_5Br_2$ ; sie ist diejenige, welche allein mit Recht den Namen Allylbromür erhalten kann, da sie die einzige ist, für welche die Resultate der Analyse durch die der Synthese bestätigt worden ist.

## XX.

### Ueber die Zersetzung einiger Salze, besonders der Bleisalze durch den elektrischen Strom.

Von  
C. Despretz.

(*Compt. rend. 1857. t. XLV. (No. 14.) p. 449.*)

Bei einem Versuche das Verhältniss kennen zu lernen, in welchem sich Kupfer und Blei am negativen Pole abscheiden, wenn eine gemischte Auflösung der essigsauren

Verbindungen beider Metalle durch den elektrischen Strom zersetzt wird, beobachtete ich folgende nicht uninteressante Thatsache. Statt, wie ich hoffte, die beiden Metalle vereinigt am negativen Pole zu sehen, trennten sie sich, das Blei schied sich als Oxyd am positiven Pole und das Kupfer in metallischem Zustande am negativen ab.

Der Versuch, bei welchem ich dies beobachtete, war folgender. Es wurde eine Auflösung von essigsaurem Kupferoxyd und essigsaurem Bleioxyd zu gleichen Aequivalenten in 7—8 Theilen Wasser durch zwei Bunsen'sche Elemente zersetzt. Sobald die Kette geschlossen ist nimmt die negative Platin-Platte (Kohle) eine röthlich-braune Farbe an.

Wenn der Versuch 8—10 Stunden dauert, so wird die Abscheidung immer dicker. Die positive Platte bedeckt sich mit einer schwarzen Schicht, als ob sie mit einem schwarzen Firniss überzogen wäre.

Dauert der Versuch noch länger, so löst sich die Abscheidung an gewissen Punkten in Blättern los, die entweder in der Flüssigkeit niederfallen oder durch adhären-des Gas an die Oberfläche derselben gehoben werden.

Die Abscheidung am negativen Pole ist rothes Kupfer, gemengt mit Spuren von Blei. Es löst sich schnell bei gewöhnlicher Temperatur in reiner Salpetersäure von 36° oder einer mit Wasser verdünnten Säure.

Die schwarze Abscheidung am positiven Pole löst sich dagegen nicht oder nur schwierig und in kleinen Mengen in Salpetersäure von 36° oder einer mit 1—2 Volumen Wasser verdünnten Säure, und selbst nicht beim Sieden und bei mehrtägigem Contact. Fügt man aber Salzsäure zu, so ist die Einwirkung lebhaft und die schwarze Substanz wird in weisses Chlorblei umgewandelt. Dieses Chlorür wird durch Behandlung mit überschüssiger Salpetersäure zu salpetersaurem Bleioxyd.

Beim Erhitzen der schwarzen Substanz in einer Glasröhre über einer Weingeistlampe nimmt dieselbe die rothe Farbe des chromsauren Kalis an, ohne ihre blättrige Form zu verlieren. Sie giebt nun beim Pulverisiren ein ziegelrothes Pulver. Behandelt man dasselbe mit Salpetersäure,

so löst sich ein Theil, während ein schwarzer Rückstand bleibt. Einige andere Versuche zeigten, dass diese schwarze Substanz Bleisuperoxyd ist.

Ich machte nun einige Versuche um zu sehen, ob die Bildung der schwarzen Substanz von der Gegenwart des Kupfers abhängt, oder ob dieselbe auch aus essigsaurem Bleioxyd allein entsteht.

Diese Versuche zeigten, dass sowohl das salpetersaure als das reine oder käufliche essigsaure Bleioxyd am positiven Pole dieselbe schwarze Substanz und am negativen metallisches Blei giebt. Ebenso erhält man aus einem Gemenge von essigsaurem Blei und essigsaurem Cadmium am positiven Pole dieselbe schwarze Substanz und am negativen Blei gemengt mit Cadmium.

Dies führte natürlich darauf zu versuchen ob andere Salze ähnliche Resultate gäben. Essigsaures Manganoxydul gab am negativen Pole nichts, lieferte aber am positiven eine schwarze oxydirte Verbindung.

Die Abwesenheit einer Ausscheidung am negativen Pole rührt wahrscheinlich daher, dass das Metall sich auflöst in der freien Säure, in dem Maasse als es sich abscheidet. Die schwarze Abscheidung am negativen Pole ist weder Mangan, noch Oxydul, noch Mangansäure, sie ist unveränderlich in lufthaltigem Wasser und unlöslich in Salpetersäure. Bei gewöhnlicher Temperatur löst sie sich in verdünnter Schwefelsäure mit rother Farbe.

Das weinsaure Antimonoxyd-Kali giebt am negativen Pole krystallinisches, metallisches Antimon, an der positiven Platte eine gelblich-rothe Schicht. Das Gelb waltet nach einigen Tagen vor. Nach achttägigem Aufbewahren unter destillirtem Wasser wurde das Produkt rein gelb; es ist wahrscheinlich wasserfreie Antimonsäure.

Ich werde untersuchen ob sich andere Metalle als das Blei, Antimon und Mangan in ihren Lösungen unter dem Einfluss des elektrischen Stromes ebenso verhalten, was wahrscheinlich der Fall ist, und ob uns die Säule ein Mittel an die Hand giebt, oxydirte Verbindungen, Metallsäuren darzustellen, welche man noch nicht kennt oder die

man nur schwierig erzeugen kann. Der Versuch kann dies allein darthun.

Wie aber bilden sich diese Verbindungen am positiven Pole, welche nicht in der Auflösung vorhanden sind? Es ist nicht gut anzunehmen, dass ein Theil des Metalls sich am positiven Pole abscheidet und sich oxydirt, indem er den an demselben Pole entwickelten Sauerstoff aufnimmt. Wahrscheinlich ist es, dass diese Theilung am negativen Pole vorgeht, dass ein Theil des Oxyds seinen Sauerstoff an einen andern Theil desselben abgiebt, welcher dadurch die Eigenschaft einer Säure annimmt und an den positiven Pol geht. Sind dies genau die Ursachen, so müsste sich bei Zersetzung der Bleisalze die Hälfte des Bleis am positiven Pol im Zustande des Ueberoxyds oder der Bleisäure, die andere Hälfte am negativen Pol im metallischen Zustande abscheiden. Durch diese Ansicht würde das Gesetz der chemischen Zersetzungen nicht alterirt sein.

Man wird vielleicht fragen ob die erwähnte Erscheinung nicht abhängig ist von der Intensität des Stromes; ich habe über diesen Punkt folgende Erfahrungen gemacht. Eine Auflösung von salpetersaurem oder essigsäurem Bleioxyd der Wirkung von 1, 2, 3, 20 oder 100 Bunsen'schen Elementen unterworfen, giebt fast augenblicklich die schwarze Substanz am positiven Pol und Blei in krystallinischen und glänzenden Blättern am negativen Pol. Mit dem einzigen Unterschied, dass das durch 20 oder 100 Elemente erzeugte schwarze Produkt auf seiner Oberfläche nicht so gleichförmig ist, wie das durch 2 Elemente entstandene, es ist matt, nicht compact etc. Mit einem einzigen Elemente zeigt der Versuch den besondern Character, dass sich weder am negativen, noch am positiven Pol Gas entwickelt. Es ist wahrscheinlich nach der angenommenen Ansicht, dass ein Theil des Metalloxyds seinen Sauerstoff an den nicht zersetzten Theil abgiebt, welcher sich ohne Einfluss der Zersetzung des Wassers höher oxydirt.

Auch das salpetersaure Wismuthoxyd färbte die positive Platte roth-braun; da ich aber nur einige Grammen des

Salzes angewendet, war die Abscheidung zu gering, um untersucht werden zu können; wesshalb ich den Versuch wiederholen werde.

So unvollständig diese Notiz auch noch sein möge, so glaubte ich doch die Thatsachen der Theilung des Bleies, des Antimons und des Mangans in einen oxydirten und in einen metallischen Theil, sowie die fast vollständige Trennung des Kupfers und des Bleies durch den galvanischen Strom schon jetzt veröffentlichen zu müssen.

---

## XXI.

### Analyse der neu erbohrten Schwefelquelle zu Bad Homburg.

Von

Professor Dr. **R. Fresenius**,  
Herzoglich Nass. Geh. Hofrath.

Die neu erbohrte Schwefelquelle zu Bad Homburg liegt etwa 100 Schritte links von der Allee, welche den Kaiserbrunnen mit dem Elisabethenbrunnen verbindet. Sie ist gut gefasst, kommt in einer inmitten des Wiesenplanes angebrachten Vertiefung zu Tage und strömt dort aus einem kleinen Becken von Argentan aus, welches sich in einem runden Sandsteinbassin befindet.

Dem Bohrregister entnehme ich folgende Angaben über Tiefe der Bohrung und Art der Gebirgsschichten:

„Nachdem der Bohrschacht bis zu einer Tiefe von 23 Fuss durch röthlichen, eisenhaltigen Thon (5'), Braunkohlenthon (2' 6"), Kies (10' 6"), gelben Letten (1' 6"), blauen Schiefer (3' 6") niedergeführt war, begann (am 24. November 1856) die eigentliche Bohrung. Der blaue Schiefer hielt an bis zu 42', und von da bis 58' 6" folgte gelber Letten mit vielen Quarzstücken, dann weissgrünlicher Schiefer mit vielen Quarz bis 100' 6". Jetzt

6\*



trat weisslicher Thonschiefer, bei 109' bläulicher Thonschiefer mit Quarz auf, der mit Variationen ins weissbläuliche und grünliche anhielt bis 286'. Nun wurde der Schiefer blau und sehr quarzreich, bei 302' blauröthlich, bei 306' röthlich, bei 324' wieder grünlich, immer blieb er reich an Quarz. Die ganze Tiefe des Bohrloches beträgt 336' 2".

Bei 51' gewahrte man Gasperlen auf dem Wasserspiegel des Bohrloches, das Wasser zeigte schon Salzgehalt, bei 114' stieg derselbe, bei 181' vermehrte er sich wiederum und bei 239' erreichte er seinen Höhepunkt." So weit der Auszug aus dem Bohrregister.

Ich besuchte die Quelle am 8. September 1857. Sie lieferte in der Minute 6265 C. C. Wasser, also in der Stunde 376 Liter und in 24 Stunden 9024 Liter Wasser.

Das Wasser erscheint, frisch der Quelle entnommen, vollkommen klar. Es ist in dem Becken, aus welchem es ausströmt, durch aufsteigende Gasblasen in steter Bewegung. Die Quantität des frei ausströmenden Gases betrug in der Minute 222 C. C.

Der Geschmack des Wassers ist angenehm, er lässt sogleich einen Gehalt desselben an Kochsalz, Eisenoxydul, Schwefelwasserstoff und Kohlensäure erkennen. Schon so, mehr noch beim Schütteln in halbgefüllter Flasche, wobei sich viel Gas entbindet, riecht das Wasser entschieden nach Schwefelwasserstoff.

Die Temperatur desselben betrug (bei 23,8° C., gleich 19° R. Temperatur der äusseren Luft) 11,28° C. = 9,02° R.

Die Bestimmung des Schwefelwasserstoffes wurde an der Quelle vorgenommen mit Hülfe einer Jodlösung, welche im Cubikcentimeter 0,001 Grm. Jod enthielt. Nachdem die Beziehung zwischen dem Wasser und der Jodlösung durch einen Vorversuch festgestellt war, brachte man 12 C. C. Jodlösung in eine grössere Flasche, liess mit Hülfe eines Stechhebers, der wiederholt gefüllt wurde, 1100 C. C. Wasser in die Jodlösung fliessen, brachte etwas dünnen Stärkekleister, dann noch so viel Jodlösung hinzu, bis die Jodamylumreaktion eben eintrat. Im Mittel von 4 sehr genau stimmenden Versuchen wurden gebraucht

13,1 C. C. Jodlösung. Da nun 1,1 C. C. derselben Jodlösung nöthig war, um 1100 C. C. reinem, mit Stärkekleister versetztem Wasser von derselben Temperatur die gleiche Bläuung zu ertheilen, so sind für 1100 C. C. Homburger Wasser 12 C. C. Jodlösung oder 0,012 Grm. Jod in Rechnung zu bringen, welche entsprechen 0,001606 Grm. Schwefelwasserstoff. 1000 Grm. Wasser enthalten somit 0,001460 Grm.

Die Bestimmung der Kohlensäure mittelst Chlorbaryum und Ammon wurde an der Quelle begonnen, zum Behufe der eigentlichen Analyse aber eine grosse Menge Wasser in mit Glasstopfen versehene Flaschen gefüllt und in mein Laboratorium nach Wiesbaden transportirt. Da ein vorläufiger in Homburg ausgeführter Versuch gelehrt hatte, dass das aus der Quelle frei strömende Gas nicht vollständig durch Kalilauge absorbirt werde, so füllte ich mehre Kolben mit dem Quellengase und nahm sie hermetisch verschlossen zu weiterer Untersuchung mit.

Das Verhalten des Wassers zu den wichtigsten Reagentien wurde gleich an der Quelle geprüft.

Ammon brachte einen anfangs ein wenig schwärzlich (durch Schwefeleisen) erscheinenden, starken Niederschlag hervor.

Schüttelte man das Wasser, bis die freie Kohlensäure möglichst entfernt war, in halbgefüllter Flasche und fügte dann Salzsäure zu, so zeigte sich eine nur sehr mässige Kohlensäureentwicklung.

Salpetersaures Silberoxyd gab einen sehr starken, oxalsaures Ammon einen starken, Chlorbaryum einen geringen Niederschlag. Gerbsäure lieferte eine stark rothviolette, Gallussäure eine tief blauviolette Färbung, bei Zusatz von Ferridcyankalium und etwas Salzsäure trat stark blaue Reaction ein. Bei Zusatz von wenig Kupfervitriollösung zu viel Wasser nahm letzteres eine schwach bräunliche Farbe (durch ausgeschiedenes Schwefelkupfer) an.

Bleibt das Wasser eine Zeit lang in Flaschen stehen, welche nicht vollkommen gegen die Einwirkung der Luft geschützt sind, so macht sich deren Einfluss zunächst dadurch geltend, dass das Wasser seinen Geruch nach

Schwefelwasserstoff verliert; später geht ein kleiner Theil des Eisenoxyduls in Oxyd über und beginnt sich in Verbindung mit etwas Phosphorsäure und Kieselsäure auszuschcheiden. Das Wasser nimmt in dieser Periode eine weissliche Trübung an. Schreitet die oxydirende Einwirkung der Luft weiter fort, so schlägt sich ein starker voluminöser gelblichrother Niederschlag zu Boden, der den ganzen Eisengehalt des Wassers enthält.

Bei der genauen qualitativen Analyse einer grösseren Menge dieses Niederschlages zeigte es sich, dass er neben einer grossen Menge von *Eisenoxydhydrat* etwas *Kieselsäure*, eine geringe, aber bestimmbare Menge *Phosphorsäure* und eine äusserst geringe Spur *Arsensäure* enthielt.

Das von dem genannten Niederschlage abfiltrirte Wasser lieferte beim Eindampfen mit kohlen saurem Natron einen fast rein weissen Niederschlag, der geringe, aber wägbare Mengen *Manganoxydul* und kohlen sauren *Baryt*, dagegen bedeutende Mengen von kohlen saurem *Kalk* und kohlen saurer *Magnesia*, ferner etwas *Kieselsäure* enthielt.

In der von dem beim Kochen entstandenen Niederschlage abfiltrirten Flüssigkeit fanden sich von Basen: *Natron* (sehr viel), *Kali* etwas und *Lithion* in Spuren neben einem Antheil *Magnesia*, die bekanntlich beim Kochen mit kohlen saurem Natron nicht vollständig gefällt wird, — von Säuren und sie vertretenden Körpern: *Chlor* (sehr viel), *Jod* und *Brom* deutliche aber unwägbare Spuren, *Schwefelsäure* in mässiger Menge, *Borsäure* und *Salpetersäure* in geringen Spuren.

Versuche zur Auffindung von Fluor, Quellsäure und Quellsatzsäure im unlöslichen Theil des in einer Silber schale dargestellten Abdampfungsrückstandes einer weiteren grossen Wassermenge gaben negatige Resultate, dagegen wurden ungemein geringe Spuren von *Thonerde* entdeckt, ferner geringe Mengen von löslichen *organischen Stoffen* und endlich, bei einer besonderen Prüfung, eine wägbare Menge von *Ammon.* — Eine ganz frische Sendung Wasser wurde zur Aufsuchung flüchtiger organischer Säuren verwandt, solche jedoch nicht gefunden.

Die quantitative Analyse wurde in allen Theilen minde-

stens doppelt ausgeführt. Die Methode und Originalzahlen ergeben sich aus dem Folgenden. Die zu den verschiedenen Bestimmungen verwendeten Wassermengen wurden alle unmittelbar nach meiner Rückkehr nach Wiesbaden abgewogen, als das Wasser noch klar war.

### 1) *Bestimmung der Kieselsäure.*

1000 Grm. Wasser wurden unter Zusatz von etwas Salzsäure in einer Platinschale im Wasserbade zur Trockne verdampft. Der Rückstand mit Salzsäure und Wasser behandelt hinterliess Kieselsäure	0,0207 Grm.
1000 Grm. lieferten ferner	0,0195 „
Mittel	0,0201 „

### 2) *Bestimmung des Eisenoxyduls.*

Das in 1 erhaltene Filtrat wurde mit Ammon gefällt, der Niederschlag ausgewaschen, wieder in Salzsäure gelöst und nochmals mit Ammon gefällt. Das erhaltene Eisenoxyd betrug geglüht	0,0543 Grm.
1000 Grm. lieferten ferner	0,0551 „
„ „ „ „	0,0552 „

Es wurde nun das Eisen auch noch maassanalytisch in der Art bestimmt, dass 1000 Grm. Wasser mit Salzsäure auf ein kleines Volum eingedampft, das Eisenoxyd mit Zink reducirt und das Oxydul wieder mit übermangansaurem Kali oxydirt wurde:

1000 Grm. Wasser gaben so	0,0566 „
1000 „ „ „ „	0,0552 „
Mittel	0,0553 „

entsprechend Eisenoxydul 0,04977 p. M.

3) Die von dem Eisenoxydhydrat abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit oxalsaurem Ammon versetzt, der oxalsaure Kalk nach mässigem Auswaschen, (um ihn von mitniedergefallener Magnesia zu befreien) nochmals in Salzsäure gelöst und die Lösung wiederum mit Ammon und etwas oxalsaurem Ammon niedergeschlagen. Der ausgewaschene oxalsaure Kalk wurde durch gelindes Glühen in kohlen-sauren übergeführt und als solcher gewogen.

1000 Grm. Wasser lieferten 0,6705  
 " " " " " " " " " " " " 0,6697

1000 Grm. Wasser wurden auf  $\frac{1}{2}$  eingekocht, der entstehende Niederschlag abfiltrirt und in angegebener Weise der Kalk im Niederschlag und im Filtrat einzeln bestimmt. Jener lieferte 0,66512, dieses 0,00620 kohlensaurer Kalk. Da letztere kleine Menge der Löslichkeit des kohlensaurer Kalks in Wasser entspricht, so ergibt sich, dass aller Kalk als kohlensaurer (und spurenweise als phosphorsaurer) Kalk vorhanden ist. Ich führe aus diesem Grunde die Summe der im Niederschlag und Filtrat gefundenen Kalkmenge mit auf. Das Mittel der 3 Bestimmungen ist 0,6713  
0,6705,  
 entsprechend 0,375480 Kalk.

#### 4) Bestimmung der Magnesia.

Die von dem oxalsauren Kalk abfiltrirte Flüssigkeit lieferte mit phosphorsaurem Natron und Ammon gefällt, nach dem Glühen des Niederschlages 0,2696 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia.

1000 Grm. lieferten ferner 0,2683 „  
 Mittel 0,26895 „  
 entsprechend 0,096650 Magnesia.

Beim Kochen des Wassers fiel ein kleiner Theil der Magnesia nieder, der grössere blieb gelöst. Eine Bestimmung der Einzelmengen lieferte beim vorliegenden Wasser keinen sichern Anhaltspunkt zur Entscheidung der Frage, wie ein grosser Theil der Magnesia an Kohlensäure gebunden ist, da man sich nicht darauf verlassen konnte, dass alle vorhandene kohlensaure Magnesia beim Kochen vollständig niederfiel. Es wurde daher diese Frage erst bei der Berechnung der Analyse entschieden.

#### 5) Bestimmung des Chlors.

200,356 Grm. Wasser, mit salpetersaurem Silberoxyd unter Zusatz von Salpetersäure gefällt, lieferten

Chlorsilber	1,6157	Grm.
200,356 Grm. lieferten ferner	1,6157	„
entsprechend Chlor	0,399465	„
gleich 1,99378 p. M.		

6) *Bestimmung der Schwefelsäure.*

2000 Grm. Wasser wurden mit etwas Salzsäure versetzt, durch Abdampfen concentrirt, dann mit Chlorbaryum gefällt. Der Niederschlag von schwefelsaurem Baryt betrug

	0,0963	Grm.
2000 lieferten ferner	0,0913	„
	<u>0,0938</u>	„

Mittel

	0,0938	„
--	--------	---

gleich 0,0469 p. M., gleich 0,016091 p. M. Schwefelsäure.

7) *Bestimmung der Kohlensäure.*

Ein Stechheber, welcher 220,8 Grm. Homburger Wasser fasste, wurde wiederholt in Flaschen entleert, welche eine Auflösung von Chlorbaryum in Ammonflüssigkeit enthielten. Nach längerem Stehen der fest verschlossenen Flaschen auf dem Wasserbade wurde der Niederschlag je einer Flasche abfiltrirt, ausgewaschen, mit Salzsäure von bekanntem Gehalt in geringem Ueberschuss zusammengebracht, die Kohlensäure vorsichtig ausgetrieben, dann die noch freie Säure nach Zusatz von Lackmustinktur zurücktitrirt.

Zum Niederschlag der ersten Flasche wurden verwendet 20 C. C. Salzsäure und 18,7 Natronlauge, zu dem einer zweiten Flasche 20 C. C. Salzsäure und 18,6 C. C. Natronlauge.

Hieraus berechnet sich der Gehalt an Kohlensäure für

1000 Grm. Wasser	
bei 1. zu	2,6487 Grm.
bei 2. „	2,6543 „
Mittel	2,6516 „

8) *Bestimmung des Kalis und Natrons.*

500 Grm. Wasser wurden in einer Silberschale mit reiner Kalkmilch gekocht, filtrirt, das Filtrat eingeeengt und mit kohlensaurem Ammon und Ammon gefällt. Nach

längerem Digeriren filtrirte man ab, verdampfte das Filtrat in der Platinschale, glühte (wobei die geringe Menge schwefelsauren Alkalis durch den vorhandenen Salmiak in Chloralkalimetall überging) und wog schliesslich die vollkommen reinen Chloralkalimetalle. Ihre Menge

betrug	1,6105	Grm.
500 Grm. lieferten ferner	1,6115	"
Mittel	1,6110	"

gleich 3,2220 p. M.

In beiden Salzmengen wurde das Kali mit Platinchlorid einzeln bestimmt

1. lieferte	0,1975
2. „	0,1932
im Mittel	0,19535

gleich 0,3907 p. M. entsprechend 0,11919 Chlorkalium oder 0,075297 Kali.

Zieht man von obiger Summe =	3,22200
ab das Chlorkalium mit	0,11919
so bleibt	3,10281
Chlornatrium, enthaltend Natrium	1,220532

#### 9) Bestimmung des Ammons.

2000 Grm. Wasser wurden unter Zusatz reiner Kalkmilch destillirt, bis  $\frac{2}{5}$  übergegangen waren. Das Destillat wurde neuerdings in gleicher Weise behandelt, die durch Rectification erhaltene Flüssigkeit mit Salzsäure angesäuert, durch Abdampfen concentrirt und endlich der entstandene Salmiak mit Platinchlorid in Ammoniumplatinchlorid übergeführt, welches sowohl bei 100° C. getrocknet und gewogen, als auch durch Glühen in metallisches Platin übergeführt wurde.

Man erhielt 0,0770 Grm. Ammoniumplatinchlorid, gleich 0,0385 p. M. entsprechend Chlorammonium 0,00924

2000 Grm. lieferten Platin 0,0352, gleich 0,0176 p. M., entsprechend Chlorammonium 0,00951  
Mittel 0,00937  
entsprechend 0,00316 Ammonium.

10) *Bestimmung der Phosphorsäure.*

29065 Grm. Wasser liess man bei mässiger Luftwirkung in grossen Glasflaschen stehen, bis alles Eisen und mit diesem alle Phosphorsäure niedergeschlagen war. Der Niederschlag wurde abfiltrirt, ausgewaschen und mit 4 Theilen kohlensaurem Natron und etwas Salpeter geschmolzen. Die Masse zog man mit siedendem Wasser aus, neutralisirte sie mit Salzsäure, liess das Chlornatrium auskrystallisiren, wusch es aus und bestimmte die Phosphorsäure als phosphorsaure Ammonmagnesia, welche auf einem gewogenen Filterchen gesammelt, bei  $100^{\circ}$  C, getrocknet und als  $2\text{MgO}, \text{NH}_4\text{O}, \text{PO}_5 + \text{Aq.}$  gewogen wurde. Man erhielt 0,0666 Grm., denen eine nicht wägbare Menge arsensaurer Ammonmagnesia beigemischt war. Obige Zahl entspricht 0,00229 p. M., gleich 0,00046 p. M. Phosphorsäure.

11) *Bestimmung des Barytes.*

Das in 10 gleich anfangs erhaltene, von dem Eisenoxydhydratniederschlage getrennte Filtrat wurde unter Zusatz von kohlensaurem Natron eingedampft, so dass die Flüssigkeit immer alkalisch war. Der hierbei entstandene Niederschlag wurde unter Zusatz von etwas überschüssiger Salzsäure und von einigen Tropfen Schwefelsäure fast zur Trockne verdampft, dann Wasser zugesetzt und filtrirt. Nachdem man den Rückstand durch Auskochen mit kohlensaurem Natron vom grössten Theile der ihm beigemengten Kieselsäure befreit hatte, schmolz man ihn mit ein wenig kohlensaurem Natron, kochte die Masse mit Wasser aus, löste die kleine Menge Rückstand in etwas verdünnter Salzsäure und fällte mit Gypslösung. Es entstand sogleich ein Niederschlag von schwefelsaurem Baryt. Nach 24 Stunden filtrirte man ab, wog und prüfte dann — aber mit negativem Resultate — den Niederschlag auf Strontian. Das Gewicht des schwefelsauren Barytes betrug 0,0062 Grm., gleich 0,000213 p. M., gleich 0,000140 Baryt.

12) *Bestimmung des Manganoxydulox.*

Die in 11 erhaltene, von dem Baryt enthaltenden Rückstand abfiltrirte Flüssigkeit fällte man in einem verschlos-



senen Kolben mit gelblichem Schwefelammonium, filtrirte nach längerem Stehen ab, löste wieder in Salzsäure, fällte nochmals mit Schwefelammonium. Den durch geringen Eisengehalt noch etwas schwärzlichen Niederschlag löste man in Salzsäure, oxydirte mit Salpetersäure, fällte die Spur Eisen mit essigsauerm Natron in Siedhitze, filtrirte und bestimmte schliesslich das Mangan als Oxyduloxyd. Erhalten wurden 0,0360 Grm., entsprechend 0,001239 p. M., gleich 0,001152 p. M. Manganoxydul.

13) *Bestimmung der Gesammtmenge der fixen Bestandtheile.*

500 Grm. Wasser wurden in einer Platinschale verdampft und der Rückstand bei 180° getrocknet. Die Menge des Rückstandes betrug

	2,0798 Grm.
500 Grm lieferten	2,0623 „
Mittel	2,07105 „

entsprechend 4,14210 p. M.

**Berechnung der Analyse.**

*a. Schwefelsaures Kali.*

Schwefelsäure ist vorhanden nach 6	0,016091
bindet Kali	0,018947
zu schwefelsauerm Kali	0,035038

*b. Chlorkalium.*

Kali ist vorhanden nach 8	0,075297
Davon ist gebunden an Schwefelsäure nach a	0,018947
Rest	0,056350
entsprechend Kalium	0,046750
bindend Chlor	0,042510
zu Chlorkalium	0,089260

*c. Chlornatrium.*

Natrium ist vorhanden nach 8	1,220532
bindend Chlor	1,882280
zu Chlornatrium	3,102812

*d. Chlorammonium.*

Ammonium ist vorhanden nach 9	0,003160
bindend Chlor	0,006210
zu Chlorammonium	0,009370

*e. Chlormagnesium.*

Chlor ist vorhanden nach 5		1,993780
Davon ist gebunden		
an Kalium	nach b	0,042510
„ Natrium	„ c	1,882280
„ Ammonium	„ d	0,006210
	Summa	1,931000
	Rest	0,062780
	bindend Magnesium	0,021220
	zu Chlormagnesium	0,084000

Das an Chlor gebundene Magnesium entspricht 0,03537

Magnesia.

*f. Kohlensaure Magnesia.*

Magnesia ist vorhanden nach 4		0,096650
Davon entspricht dem Chlormagnesium nach e		0,035370
	Rest	0,061280
	bindend Kohlensäure	0,067408
	zu einfach kohlensaurer Magnesia	0,128688

*g. Phosphorsaurer Kalk.*

Phosphorsäure ist vorhanden nach 10		0,000460
	bindend Kalk	0,000541
	zu basisch phosphorsaurem Kalk	0,001001

*h. Kohlensaurer Kalk.*

Kalk ist vorhanden nach 3		0,375480
Davon ist gebunden an Phosphorsäure nach g		0,000541
	Rest	0,374939
	bindend Kohlensäure	0,294595
	zu einfach kohlensaurem Kalk	0,669534

*i. Kohlensaurer Baryt.*

Baryt ist vorhanden nach 11		0,000140
	bindend Kohlensäure	0,000040
	zu einfach kohlensaurem Baryt	0,000180

*k. Kohlensaures Eisenoxydul.*

Eisenoxydul ist zugegen nach 2		0,049770
	bindend Kohlensäure	0,030415
	zu einfach kohlensaurem Eisenoxydul	0,080185

*l. Kohlensaures Manganoxydul.*

Manganoxydul ist vorhanden nach 12	0,001152
bindend Kohlensäure	0,000704
zu einfach kohlensaurem Manganoxydul	0,001856

*m. Kieselsäure.*

Kieselsäure ist zugegen nach 1	0,020100
--------------------------------	----------

*n. Kohlensäure.*

Die Gesammtmenge der Kohlensäure beträgt nach 7. 2,651500

Davon ist gebunden zu einfach kohlen. Salzen:

an Magnesia nach f	0,067408	
„ Kalk „ h	0,294595,	
„ Baryt „ i	0,000040	
„ Eisenoxydul „ k	0,030415	
„ Manganoxydul „ l	0,000704	
	Summa	0,393162
	Rest	2,258338

Davon ist mit den einfach kohlen-sauren Salzen verbunden zu doppelt kohlensauren

Rest, völlig freie Kohlensäure	0,393162
	1,865176

**C o n t r o l e.**

Der durch Abdampfen erhaltene und bei 180° C. ge-trocknete Rückstand beträgt nach 13 4,142100

Vergleicht man damit die Summe der durch Einzelbestimmung gefundenen Salze in dem Zustande, in welchem sie im Rückstande enthalten sein mussten, nämlich:

Schwefelsaures Kali	0,035038
Chlorkalium	0,089260
Chlornatrium	3,102812
Chlormagnesium	0,084000
Kohlensaure Magnesia	0,128688
Phosphorsaurer Kalk	0,001001
Kohlensaurer Kalk	0,669534
Kohlensaurer Baryt	0,000180
Eisenoxyd	0,055300
Manganoxydul	0,001239
Kieselsäure	0,020100
so ergiebt sich	4,187152

Eine bessere Uebereinstimmung darf nicht erwartet werden, da das Chlormagnesium beim Abdampfen sein Chlor in Form von Chlorwasserstoff verliert und dafür Sauerstoff aufnimmt. Nimmt man an, dass diese Umwandlung vollständig vor sich gehe, so muss das an Magnesium gebundene Chlor = 0,06278 weniger dem ihm äquivalenten Sauerstoff = 0,01435, somit die Zahl 0,048430 von obiger Summe abgezogen werden. In diesem Falle vermindert sie sich auf 4,138722 und stimmt alsdann mit der direkt erhaltenen sehr nahe überein. Eine andere Ursache, welche bei dieser Controle kleine Differenzen herbeiführt, ist der Umstand, dass das Chlorammonium beim Abdampfen sich mit kohlensaurem Kalk in Chlorcalcium und kohlensaures Ammon umsetzt, sowie der, dass die Kieselsäure aus den Carbonaten etwas Kohlensäure austreibt.

### A n a l y s e

#### *des aus der Quelle frei ausströmenden Gases.*

Wie im Eingange erwähnt, wurde das Gas der Quelle in Kolben aufgefangen und, nach hermetischem Verschluss derselben, zu weiterer Untersuchung mitgenommen.

Ich liess zunächst die Kohlensäure durch Kalihydrat absorbiren, dann den Sauerstoff durch eine Phosphorkugel. Der Rückstand war reines von Sumpfgas freies Stickgas.

Nach der Reduktion auf 0° und normalen Barometerstand enthielten 1000 C. C. der Quellengase:

Sauerstoffgas	8,1 C. C.
Stickgas	198,9 „
Kohlensäure	793,0 „
	<hr/>
	1000,0 „

### Zusammenstellung.

Die Homburger Schwefelquelle enthält:

a) die kohlensauren Salze als einfache Carbonate berechnet.

**α. in wägbarer Menge vorhandene Bestandtheile:**

	In 1000 Theilen.	Im Pfund = 7680 Gran.
Chlornatrium	3,102812	23,82958
Chlorkalium	0,089260	0,68552
Chlorammonium	0,009370	0,07196
Schwefelsaures Kali	0,035038	0,26910
Chlormagnesium	0,084000	0,64512
Kohlensaure Magnesia	0,128688	0,98834
Kohlensauren Kalk	0,669534	5,14202
Phosphorsauren Kalk	0,001001	0,00768
Kohlensauren Baryt	0,000180	0,00138
Kohlensaures Eisenoxydul	0,080185	0,61582
„ Manganoxydul	0,001856	0,01425
Kieselsäure	0,020100	0,15437
Summe der festen Bestandtheile	4,222024	32,42513
Kohlensäure, mit den Carbonaten zu Bicarbonaten verbundene	0,393162	3,01948
Kohlensäure, völlig freie	1,865176	14,32455
Schwefelwasserstoff	0,001460	0,01121
Summe aller Bestandtheile	6,481822	49,78038

**β. in unwägbarer Menge vorhandene Bestandtheile:**

Jodnatrium, deutliche Spur.

Bromnatrium „ „

Salpetersaures Natron, geringe Spur.

Borsaures Natron, „ „

Chlorlithium, deutliche Spur.

Thonerde, äusserst geringe Spur.

Arsensauren Kalk, äusserst geringe Spur.

Organische Materien, deutliche Spur.

Stickgas, geringe Menge.

Sauerstoffgas, Spur.

**b. die kohlensauren Salze als Bicarbonate berechnet:**

**α In wägbarer Menge vorhandene Bestandtheile:**

	In 1000 Theilen.	Im Pfund = 7680 Gran.
Chlornatrium	3,102812	23,82958
Chlorkalium	0,089260	0,68552
Chlorammonium	0,009370	0,07196
Schwefelsaures Kali	0,035038	0,26910
Chlormagnesium	0,084000	0,64512
Doppelt kohlensaure Magnesia	0,196096	1,50602
„ kohlensauren Kalk	0,964129	7,40451
Phosphorsauren Kalk	0,001001	0,00768
Doppelt kohlensauren Baryt	0,000220	0,00169
„ kohlens. Eisenoxydul	0,110600	0,84941
„ „ Manganoxydul	0,002560	0,01966
Kieselsäure	0,020100	0,15437
Summe	4,615186	35,44462
Kohlensäure, völlig freie	1,865176	14,32455
Schwefelwasserstoff	0,001460	0,01121
Summa aller Bestandtheile	6,481822	49,78038

**β In unwägbarer Menge vorhandene Bestandtheile: (s. a.)**

Auf *Volumina* berechnet beträgt bei Quellentemperatur und Normalbarometerstand:

**a. die wirklich freie Kohlensäure.**

In 1000 C. C. Wasser	990,3 C. C.
Im Pfund, gleich 32 Kubikzoll	31,68 Kubikzoll.

**b. Die freie und halbgebundene Kohlensäure.**

In 1000 C. C. Wasser	1198,2 C. C.
Im Pfund, gleich 32 Kubikzoll	38,33 Kubikzoll.

**c. Das Schwefelwasserstoffgas.**

In 1000 C. C. Wasser	0,964 C. C.
Im Pfund, gleich 32 Kubikzoll	0,031 Kubikzoll.

Die vorliegende Quelle gehört zu den salinischen Sauerlingen mit gleichzeitigem bedeutenden Eisen- und mässigem Schwefelwasserstoffgehalt. Sie unterscheidet sich von den übrigen Homburger Quellen nicht allein durch letzteren, sondern auch durch das gänzliche Fehlen

des Chlorcalciums, die bedeutend geringere Menge des Chlormagnesiums und die immer noch erhebliche aber doch mässigere Menge Kochsalz. Die letzteren Umstände bedingen es, dass das Wasser der Schwefelquelle leicht und mit Annehmlichkeit getrunken werden kann.

---

## XXII.

### Ueber die Zusammensetzung des Kalium-Tellurbromides und das Aequivalent des Tellurs.

Von

**Karl Ritter v. Hauer,**

Vorstand des chem. Laboratoriums der k. k. geolog. Reichsanstalt.

(Aus d. Sitzungsber. der k. k. Akad. der Wissensch. zu Wien.)

Die Existenz einer krystallisirbaren Doppelverbindung von Kalium- und Tellurbromid wurde von Berzelius nachgewiesen. Doch ist dieses Salz weder von ihm noch später je einer analytischen Untersuchung unterzogen worden. Gleichwohl ist es eine der schönsten und best krystallisirbaren aller bekannten Tellurverbindungen. Es lässt sich beliebig oft, ohne eine Zersetzung zu erleiden, umkrystallisiren, und kann daher in einem Zustand ausgezeichneter Reinheit dargestellt werden. Es lässt sich ferner bei einer Temperatur entwässern, die um ein Geringes höher ist, als jene des Wasserbades und zeigt sich im wasserfreien Zustande wenig hygroskopisch. Alle diese Eigenschaften, welche ich bei wiederholten Darstellungen desselben kennen lernte, veranlassten mich einige Analysen auszuführen, um aus den Resultaten das bisher adoptirte Aequivalent des Tellurs zu controliren.

Das chemische Aequivalent des Tellurs ist zwar von Berzelius durch mehrere Oxydationsversuche zu ver-

schiedenen Zeiten ermittelt worden, aber diese Versuche wurden nie wiederholt und überhaupt sind so wenige Tellurverbindungen bisher noch analytisch untersucht worden, dass die Zerlegung eines durch besondere Krystallisationsfähigkeit ausgezeichneten Tellursalzes wohl als Beleg für den gedachten Zweck dienen kann. Die neuere Zeit hat es zur Genüge gelehrt, wie nothwendig es ist, die Aequivalente der Grundstoffe wiederholt und auf verschiedenen Wegen zu prüfen, da auch mehrere übereinstimmende Resultate, aber erzielt nach ein und derselben Methode, nicht immer einen vollgültigen Beweis für die Richtigkeit der erhaltenen Zahl liefern. Ich erinnere beispielsweise an die Arbeit von R. Schneider über das Aequivalent des Antimons, aus welcher hervorgeht, dass dasselbe durch 30 Jahre hindurch um nicht weniger als neun Einheiten zu hoch genommen wurde.

Wenn in der vorliegenden Arbeit die Berechnung des Aequivalentes sich auf die bekannten Aequivalente des Kaliums, Silbers und Broms stützt, so könnte die erhaltene Zahl wenig Vertrauen verdienen, im Falle über das Aequivalent des Tellurs noch gar keine Versuche vorliegen würden. Da ich aber auf einem so verschiedenen Wege von dem, wie ihn Berzelius einschlug, fast zu derselben Zahl wie er, gelangt bin, so darf aus eben diesem Grunde mein Resultat um so mehr als eine Bestätigung seiner Angabe genommen werden.

Zur Darstellung des Kalium-Tellurbromides giebt Berzelius folgendes Verfahren an: Man mischt wässriges, zweifach Bromtellur mit Chlorkalium und lässt krystallisiren. In der Mutterlauge bleibt zweifach Chlor- und zweifach Bromtellur. Das zweifach Bromtellur erhielt er aber, indem er in eine unten in Eis gekühlte Glasröhre Brom brachte, und unter öfterem Umschwenken nicht überschüssiges gepulvertes Tellur zusetzte und schliesslich das überschüssige Brom im Wasserbade verdunstete.

Da die Einwirkung des Broms auf Tellur eine ausserordentlich heftige ist, so eignet sich dieses Verfahren nur, um kleine Mengen von Tellurbromid darzustellen. Selbst in dem in Eis gekühlten Gefässe findet eine starke Er-



hitzung statt, und es entwickeln sich bei der gesteigerten Temperatur alsbald gelbe Dämpfe von Tellurbromid, so wie auch freies Brom sich verflüchtigt. Ferner wird das Metall durch das sich bildende Bromid umhüllt, so dass dadurch die weitere Einwirkung des Broms verhindert wird. Man findet daher nach dem Auflösen der Masse in Wasser stets viel metallisches Tellur, welches unverbunden zurückblieb, und es geht bei diesem Prozesse viel Brom unnütz verloren. Zur Darstellung grösserer Mengen operirte ich daher in folgender Weise:

In einem zu verschliessenden Kolben wurden Stückchen des Metalles mit verdünnter Bromwasserstoffsäure übergossen und hierauf eine Quantität Brom zugesetzt, der Kolben aber verschlossen und so lange stehen gelassen, bis das Brom verschwunden war. Diese Operation wurde so oft wiederholt, als sich noch unverbundene Theile des Metalles in der Lösung befanden. Die Einwirkung des Broms erfolgt hier fast ohne Erhitzung, doch geht aber die Verbindung desselben mit dem Tellur rasch von statten, besonders wenn man den Kolben öfters umschwenkt. Durch Verdampfen der rubinrothen Lösung zur Trockne im Wasserbade erhält man das trockene Tellurbromid. Löst man die so erhaltene gelbe Masse in einer wässrigen Auflösung von Chlorkalium, so erhält man beim Verdunsten die von Berzelius angegebene Doppelverbindung. Bei der Analyse dieser Krystalle zeigte sich indessen, dass dieselben auch etwas Chlor, von der Mutterlauge herrührend, enthalten. Doch ergab sich das Resultat, dass Kalium und Tellur in gleichen Aequivalenten-Verhältnissen zueinander sind. Um nun ein von Chlorür gewiss vollkommen reines Salz zu erhalten, stellte ich dasselbe mit Ausschliessung der Anwendung von Chlorkalium nach einer anderen Methode dar.

Fein gepulvertes metallisches Tellur und Bromkalium wurden in äquivalenter Menge in einen Kolben gegeben, und so viel Wasser zugefügt, bis das Bromkalium vollständig gelöst war. Nun wurde Brom in kleinen Antheilen unter öfterem Umschwenken des Kolbens zugesetzt und dabei so verfahren, wie es früher bei der Darstellung des

Tellurbromides angegeben wurde. Das sehr fein vertheilte Tellurmetall, wie es durch Fällung mit schwefliger Säure erhalten wird, ist zu diesem Behufe sehr geeignet. Die entstandene dunkelrothe Flüssigkeit wurde längere Zeit erwärmt, zur Austreibung des allenfalls im Ueberschusse zugesetzten Broms, dann filtrirt, da sich stets ein gelblicher Bodensatz bildet und erkalten gelassen. Die Löslichkeit der Verbindung in der Wärme ist bedeutend höher, so dass beim Erkalten einer in der Hitze concentrirten Lösung eine grosse Menge von Krystallen anschießt. Bei langsamem Verdunsten über Schwefelsäure erhält man Krystalle, welche eine Grösse von einem halben Zoll Durchmesser erreichen. In wenig heissem wie kaltem Wasser lösen sie sich unzersetzt, bei stärkerer Verdünnung scheidet sich aber tellurige Säure aus. Da bei dem freiwilligen Verdunsten die Lösung stark efflorescirt, so ist es gut, die Ränder des zur Krystallisation bestimmten Gefässes mit Fez zu bestreichen.

Die so erhaltenen Krystalle wurden nun viermal umkrystallisirt, die beiden ersten Male durch Erkaltenlassen der in der Hitze concentrirten Lösungen, dann aber durch freiwilliges Verdunstenlassen der Lösung über Schwefelsäure. Das zuletzt angeschossene Salz wurde bei  $120^{\circ}$  C. getrocknet und über Schwefelsäure erkalten gelassen.

Da, wie früher angeführt wurde, das Salz Kalium und Tellur in äquivalenter Menge enthält und in wasserfreiem Zustande daher nach der Formel



zusammengesetzt ist, so liess sich aus der Menge des darin enthaltenen Broms, das Aequivalent des Tellurs berechnen. Die Bestimmung geschah durch Auflösen einer gewogenen Menge wasserfreien Salzes in verdünnter Salpetersäure und Fällung mittelst einer Lösung von reinem salpetersauren Silberoxyd. Fünf Versuche gaben folgende Resultate unter Zugrundelegung des Silbers = 108,1 und Brom = 80.

2,000	Gr. der Substanz	gaben	69,9460	Proc. Brom,
6,668	"	"	69,8443	"
2,934	"	"	69,9113	"
3,697	"	"	70,0163	"
1,000	"	"	69,9001	"
		Im Mittel:	69,9236	Proc. Brom.

Das Salz besteht also in 100 Theilen aus:

69,9236 Brom,  
30,0764 Kalium und Tellur

Setzt man das Aequivalent des Kaliums = 39,2, so ergibt sich aus dieser procentischen Zusammensetzung das Aequivalent des Tellurs = 64,03 oder da einer zweiten Decimalstelle gar kein Werth beizulegen ist, in runder Summe = 64. (800, wenn O = 100.) Berzelius, der das Aequivalent des Tellurs durch Oxydation des Metalls mittelst Salpetersäure und Wägen der entstandenen tellurigen Säure bestimmte, fand bei seiner ersten Arbeit im Jahre 1813\*), dass 100 Theile Metall 124,8 tellurige Säure und in einem zweiten Versuche, dass 20,15 Theile geschmolzenes tellursaures Bleioxyd 157 Theile schwefelsaures Bleioxyd gaben, und berechnete hiernach das Aequivalent des Tellurs = 806,48 bis 819. (64,5 — 65,5, wenn H = 1.)

Im Jahre 1833 wiederholte Berzelius die Versuche, das Aequivalent durch Oxydation mittelst Salpetersäure zu bestimmen\*\*), und fand in drei Versuchen, dass 100 Theile Metall 24,9116, 23,9443, 24,9456 Theile Sauerstoff aufnahmen, und berechnete aus dem Mittel der zwei letzten Versuche das Aequivalent des Tellurs = 801,76 (64,14, wenn H = 1).

Diese Zahl differirt also nur um 0,14 von derjenigen, welche ich auf einem ganz anderen Wege gefunden habe. Die runde Zahl 64 ist übrigens schon von vielen Chemikern, namentlich von Gmelin in seinem grossen Handbuche aufgenommen worden, wiewohl sie experimentell bisher nicht nachgewiesen war.

\*) Schweigger's Journal, Bd. XXII, S. 73.

\*\*) Poggendorff's Annalen, Bd. XXXII, S. 14.

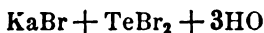
Zur Bestimmung der Zusammensetzung des Salzes im krystallisirten Zustande erübrigte noch die Menge des Krystallwassers zu erfahren.

Drei Versuche gaben folgende Resultate:

0,935 Gr. Krystalle verloren durch Erhitzen									
1,346	"	"	"	"	"	"	"	"	"
0,987	"	"	"	im "Wasserbade"	7,29	"	"	"	"
				7,42					
				7,32					
Im Mittel: 7,32 Proc. Wasser.									

Schliesslich wurde noch zur Controle die Menge des Kaliums bestimmt. Erhitzt man die Krystalle nach Austreibung des Wassers stärker, so entweicht die grössere Menge des Tellurbromides in gelben Dämpfen, während Bromkalium zurückbleibt. Doch lässt sich dasselbe nicht vollkommen auf diese Weise entfernen, da ein kleiner Theil des Bromides durch den Zutritt der atmosphärischen Luft in tellurige Säure verwandelt wird. Zur Bestimmung des Kaliums darf man daher nicht so stark erhitzen, dass die rückständige Masse in's Schmelzen geräth, weil sonst die zurückbleibende Menge der tellurigen Säure tellurigsaurer Kali bilden könnte. Laugt man mit Wasser aus, so löst sich das Bromkalium, während die durch Erhitzung entstandene kleine Menge wasserfreier telluriger Säure ungelöst zurückbleibt. Man filtrirt und das zur Trockne verdampfte Filtrat giebt die Menge des im Salze enthaltenen Bromkaliums.

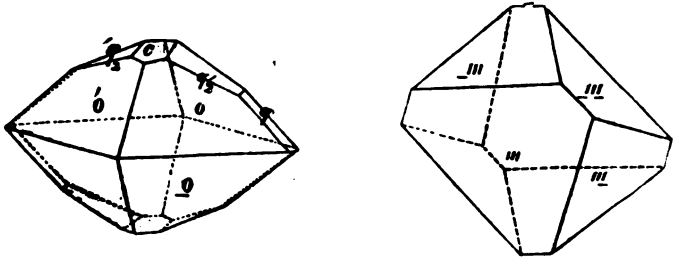
0,935 Gr. Krystalle gaben nach dieser Weise behandelt 0,294 Gr. Bromkalium = 10,34 Procent Kalium. Hieraus ergibt sich für das krystallisirte Salz die Formel:



		Theorie.			Versuch.
	1 Aequivalent	Ka	39,2	10,58	10,34
	1	Te	64	17,28	17,51
	3	Br	240	64,82	64,83
	3	HO	27	7,29	7,32
$\text{KaBr} + \text{TeBr}_2 + 3\text{HO}$			370,2	99,97	100,00

Beim Erhitzen verliert das Salz sein Krystallwasser, ohne zu schmelzen, bei stärkerem Erhitzen entweicht also gleich Tellurbromid. Das entwässerte Salz ist von orange-gelber Farbe, welche bei jedesmaligem Erhitzen etwas

dunkler wird, beim Erkalten aber verschwindet. Die Krystalle sind undurchsichtig, von dunkelrother Farbe mit lebhaftem Flächenglanz. An trockner Luft verwittern sie oberflächlich und werden gelb. Die krystallographische Bestimmung hat auf mein Ersuchen Herr Dr. Grailich übernommen und mir folgende Resultate seiner Messung, so wie die beigelegten Zeichnungen mitgetheilt.



Orthotyp; ist in den makrodiagonalen Kanten durch die Flächen des ersten und zweiten Brachydoma abgestumpft; mit den Brachydomenflächen tritt immer auch die gerade Endfläche auf. Gewöhnlich sind die Krystalle nach einem Orthotypflächenpaar verzogen und erinnern dann einigermaßen an das gewöhnliche Vorkommen des krystallisirten Alauns.

Die optischen Verhältnisse wird Hr. Dr. Grailich demnächst selbst veröffentlichen.

### XXIII.

## Ueber die Affinität zwischen Stickstoff und Titan.

Von

**F. Wöhler** und **H. St.-Claire-Deville.**

(*Compt. rend. 1857. t. XLV. (No. 14) p. 480.*)

Das Titan kann sich direct mit dem Stickstoff der Luft verbinden und es ist aus diesem Grunde schwer das-

selbe vollkommen frei von Stickstoff zu erhalten. Alle die Körper von Kupfer- oder Messingfarbe, welche man früher erhalten und als reines Titan beschrieben hat, sind Stickstoffverbindungen des Titans. Unter den gewöhnlichen Umständen ist der Sauerstoff dasjenige der zwei Elemente der Luft, welches die Darstellung einfacher Körper am meisten hindert, bei dem Titan dagegen ist es der Stickstoff der Luft, der bei erhöhter Temperatur sich der Darstellung des reinen Titans entgegenstellt.

Ein gewöhnlicher Tiegel, umgeben mit Kohle und stark erhitzt, ist undurchdringlich für den Sauerstoff des Ofens, der Stickstoff durchdringt ihn aber leicht und verbindet sich mit dem Titan, wenn er mit einem glühenden Gemenge von Titansäure und Kohle zusammentrifft. Die Affinität zwischen beiden Körpern ist so gross, dass, wenn man das Titan nach der Methode von Berzelius aus dem Fluortitankalium mittelst Natrium in einem unvollkommen geschlossenen und hinreichend erhitzten Tiegel reducirt, in dem Titan sich kleine röthliche Blättchen finden, die man leicht als Stickstoff-Titan erkennt. Diese bei unseren Untersuchungen über das Titan zufällig wahrgenommene Erscheinung, bildete den Ausgangspunkt unserer Versuche.

Wir erinnern zu Anfang daran, dass das reine Titan, zuerst von Berzelius dargestellt und durch einen von uns (Dies. Journ. L, p. 220, resp. 232) beschrieben, ein dunkelgraues Pulver ist, ähnlich dem durch Wasserstoff reducirten Eisen. In diesem Zustande verbrennt es unter Erglühen beim Erhitzen an der Luft, Chlorwasserstoffsäure löst es leicht unter reichlicher Entwicklung von Wasserstoff und die klare Auflösung giebt einen schwarzen Niederschlag von Oxydulhydrat. Man erhält nur dann reines Titan, wenn man in eine Röhre Schiffchen mit Natrium und Fluortitankalium bringt und in einem Strom von trockenem und völlig luftfreiem Wasserstoffgas bis zur Beendigung der Reaction erhitzt. Nach dem Erkalten behandelt man die Masse mit kochendem Wasser.

Bei unserem ersten Versuche wendeten wir ein inniges Gemenge von 51 Grm. Titansäure mit 9 Grm. Kohle

in den nöthigen Verhältnissen an, um mit Stickstoff die bekannten Titanwürfel der Hohöfen ( $Ti_2Cy + Ti_3N$ ) zu bilden. Dieses Gemenge wurde auf ein Schiffchen von Kohle in eine gleichfalls aus Kohle dargestellte Röhre gebracht, die gegen die Wirkung des Feuers und der Luft geschützt war. Der Apparat wurde bis zur Schmelzhitze des Platins erhitzt während ein Strom von trockenem und reinem, aus salpetrigsaurem Ammoniak erhaltenen Stickstoff durchgeleitet wurde.

In dem Augenblicke, wo die Temperatur hoch genug ist, wird der Stickstoff von der erglühenden Mischung mit solcher Lebhaftigkeit absorbiert, dass die Steinkohle sich entzündet und noch weisser erscheint, als die Röhre. Es muss deshalb der Stickstoffstrom sehr rasch sein. Der Stickstoffstrom verschwindet gänzlich, so gross auch die zuströmende Masse ist, und das durch Reduktion der Titansäure entstehende Kohlenoxydgas kann am Ende der Kohlenröhre leicht angebrannt werden, was beweist, dass es frei von Stickstoff ist, da schon eine kleine Menge des letzteren das Brennen des Kohlenoxyds verhindert.

Der Stickstoff wird also von dieser Mischung unter Licht- und Wärmeentwicklung absorbiert. Es ist dies die erste Erscheinung dieser Art und ein neues Beispiel für die Verwandtschaft des Stickstoffs zum Titan, eine Erscheinung, welche bei einer Temperatur eintritt, der keine bekannte Stickstoffverbindung widersteht.

Nach Beendigung des Versuchs, bis zu welcher man Stickstoff durchströmen lässt, findet man in dem Schiffchen eine metallische Masse von kupferrother, messingfarbener, oder zwischen beiden Nüancen liegender Farbe, in welcher sich krystallinische, glänzende Blättchen verstreut finden, in denen man leicht die Gegenwart von Stickstoff und von Kohle nachweisen kann, welche nothwendig zufolge der angewendeten Menge der Substanzen zurückbleiben mussten. Durch Behandlung der im Schiffchen befindlichen Masse mit schmelzendem Kalihydrat erhält man beträchtliche Mengen von Ammoniak und kann damit viel Chlorwasserstoffsäure sättigen, um es als Platinsalmiak abzuscheiden. Beim Verbrennen in Chlorgas giebt

diese Substanz viel Titanchlorid und eine geringe Menge eines krystallinischen Produkts, einer Verbindung von Titanchlorid mit Cyanchlorid, die an dem stechenden Geruch zu erkennen ist, den die Krystalle in Berührung mit Wasser verbreiten, so wie an der reizenden Wirkung auf die Augen.

Wenn man die Stickstoff und Kohlenstoff enthaltende metallische Masse in einen Kohlentiegel bringt, der umgeben ist von einem Tiegel aus Kalk und in diesem während einer Viertelstunde auf die Temperatur erhitzt, bei der Rhodium schmilzt, (Platinschmelzhitze würde nicht hinreichen) so findet man nachher das Volumen der Masse sehr beträchtlich verringert, und dieselbe äusserlich bedeckt mit octaëdrischen, zu Trichtern vereinigten Krystallen. Zugleich entzündet sich im Innern des Ofens eine Flamme in Folge der Gegenwart des Titans, welches sie enthält und an kalte Körper als Titansäure absetzt. Die Krystalle haben das Ansehen einer durch Verflüchtigung gebildeten Masse, wie dies auch Zinken schon früher gefunden und der eine von uns (cit. Abh. p. 226) bestätigt hat. Es geht daraus hervor, dass die in den Hohöfen sich findenden Würfel durch Verflüchtigung entstehen.

Um jeden Zweifel an der vorausgesetzten Durchdringlichkeit der Kohlengefässe für den Stickstoff der Ofenluft zu beseitigen, brachten wir 25,5 Grm. Titansäure und 4,5 Grm. Kohle (nöthige Verhältnisse, um die Titanwürfel zu erhalten) in einen verschlossenen Kohlentiegel und erhitzen während drei Stunden in einem Zugofen bis zur Schmelzhitze des Nickels. Das Produkt war eine ungeschmolzene, schwach zusammenhängende Masse von brauner Farbe, welche unter der Lupe oder besser noch unter dem Mikroskop das metallische Ansehen der Bronze hatte. Ungefähr 1 Grm. gab durch Schmelzen mit Kali so viel Ammoniak, dass man Salmiak und Platindoppelsalz daraus darstellen konnte. Es ist dies ohne Zweifel ein eigenthümliches Mittel, den Stickstoff der Luft in Ammoniak umzubilden. Beim Erhitzen der Masse in Chlor entzündet sie sich und giebt flüssiges Titanchlorid und Spuren der Krystalle von Titan-Cyanchlorid; nach dem Versuche bleibt ein wenig nicht angegriffene Titansäure zurück.



Der dritte von uns gemachte Versuch bestätigt diese ersten Resultate. Man erhitzt in Porcellanschiffchen die in einer Glas- oder Porcellanröhre liegen, Natrium und Fluortitankalium in einem Strome von Stickstoffgas und lässt nach Beendigung der Reaction den Apparat in einem schwachen Gasstrom erkalten. Das Salz ist alsdann in eine bronzefarbene Masse umgewandelt, welche sich in kochender Salzsäure nur wenig löst, während etwas entweichender Wasserstoff die Gegenwart einer geringen Menge von reinem Titan beweist. Der Rückstand ist ein dunkelbraunes Pulver, am Sonnenlichte metallisch erscheinend; unter dem Mikroskope erkennt man darin Blättchen und messingfarbene Prismen und beim Schmelzen mit Kali entwickelt die Masse viel Ammoniak.

Erhitzt man in einem Schiffchen, das in einer Porcellanröhre steht, Aluminium in einem Wasserstoffstrome, der mit Dämpfen von Titanchlorid beladen ist, so erhält man violettes Titanchlorür und Chloraluminium, während das Aluminium in eine braune, schwammige Masse umgewandelt ist, welche sich zum grossen Theil in Chlorwasserstoffsäure, unter Entwicklung von Wasserstoff löst. Der hiebei bleibende Rückstand ist ein gelbes, metallisches Pulver, das beim Schmelzen mit Kali Ammoniak entwickelt. Wir haben diese Beobachtung zweimal gemacht bei Versuchen, die wir zu anderen Zwecken anstellten. Sie ist ein neuer Beweis für die ausserordentliche Affinität des Stickstoffs zum Titan; denn man kann hier die Bildung von Stickstoff-Titan nur der kleinen Menge der in dem Apparate gebliebenen Luft oder der während der Darstellung des Wasserstoffs zugekommenen zuschreiben. Man erhält gleichfalls ein wenig gelbes Stickstoff-Titan, wenn man Fluortitankalium und Aluminium unter dem Zusatz von Chlornatrium und Chlorkalium als Flussmittel schmilzt. Es entsteht auf diese Weise eine graue, metallische Masse, in welcher man schon mit blossem Auge rothe und krystallisirte Blättchen von Stickstoff-Titan unterscheiden kann. Dieselben bleiben zurück bei Behandlung der Masse mit Chlorwasserstoffsäure und entwickeln mit Kali Ammoniak.

Endlich haben wir noch einen letzten Versuch ge-

macht, der eine Vorstellung von der relativen Affinität des Stickstoffs und des Sauerstoffs zum Titan giebt. Die Titansäure giebt zur lebhaften Rothgluth in einem Strome von Wasserstoff und Stickstoff erhitzt, keine Spur von Stickstoff-Titan. Unter diesen Umständen vermag der Wasserstoff nicht in Gegenwart von Stickstoff, die Titansäure zu reduciren: es ist ein kräftigeres Agens, die Kohle, dazu nöthig.

---

## XXIV.

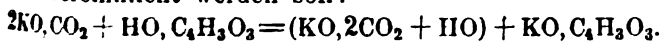
### Ueber eine Inconsequenz in unserer chemischen Bezeichnungsweise.

Von

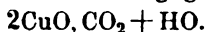
Otto Franz Reindel.

Dem Chemiker von Fach, welcher mit der Zusammensetzung der chemischen Verbindungen vertraut ist, werden keinerlei Bedenken aufsteigen bei der Darstellung der chemischen Prozesse durch die jetzt gebräuchlichen Formeln; um so mehr muss diess aber bei dem Anfänger, bei dem Lernenden geschehen, und es ist zu bedauern, dass sich in einige Lehrbücher der Chemie und Mineralogie eine mathematische Unrichtigkeit eingeschlichen hat, welche die grössten Verwirrungen verursachen kann.

Wir finden die Formel des Wollastonits meist ausgedrückt durch:  $3\text{CaO}, 2\text{SiO}_3$ , es soll sich darin der Coëfficient 3 bloss auf  $\text{CaO}$ , nicht zugleich auf  $\text{SiO}_3$  beziehen. Wäre nun ein für allemal festgestellt, dass Coëfficienten in einer Formel *sich nur so weit* erstrecken, als die chemischen Verbindungen nicht durch ein Komma getrennt sind, so wäre jene Bezeichnungsweise ganz einfach und richtig; sehen wir aber andere Formeln an, wie etwa eine Gleichung, in welcher die Bildung des doppelt kohlensauren Kalis versinnlicht werden soll:



Hier bezieht sich der Coëfficient 2 wieder auf die ganze Verbindung  $\text{KO.CO}_2$ . Betrachten wir andererseits die Formel des Malachits; wir finden sie angegeben als



Der 71,92 Procenete betragende Kupferoxydgehalt entspricht aber der Zusammensetzung:

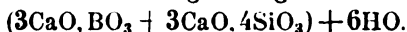


oder wie diese Formel auch häufig dargestellt wird:



Eine solche Bezeichnungsweise muss aber den unterschiedenen Nachtheil herbeiführen, dass die Bestandtheile des basisch kohlelsauren Kupferoxydhydrats, welche zusammen *einen Atomencomplex* ausmachen sollten, zu sehr getrennt erscheinen. Bei der Darstellung von Zersetzungen durch Gleichungen muss diess als um so störender bemerkt werden, weil hier die zusammengehörigen Stoffe häufig gar nicht weiter durch Klammern angedeutet werden. Eine klare Einsicht in chemische Prozesse kann von dem Schüler nur dann erreicht werden, wenn er die aufeinanderwirkenden und die aus der Action resultirenden Stoffe in jeder Gleichung als *Ganzes* vor sich sieht. Die Bestandtheile einer und derselben Verbindung durch + Zeichen zu trennen, sollte daher so viel wie möglich vermieden werden.

Es könnten hieher bezügliche Noten in einer bedeutenden Zahl gegeben werden, besonders wenn wir die Salze der verschiedenen Phosphorsäuren und die Doppelsilikate in's Auge fassen würden. Wir wollen nur noch ein Beispiel anführen. Die Zusammensetzung des *Botryoliths* wird in einer Mineralogie dargestellt durch:



Der Coëfficient 3 von  $\text{CaO}, \text{BO}_3$  soll sich darin nicht allein auf  $\text{CaO}$ , sondern auch auf  $\text{BO}_3$ , derjenige des Salzes  $3\text{CaO}, 4\text{SiO}_3$  bloss auf  $\text{CaO}$ , nicht zugleich auf  $\text{SiO}_3$  beziehen! Als Grund einer Entschuldigung kann hier unter keinen Umständen das Auftreten eines *neuen* Coëfficienten bei  $\text{SiO}_3$  geduldet werden.

Die Anwendung von Klammern, wie sie von vielen Chemikern gehandhabt wird, beseitigt freilich alle diese

Uebelstände, aber es ist nicht zu läugnen, dass dieselben nicht gerade bequem sind und sehr häufig den Gebrauch von Doppelklammern bedingen. Der Verfasser bestrebt sich wenigstens diese zu vermeiden, und es leiteten ihn bei seiner Bezeichnungsweise folgende Sätze:

1) Der vor einer chemischen Formel stehende Coefficient bezieht sich auf *alle Glieder* derselben, so lange sie nur durch Komma's getrennt sind.

$3\text{CaO}, \text{SiO}_2$  bedeutet also wie gewöhnlich  $3(\text{CaO}, \text{SiO}_2)$ .

2) Der Coefficient verliert seine Bedeutung, sobald die Trennung der einzelnen Glieder durch einen Punkt erfolgt ist.

$3\text{CaO} . \text{SiO}_2$  bedeutet demnach  $(3\text{CaO}) \text{SiO}_2$ .

Nach dieser Bezeichnung wäre:

$3\text{CaO} . 2\text{SiO}_2$  Wollastonit.

$2\text{CuO} . \text{CO}_2, \text{HO}$  Malachit.

$3\text{HO} . \text{PO}_3$  dreibasische Phosphorsäure.

$3\text{NaO} . \text{HO}, \text{PO}_3$  gewöhnliches phosphorsaures Natron.

Dadurch wäre also auch die so häufig vorkommende Inconsequenz, die Säure in den phosphorsauren Salzen vor die Basis zu setzen, vermieden.

## XXV.

### Notizen.

#### 1) Notiz über Paraffin.

Vom

Freiherrn von Reichenbach.

Herr Anderson, Fillipuzzi u. a. m. haben Paraffin aus verschiedenen Körpern gezogen, aus Bogheadkohle, aus bituminösen Schiefeln, aus Torf, aus mancherlei Hölzern, aus Wachs, aus Rangoon-Naphtha u. dgl., und haben daraus Erzeugnisse erhalten, die in Schmelzbarkeit, Gefüge, chemischer Zusammensetzung nicht zureichend congruiren. Daraus haben sie gefolgert, dass es verschie-

dene Paraffine geben müsse, mit unter einander abweichenden Beschaffenheiten.

Diesem Schlusse kann man nicht wohl unbedingt beipflichten. Die Chemiker, welche ihn aufstellten, haben nicht angegeben, wie sie das Paraffin bereiteten und sich nicht darüber ausgesprochen, wie sie es reinigten. Nun kommt das Paraffin in der trockenen Destillation im Verbande mit einer Menge empyreumatischer Oele vor, welche ihm mehr oder minder, bisweilen sehr hartnäckig anhängen. Die vollständige Reinigung davon ist häufig genug überaus schwierig. Selbst wenn man es durch Alkohol zieht, so giebt es Oele, welche wenig Verwandtschaft zu diesem besitzen und dann beständig dem Paraffin folgen. Der geringste Antheil irgend eines Brenzöles aber macht das Paraffin sogleich leichter schmelzig, ändert sein specifisches Gewicht, seine krystallische Ausbildung, seine chemische Zusammensetzung und selbst sein Verhalten beim blossen Anfühlen. Wenn nun das Paraffin aus so verschiedenen Substanzen erzeugt wird, wie die genannten, so kommen aus dem Heere der Empyreumate die mannigfaltigsten Oele in seine Gesellschaft und Begleitung. Man muss nicht nur sich selbst sehr genau versichert halten, dass man absolut reines Material erlangt hat, ehe man einen Ausspruch wagt, der unserer bisherigen Erkenntniss widerspricht; sondern man ist darüber auch Rechenschaft und zu zeigen schuldig, dass man nicht Iriges in die Wissenschaft hineinbringt. Die Lehre von den empyreumatischen Körpern strotzt von Unsicherheiten und zählt ein Uebermaass von einfach nähern Stoffen auf, von denen augenscheinlich kaum die Hälfte wahr sein kann. Und wenn man auf dem bisherigen Wege fortfährt, so ist gar nicht abzusehen, auf welche Unzahl von Brenzkörpern wir hinaufkommen werden. Der Grund liegt zumeist blos darin, dass man nicht strenge genug in der Trennung und Reinigung der Substanzen war, die man erzeugte, und dann zu Derivaten gelangte, deren Zahl unendlich ist, und die, wenn sie der Eine darstellte, der Andere nicht wieder zu finden vermochte. -- Auf solche Art gibt es dann freilich verschiedene Paraffine, aber nicht

weil es verschiedene Arten von Paraffin giebt, sondern weil man mancherlei unreine Proben davon dargestellt hat.

## 2) Ueber den Ammoniakgehalt der Runkelrüben.

Von O. Hesse.

Im Bande LXX dies. Journ. p. 60 habe ich das Vorkommen des Trimethylamins im frischen Rübenblättersafte angezeigt. Obwohl der Saft nur wenige Tage überstanden hatte, so lag doch die Vermuthung nahe, dass jene Base, sammt dem begleitenden Ammoniak bei einer bereits eingetretenen Fäulniss gebildet worden sei. Um diesen Zweifel zu heben, wurden grössere Quantitäten Rübenblätter zerstampft und mehrmals ausgepresst. Der erhaltene Saft wurde sogleich mit verdünnter Kalilauge destillirt und das entbundene Ammoniak in HCl aufgefangen. Gleichzeitig entwickelte sich ein eigenthümlicher ätherischer Geruch, der sich oft beim Zerdrücken der Rüben wiederfindet.

In ähnlicher Weise verfuhr ich mit den zu den Blättern gehörigen Rüben. Es liegen zwar Versuche von Hochstedter und Michaelis vor, die das Vorkommen des Ammoniaks in den Rüben in Abrede stellen, indessen schien es mir nicht uninteressant, zu prüfen, innerhalb welcher Grenzen die Ammoniakmenge bei dem von mir eingeschlagenen Verfahren schwanken könne.

Es ergab sich hiernach in

1.	{	10090 Grm. Blättern	0,0035 p C. NH <sub>3</sub> .
	{	20680 „ Rüben	0,0044 „ „
2. *)	{	5680 „ Blättern	0,0031 „ „
	{	9385 „ Rüben	0,0014 „ „

Ueberdiess fanden sich in jeder Salmiakportion Spuren von Aminen, die Heringsgeruch besaßen, vielleicht Trimethylamin waren.

Die Grenzen, innerhalb welcher der Ammoniakgehalt

\*) Das Material 1. wurde kurz nach Sonnenaufgang am 26. Septbr. 1854 und 2. an demselben Tage Abends 6 Uhr geerntet.

der Runkeln schwankt, sind daher 0,0044 p. C. respective 0,0035 p. C. und 0. Nach Michaelis giebt es in den Runkeln eine Substanz, die beim Aufkochen des Saftes das Ammoniak entwickeln soll. Ich fand dagegen schon Ammoniakentwicklung, als ich die zu prüfende Substanz zerdrückte und mit  $\text{NH}_3$  freier Alkalilösung bei etwa  $30^\circ \text{C}$ . behandelte. Feuchtes geröthetes Lackmuspapier zeigte sehr bald die basische Eigenschaft der sich entwickelnden Dämpfe an und der Geruch deutete auf gewisse Kohlenstoffhaltige Ammoniakbasen.

3) *Ueber die Verbindung des salpetersauren Natrons mit dem salpetersauren Silberoxyde.*

Von H. Rose.

(Aus den Ber. d. Berl. Akadem.)

Seit längerer Zeit weiss man, dass mehrere Natronsalze dieselbe Form mit den entsprechenden Silberoxydsalzen theilen. Auffallend ist es aber, dass das salpetersaure Natron nicht mit dem salpetersauren Silberoxyd isomorph ist, obgleich beide in wasserfreiem Zustande und in sehr deutlichen Krystallen dargestellt werden können. Man kann indessen das salpetersaure Silberoxyd zwingen, die rhomboëdrische Form des salpetersauren Natrons anzunehmen, wenn man beide Salze gemeinschaftlich aus einer Lösung krystallisiren lässt.

Enthält die Lösung einen Ueberschuss von salpetersaurem Silberoxyd, so scheiden sich durch langsames Abdampfen über concentrirter Schwefelsäure zuerst zweigliedrige Krystalle dieses Salzes ohne einen Natrongehalt aus. Die späteren Anschüsse indessen haben auf das vollständigste die rhomboëdrische Form des salpetersauren Natrons, enthalten aber ausser diesem salpetersaures Silberoxyd, und zwar in mannigfaltigen Verhältnissen. Einmal wurden Krystalle von der Zusammensetzung  $\text{Ag}\ddot{\text{N}} + 2\ddot{\text{N}}\text{a}\ddot{\text{N}}$  erhalten; in Krystallen von anderen Anschüssen war 1 Atom des salpetersauren Silberoxyds mit 3,18, mit 3,74 und mit 4,2 Atomen des salpetersauren Natrons ver-

banden, so dass also in diesen Doppelverbindungen die beiden Basen, Silberoxyd und Natron, sich in unbestimmten Verhältnissen ersetzen können.

#### 4) Eine neue Methode der Bestimmung des Silbers

in silberhaltigen Bleiglanzen ist von Ch. Mène (*Compt. rend.* 1857. t. XLV (No. 14) p. 484) auf die Löslichkeit des Silberoxyds und die Unlöslichkeit des Bleioxyds in überschüssigem Ammoniak gegründet worden. Die Methode wird also auf nassem Wege ausgeführt und zwar auf folgende Weise:

Von dem zu analysirenden Probestück nimmt man 20 Grm. gut gepulverte Substanz und kocht diese in einer Porcellanschale mit Salpetersäure, die mit ihren 3—4fachen Volumen Wasser verdünnt worden ist.

Nach einiger Zeit scheidet sich Schwefel ab, während das Blei gelöst ist. Die filtrirte Flüssigkeit wird mit einem grossen Ueberschuss von Ammoniak versetzt, darauf schnell wieder filtrirt und mit ammoniakalischem Wasser nachgewaschen. Durch das Ammoniak werden anfänglich alle Oxyde gefällt, die im Ueberschuss desselben löslichen gehen in die Probenflüssigkeit über. Aus der ammoniakalischen Lösung kann man leicht das Silber mittelst Salzsäure\*) ausfällen, und aus der Menge des Chlorsilbers die des Silbers berechnen.

Der Verf. hat nach dieser Methode in folgenden Stoffen das Silber bestimmt:

Bleiglanz	von Conflens	(Ariège)	Silbergehalt	0,0013
"	"	Seix	"	0,0008
"	"	Massat	"	0,0005
"	"	Vialard	"	0,0030
"	aus Baden		"	0,0016
Gelbe Bleiglätte	von Poulauouen		"	0,0004
Rothgelbe	"	"	"	0,0002
Gelbe	"	Pontgibault	"	
		(Puy-de-Dôme)	"	0,0003

\*) Gemischt mit einigen Tropfen Salpetersäure. Diese Vorsicht ist nöthig zur vollständigen Ausfällung des Chlorsilbers.



Gelbe Bleiglätte aus Deutschland	Silbergehalt	0,0007
Käufliches Blei (Gasröhren)	„	0,0004
„ „ (unbekannten Ursprungs)	„	0,0006
Gemahlener Bleiglanz (Glasurerz)	„	0,0012

Diese Methode ist ohne Ausnahme anwendbar für alle silberhaltigen Erze. So würde z. B. ein Bleiglanz, der neben Schwefelblei noch die Schwefelverbindungen von Silber, Arsenik, Antimon, Zink, Kupfer und Eisen und als Gangart schwefelsauren Baryt, Quarz und Thon enthielte, auf folgende Weise analysirt werden.

Durch Kochen mit Salpetersäure werden alle Sulfüre zersetzt, der Schwefel scheidet sich entweder als solcher oder im oxydirten Zustande ab, alle Metalle lösen sich oder bleiben als Oxyde zurück, während die Gangarten mit Ausnahme eines Theils der Thonerde des Thons zurückbleiben. Beim Filtriren und Versetzen der Flüssigkeit mit Ammoniak werden alle in Ammoniak unlöslichen Oxyde abgeschieden, während in der davon abfiltrirten Lösung das Silberoxyd, ein wenig Arseniksäure oder arsenige Säure, sowie Zink und Kupferoxyd enthalten ist. Nach abermaligem Filtriren übersättigt man die Flüssigkeit mit Salzsäure, wodurch nur das Silber als unlösliches Chlorür abgeschieden wird.

### 5) Ueber den Ozon-Wasserstoff.

Von J. Löwenthal.

In diesem Journal Bd. LXXI, p. 355 macht Herr Osann eine Mittheilung über den Ozon-Wasserstoff. In diesem Aufsatz vermisst man aber die Prüfung auf schweflige Säure, welche nothwendig sein musste, da bekanntlich diese Säure öfters im rauchenden Vitriolöl vorkommt.

Dass fein zertheiltes Platin, mit Wasserstoff und schwefelsaurem Silberoxyd, Silber reducirt, ist auch noch kein sicherer Beweis, dass der Wasserstoff die Reduction bewirkt hat, da Odling angegehen (Jahresber. von Liebig Kopp von 1856, p. 262), dass ein Metall, welches gewöhnlich ein anderes aus der Lösung ausfällt, auch umgekehrt durch das letztere aus seiner Lösung gefällt werden kann.

6) Ueber *Conchae praeparatae*.

J. Schlossberger (Med. Correspondenzblatt etc. vom 31. Aug. 1857) erhielt von Dr. Gärtner Darmexcremente eines an heftiger Diarrhöe leidenden Säuglings. Dieselben waren ihm wegen zahlreicher glitzender Partikelchen aufgefallen, die in ihnen aufgeschwemmt und auch nach dem Eintrocknen auf den Windeln noch erkennbar waren. Die Vermuthung, dass es Krystalle (etwa von Cholesterin oder Tripelphosphaten) seien, widerlegte ein Blick durch das Mikroskop. Die perlmutterglänzenden Flitterchen von grosser Feinheit erschienen hier als prächtig *irisirende*, bei einem gewissen Einfallen des Lichts besonders in blau und grün schillernde Fragmente von durchaus unregelmässigen Umrissen und sehr verschiedener Grösse. Wasser, Alkohol, Aether, Alkalien liessen sie durchaus unversehrt. Dagegen quollen bei Zusatz von Säuren zahlreiche Luftbläschen (Kohlensäure) überall, besonders aus den Rändern der Stückchen hervor und es hinterblieb ein Gerüste, welches selbst starker Essigsäure und concentrirter Kalilauge widerstand. Bei Zusatz von Schwefelsäure schossen die schönsten Gypsnädeln auf dem Objectträger an.

Der Nachweis von kohlen-saurem Kalk, von einem in Essigsäure und Alkali unlöslichen, also nicht proteinstoffigen, organischen Bindemittel (Conchiolin) zusammen mit dem Irisiren der Flitterchen liess keinen Zweifel über deren Natur mehr übrig -- es waren Reste von Muschelschalen. Herr Dr. Gärtner bestätigte, dass er in der That *Conchae praeparatae* ordinirt hatte. Zum Ueberfluss untersuchte der Verf. letzteres Präparat aus einer Apotheke und erkannte in dem im Allgemeinen sehr feinen Pulver beim Schlemmen mit Wasser durchaus analoge Partikelchen.

Warum nun, fragt der Verf., stehen noch heutigen Tages die *Conchae praeparatae* in den deutschen Pharmacopöen? Wollte man für den kohlen-sauren Kalk, um welchen es sich hier doch ganz allein handeln kann, eine recht unzweckmässige Form wählen, eine Form, in welcher derselbe durch Einlagerung in ein überaus zähes Conchiolin-gewebe der feinen Abreibung den grössten Widerstand

leistet, in welcher er schwachen Säuren, also der Assimilation im Darm thunlichst unzugänglich ist, in welcher er aus den beiden ebengenannten Ursachen in Form scharfer Splitterchen fast in der Art von Glaspulver eine kranke Darmschleimhaut am ehesten reizen kann — dann musste man zu den Conchae greifen. Will man aber das Gegentheil, so wird man eine reine weiche Kreide wählen, oder am allerbesten den künstlich gefällten, wohl ausgewaschenen kohlelsauren Kalk. Pharmakopöen sind pharmaceutische Gesetzbücher, in denen auch kleine Ungereimtheiten möglichst zu eliminiren sind. Auch F. Mohr, in Sachen der Pharmacie gewiss einer der kompetentesten Richter, rath, die präparirten Austerschalen durch die weit tauglichere Kreide zu ersetzen (Commentar zur preuss. Pharm. 1847. p. 312).

### 7) Gefrieren des Quecksilbers in einem glühenden Tiegel.

Von Prof. Dr. v. Babo.

(Aus d. Ber. d. Gesellsch. f. Bef. d. Naturw. zu Freiburg im Breisgau.)

Bekanntlich hat vor einer Reihe von Jahren Faraday angegeben, dass sich der Leidenfrost'sche Versuch auch mit einer Lösung von fester Kohlensäure in Aether anstellen lässt, und dass Quecksilber durch die in sogenanntem sphäroidalen Zustande befindliche Lösung auch in einem glühenden Tiegel zum Gefrieren gebracht werden kann.

Dieser Versuch gelang an mehreren Orten, an denen man ihn ausführen wollte, wie mir mitgetheilt wurde, nicht, ist aber in folgender Weise angestellt einer der überraschendsten Collegienversuche.

Man bedarf zu dessen Ausführung zweier Platintiegel, deren einer etwa 40 Grm. schwer 20—25 C. C. Flüssigkeit fasst, während der andere die Grösse eines Fingerhuts besitzt und durch starken Platindraht an dem Ende eines eisernen Stängchens von 0,3 Meter Länge so befestigt ist, dass er mit Leichtigkeit in den glühenden Tiegel gebracht, herausgehoben und umgekehrt werden kann.

Um den Versuch anzustellen, macht man den grossen Tiegel, ohne den kleinen hineinzubringen, über einer kräftigen Lampe oder zwischen Kohlen so lebhaft rothglühend als möglich und füllt unterdessen den kleinen Tiegel mit etwa 20—30 Grm. Quecksilber.

Nun bereitet man in einem weiten Reagenscylinder etwa so viel einer Mischung aus Aether und fester Kohlensäure als der Tiegel fassen kann, indem man 1 Volum fester Kohlensäure in 2 Volum Aether einträgt, und giesst die Mischung nicht zu rasch in den Tiegel, der unterdessen der gleichen Hitze ausgesetzt bleibt. Bei gehöriger Vorsicht und hinreichender Erhitzung von Aussen bleibt derselbe glühend, während der verdampfende Aether mit einer mehrere Decim. hohen Flamme verbrennt. Ist der grosse Tiegel gefüllt, so führt man den kleinen Tiegel möglichst rasch in den grossen ein, ohne jedoch dessen Wandungen zu berühren. Unter lebhaftem Aufbrausen und Bildung einer oft  $\frac{1}{2}$  Meter hohen Aetherflamme gefriert nun das Quecksilber in etwa 10 bis 15 Secunden. Man hebt den kleinen Tiegel heraus, bläst den noch brennenden anhängenden Aether aus und kehrt ihn über einer am besten vorher möglichst erkalteten Schale um. Das von Aussen nach Innen flüssig werdende Quecksilber fällt als festes Stück heraus und erhält sich oft noch 20—30 Secunden in diesem Zustande. Damit der Versuch gelinge, ist nur nöthig, dass man möglichst schnell operire und zum Ausgiessen der ätherischen Kohlensäurelösung ein möglichst dünnwandiges Reagensröhrchen anwende, indem nur ein solches den beim Eingiessen stattfindenden Temperaturwechsel erträgt.

### 8) *Glasventil.*

Von Prof. Dr. v. Babo.

Ein bei der von Bunsen angegebenen vortrefflichen Jodbestimmung sehr brauchbares Ventil aus Glas, welches das Kautschukventil an Dauer, das von Bunsen angegebene Glasventil an Bequemlichkeit in der Anwendung übertreffen dürfte, stellt man sich leicht in folgender Weise

dar. Man verengt eine 4—5 Millimeter weite Glasröhre von 0,3 Meter etwa 5 Centim. vom einen Ende entfernt vor der Lampe zu einer Weite von 1 Millim. und schleift die Verengung mittelst eines Kupferdrahtes und Smirgel flach conisch aus.



Nun schleift man in dieselbe ein kleines conisch endendes Glasstäbchen vollkommen luftdicht ein, wobei man darauf achtet, dass es mit grösster Leichtigkeit aus der Verengung gezogen werden kann.

Man schneidet das abgeschliffene Ende 1 Centim. lang ab und lässt es in die Röhre fallen. Darauf erweicht man die Röhre 1 Centim. weit von ihrem Ende und drückt sie mittelst einer Zange flach, so dass das Glasstäbchen nicht herausfallen kann und das Ventil ist fertig.

Die Röhre erhält an ihrem andern Ende, die geeignete Biegung, um mit den Chlorentbindungskölbchen verbunden zu werden. Sehr wünschenswerth wäre es, dass ein geübter Glasbläser solche Ventilröhren in den Handel brächte, da sie auch in anderen Fällen als Sicherheitsventile sehr gute Dienste leisten.

### 9) Notiz über Fluorescenz.

Von Dr. L. C. Le Voir in Leyden.

Längst habe ich Gelegenheit gehabt, Fluorescenz zu bemerken bei einigen Substanzen, an welchen man bis jetzt diese Eigenschaft nicht erkannt hat.

Die fluoescirenden Strahlen des Sonnenlichts, erhielt ich am meisten frei von gewöhnlichem Lichte, indem ich dasselbe durch zwei Glasplatten treten liess, wovon die eine augenscheinlich mit Mangan die andere mit Kobalt gefärbt war.

In diesem Licht erschien Platincyankalium hellblau, Platincyanbarium hellgrün, Platincyanmagnesium zinnoberroth. Als ich eine Art festes Schieferöl (Mineral-Schmieröl) in Aether aufgelöst und damit Schriftzüge auf Papier gemacht hatte, so fluoescirten diese fast eben so stark als wenn sie mit schwefelsaurer Chininlösung geschrieben wären. Mit blaulichem Schimmer fluoescirten gemeines Fichtenharz, sowie die Auflösung davon in Kali und in Alkohol. Das Harzöl (d. h. Harztheer) fluoescirt stärker.

Das Ricinusöl und eine Auflösung von Copalharz darin, thut es auch, aber in geringerem Grade.

## XXVI.

# Ueber das Blut einiger Crustaceen und Mollusken.

Von

Dr. E. Witting jun.

Vielfache Untersuchungen, welche ich über die Veränderungen des Blutes und über die Secretionen bei pathologischen Zuständen anstellte, bei denen besonders das Verhältniss der Prozesse der Ernährung zu denen der Absonderung zur Erscheinung kommt, weil bei der Stocung oder bei der erhöhten Thätigkeit gewisser Funktionen, die Produkte jener auf einer bestimmten mehr niederen oder höheren Umbildungsstufe fixirt, entweder in grösserer Menge oder in anderen charakteristischen Formen auftreten als im normalen Lebensprocesse, führten mich im Allgemeinen zu dem Resultate, dass die Rolle des Blutes bei den Ausscheidungsprocessen überhaupt, eine sehr wichtige ist, und ich beschloss, über das Verhältniss des Blutes zu den Ausscheidungsprocessen auch bei einigen niederen animalischen Organismen, welche sich durch letztere besonders auszeichnen, eine Reihe von systematischen Untersuchungen anzustellen. Unter den niederen Thieren mit Verdauung und Blutbildung schienen mir besonders hierfür einige Klassen von Wirbellosen mit ausserordentlich hervortretenden Secretionen, ein geeignetes Material zu liefern, und von diesen wählte ich zunächst einige Arten von Crustaceen und Mollusken zum Gegenstande meiner Untersuchungen, da ich erwarten durfte, hierbei wenigstens in Bezug auf die unorganischen Bestandtheile zu entscheidenden Resultaten zu gelangen. — Wenn solche Untersuchungen für die Physiologie nutzbar sein sollen, so ist deren Ausführung durchaus nicht sehr einfach. Um sich möglichst reines Material zu verschaffen, und um überhaupt eine Uebersicht über die Funktionen der Organe zu erhalten, ist man, bei dem noch nicht hinreichend

bekanntem anatomischen Baue mancher dieser Thiere, genöthigt, zunächst mit Messer und Mikroskop Vorarbeiten anzustellen, welche offenbar, weil sie äusserst genau ausgeführt werden müssen, viel Zeit in Anspruch nehmen. Man erhält dann ausserdem in den meisten Fällen nur sehr geringe Mengen von Material für die chemische Untersuchung. Das ist namentlich der Fall bei den Insekten, welche nur ausserordentlich kleine Mengen von reinem Saft liefern; selbst bei den Mollusken bedarf man einer verhältnissmässig grossen Menge von Thieren, um nur wenige Grammen reinen Blutes zu erhalten. Ich wählte zur Untersuchung einige Arten der genannten Klassen, die ich der Lage meines Wohnortes gemäss in ziemlich bedeutender Anzahl lebender Exemplare erhalten konnte, und die, so viel ich weiss, noch nicht Gegenstand solcher Forschungen geworden sind. Ich wählte zunächst aus den Crustaceen den „Flusskrebs: *Astacus fluviatilis*“, und aus den Mollusken die „Malermuschel: *Unio pictorum*.“ Von diesen Thieren habe ich den Blutsaft, das Fleisch und die Gehäuse untersucht, um aus einem Vergleiche der gewonnenen Resultate das Verhältniss des Blutes zu dem Secretionsprocesse verfolgen zu können. Da die Resultate meiner Untersuchungen nicht unwesentlich, namentlich auch was das physikalische Verhalten des von mir untersuchten Blutes betrifft, von den Beobachtungen differiren, welche Andere bei dem Blute der Ascidien und Cephalopoden gemacht haben, so wird es zweckmässig sein, dass ich meine Methode, reines Material zu gewinnen, zunächst mittheile. Bei dem Krebse erhielt ich das Blut dadurch vollständig rein, dass ich von oben in die Weiche zwischen dem Kopfbruststück (*Cephalothorax*) und der Bedeckung der hinteren Theile des Thieres, mit einer scharfen Lanzette einen Einschnitt machte, diesen Theil dann rasch nach unten drehte, und den sogleich auslaufenden wasserklaren Saft ohne Anwendung jeden Druckes in ein untergestelltes Gefäss auslaufen liess. Es erfordert dieses etwas Uebung, indem man beim Drücken der verwundeten Stellen, oder wenn man mit dem Instrumente benachbarte Theile, namentlich die Leber, treffen sollte, eine Flüssigkeit erhält, welcher

ein gelber Saft oder andere fremdartige Bestandtheile beigemischt sind. Das Thier hatte ich vor dieser Operation mit destillirtem Wasser wohl abgespült und dann getrocknet. Bei der Muschel bog ich den dem Schlosse entgegengesetzten Unterrand der beiden Schalen vorsichtig mit einer Messerklinge so weit auseinander, (wobei das Thier sich so viel als möglich zurückzog) dass das Thier sich von dem an die Schalen angehefteten Mantel fast vollständig entblösst zeigte: dann machte ich zwischen Mantel und Muskelsubstanz auf beiden Seiten oben an den Anheftungspunkten in die lamellenartigen Respirationsorgane und Blutgefäße vorsichtig Einschnitte, so dass weder die Leber noch die Verdauungsorgane überhaupt verletzt wurden, und fing den sofort ausfliessenden klaren und wasserhellen Saft in untergesetzte Gefäße auf. Man muss bei den Mollusken in solchen schaligen Gehäusen die Vorsicht beobachten, alles Wasser, welches sich sowohl in den bei Berührung des Thieres fest zusammenschliessenden Schalen, als auch mitunter in den zelligen Theilen der Respirationsorgane eingeschlossen befindet, vor der Verwundung zu entfernen, um den herausfliessenden Blut-saft nicht zu verdünnen. Es ist mir dieses recht gut dadurch gelungen, dass ich die vorher gehörig in destillirtem Wasser gereinigten und überall mit einer Spritzflasche abgespülten Muscheln sanft an ihren Schalen zusammendrückte und sie nun vor der Operation längere Zeit hindurch auf dem Hinterrande aufgerichtet und auf Fliesspapier stehen liess, bis sie trocken erschienen und das Papier nicht mehr befeuchtet wurde.

Das sogenannte Blut zeigt folgende Eigenschaften:

#### A. Bei *Astacus fluviatilis*.

Beim Ausfliessen farblos, wasserklar und dünnflüssig, von sehr schwach alkalischer Reaction, giebt es mit Essigsäure einen starken Niederschlag, der in mehr Essigsäure löslich ist; ebenfalls bringt Salpetersäure eine starke Fällung hervor; kurze Zeit an der Luft stehend, bildet es eine vollständige Gallerte, welche nach einigen Tagen eine schwache Fleischfarbe annimmt, nicht aber sich



dunkler färbt. Beim Einschnitte mit einem scharfen Instrumente fliesst aus dieser Gallerte eine wasserhelle farblose, schwach alkalisch reagirende Flüssigkeit, in welcher die Reactionen auf Eiweiss sehr stark bemerkbar sind. Demnach ist das Blut des Krebses durch dasselbe Verhalten ausgezeichnet, welches das Blut der Wirbelthiere zeigt: es bildet Blutkuchen und Serum, letzteres enthält Eiweiss und ersterer besteht aus einer Substanz, welche sich dem Fibrin im Blute der höheren Thiere ganz ähnlich verhält, denn sie war in salpeterhaltigem Wasser zum Theil bald löslich, diese Lösung ward durch viel Essigsäure gefällt, auch gerinnt sie beim Kochen. In Schwefelsäure war die Gallerte, wie das Fibrin, mit violettrother Farbe in der Wärme löslich. In Wasser und Alkohol war sie unlöslich. Wie das frische Blut an der Luft gelatinirt, so geseht es auch beim Kochen zur Gallerte. Im Blute des Krebses konnte ich weder Zucker noch Harnsäure auffinden; eine Reaction auf Galle mit Zucker und Schwefelsäure ergab allerdings eine purpurrothe Färbung, allein ich muss dabei erwähnen, dass ich diese Reaction direct mit dem Blut anstellte, wesshalb das Eiweiss dabei von Einfluss gewesen sein kann. Es ist dieses um so mehr zu bemerken, da die Reaction auf Gallenbestandtheile mit rauchender Salpetersäure ohne allen Erfolg blieb.

Zur deutlichern Uebersicht will ich zunächst das entsprechende Verhalten des frischen Blutes der Muschel anführen.

#### *B. Blut der Unio pictorum.*

Das frisch herausfliessende Blut war leichtflüssig, zeigte eine stark alkalische Reaction, war völlig klar und von so „äusserst schwachen bläulichem Anfluge“, dass dieser weder sofort, noch auch in einem Proberöhrchen, sondern erst auf einem Uhrgläschen über weissem Papiere, und dann beim sehr aufmerksamen Vergleiche mit destillirtem Wasser, mit grosser Mühe gefunden werden konnte. Diese Färbung, wenn man jenen Anflug überhaupt so nennen kann, tritt bei weniger aufmerksamer Beobachtung so wenig hervor, dass man das Blut in der That farblos wie

Wasser nennen dürfte. An der Luft stehend tritt bei diesem Blute auch nach mehreren Tagen durchaus keine andere Erscheinung in Betreff der Färbung ein. In dieser Beziehung verhält sich dieses Blut also analog dem des Krebses, aber das weitere Verhalten zeigt Unterschiede. Das Blut der Muschel gerann weder beim Kochen, noch beim längeren Stehen an der Luft, aber sofort nach dem Herausfließen setzten sich aus der klaren Flüssigkeit, die sich allmählich mit einem glänzenden Häutchen überzog, kleine weissgelbliche Flöckchen ab, welche sehr bald bedeutend an Umfang zunahmen, sich consolidirten, und mit blossem Auge betrachtet, zum Theil als compacte Masse, zum Theil als kleine Körnchen, völlig getrennt von der überstehenden Flüssigkeit abgelagert erscheinen. Nach mehreren Tagen schied sich aus dieser nichts mehr aus; sie war dann völlig durchsichtig, klar und farblos; das Gerinnsel hatte eine mehr gelbbraune Farbe angenommen. Unter dem Mikroskope besehen, blieb sofort kein Zweifel, dass dieser Absatz ein dem Fibrin der höhern Thiere ähnlicher Stoff sei. Er stellte sich dar als ein höchst unregelmässiges Gewebe von theils kürzeren, theils etwas längeren, völlig undurchsichtigen, schwarzen feinen Fäserchen, die theils gerade, theils in Windungen nebeneinander laufend, oder sich im Kreise an ihren Endpunkten beugend, cylindrische, vieleckige oder ganz runde zum Theil geschwärzte Zellen mit scharfen Conturen, zu bilden scheinen, theils ganz unregelmässige in einander verschlungene zahlreiche Figuren vielfacher Gestalt darstellen. Die Figuren ähneln zum Theil so sehr Blutkörperchen und organisirten Zellen, dass man nur bei starker Vergrößerung und bei sehr aufmerksamer Beobachtung sich überzeugt, dass alle diese Figuren aus Zellen nur durch zufällige Verschlingungen der schwarzen Fäserchen entstanden sind. Jedenfalls ist dieses Bild unter dem Mikroskope sehr charakteristisch. — Im Uebrigen verhielt sich dieser Körper gegen salpeterhaltiges Wasser und gegen Schwefelsäure wie die Gallerte des Krebsblutes, namentlich war die Lösung in Schwefelsäure prächtig violett-purpurfarbig. Die über diesem Absatz stehende völlig klare und farblose

Flüssigkeit zeigte folgendes Verhalten: Die Reaction war deutlich alkalisch; durch Kochen trübte sie sich stark, ward milchig, und setzte später Gerinnsel ab. Mit Essigsäure konnte bei keiner Verdünnung eine hervortretende Veränderung wahrgenommen werden, die Flüssigkeit blieb unverändert bis auf die Ausscheidung sehr weniger Flöckchen. Dagegen entstand durch Salpetersäure starke Bildung von Flocken und Niederschlag. Mit Sublimat entstand ein starker weisser Niederschlag. Gallustinktur bewirkte ebenfalls eine starke, gelbliche Fällung. — Man kann demnach mit Recht auf einen Eiweissgehalt in dieser Flüssigkeit schliessen, und es erscheint unzweifelhaft, dass auch dieses Blut analoge Bestandtheile, wie sie sich im Blute der Wirbelthiere vorfinden, enthält. Dass das Muschelblut nicht gerinnt wie das Krebsblut, scheint einfach darin seinen Grund zu haben, dass es bedeutend ärmer ist an organischen Bestandtheilen wie jenes, wie sich beim Vergleiche der Zusammensetzung beider, welche ich gleich folgen lassen werde, zeigen wird.

Was die Angaben in manchen zoologischen Lehrbüchern anbetrifft, das Blut der Gliederthiere und der Mollusken sei weissblau, blau, weiss u. s. w., so ergibt sich aus dem Obigen, das diese Angaben wenigstens keine allgemeine Gültigkeit haben. Die Richtigkeit der Beobachtungen, welche Harless, v. Bibra, H. Müller und Schlossberger bei dem Blute von Ascidien und Cephalapoden gemacht haben, welches einigen dieser Angaben gemäss in den Gefässen farblos, an der Luft blau werden soll, wage ich in Bezug auf die von ihnen untersuchten Arten nicht zu bezweifeln, ohne indess mein Bedenken über generelle Gültigkeit ihrer Angaben zurückzuhalten. Auch muss ich bemerken, dass ich zu ähnlichen Resultaten auch bei dem Blute des Krebses gelangte, wenn ich dasselbe nicht völlig rein, sondern durch Zusammenpressen des verwundeten Thieres gewonnen hatte. Dieser Saft war dann deutlich untermischt mit fremdartigen Partikelchen, vielleicht der Leber, hauptsächlich aber wohl mit Theilchen von Farbstoff, den ich, wie ich später näher beschreiben werde, in zwei verschiedenen Modificationen unter-

halb der höckerigen Schale abgelagert fand. Dieses so gewonnene unreine Blut wurde sehr bald an der Luft dunkel, und beim Erwärmen zum Kochpunkte nahm es die Farbe der Tinte an. Auch scheint mir das Alter des Thieres nicht ganz ohne Einfluss auf das Verhalten und auf das Aeussere des Blutes zu sein. Auch bei der Muschel erhielt ich, nachdem das beschriebene klare Blut abgeflossen, später einen weisslichen dickflüssigen Saft, welcher aus den verwundeten Theilen des Thieres allmählich ausfliesst. Allein ich kann diese Flüssigkeit nicht für Blut ansehen, sondern muss sie für andere Säftemassen des Thieres, für Schleim, für Bestandtheile der Leber etc. halten. Wenn man überhaupt erwägt, dass unter die Secretionsprodukte der genannten Thierklassen auch gewisse Pigmente gehören, so kann man vermuthen, dass manche Beobachtungen über die Färbung des Blutes darauf beruhen, dass denselben nicht ein ganz reines Material zu Grunde gelegen hat.

Den Farbstoff der Krebse betreffend, so fand ich ihn bei den Thieren mit älterer Schale, zwischen dieser und einer dünnen Membran an den höckerigen inneren Theilen der Schale abgelagert, und zwar von grünlich-blauer, stellenweis von rother Farbe. Die ganze Schale scheint damit ziemlich gleichmässig imprägnirt zu sein, denn die Farbe des lebenden Krebses gleicht dem grünlichen Farbstoffe. Diese Ablagerung des Farbstoffes an den inneren Theilen der Schale erkennt man beim Uebergiessen derselben mit Ammoniak, wodurch sie prächtig purpurroth gefärbt wird. Bei den Krebsen mit noch sehr zarter häutiger Schale, konnte diese völlig vom Fleische abgelöst werden; zwischen der Schale und dem Fleische, über letzterem ausgebreitet, befand sich eine zarte Haut, welche sich ablösen liess, und an welcher unterhalb sich der blaue Farbstoff abgelagert hatte, oberhalb der Haut aber ein solcher, welcher sehr ähnlich der braun-grünen Schale war. Der blaue Farbstoff löste sich im Wasser nur spurweise; in Alkohol löste er sich, Anfangs bläulich, dann bald roth werdend; mit Aetzammoniak wird er prächtig carmoisinroth, mit Essigsäure ziegelroth; Chlor scheint

ihn wenig zu verändern, er wurde durch Chlorwasser stellenweis ziegelroth. Schwefelwasserstoff blieb ebenfalls ohne Wirkung auf den durch Ammoniak gerötheten Farbstoff. Wurde der Farbstoff mit Wasser gekocht, so ward er roth, und dann durch kohlen-saures Natron wenig verändert; wogegen derselbe gleich Anfangs damit kalt behandelt, eine prächtig purpurrothe Färbung zeigte, die beim Zusatz von Salzsäure fast ganz, durch Salpetersäure völlig verschwand. Dieses Verhalten sowie der Umstand, dass sämtliche Krebschalen an der Luft sehr bald eine rothe Färbung annahmen, lässt mich vermuthen, dass der braun-grüne Farbstoff die ursprüngliche Form des Farbstoffs im Krebs ist, welcher dann unter Umständen sich erst als blauer und unter anderen Einflüssen dann weiter als rother Farbstoff zeigt, so dass also diese letztere Modification aus der blauen hervorgegangen sein mag. — In der Leber des Krebses, welche sehr ausgebildet ist, sowie in den Verdauungsorganen überhaupt, fand ich weder Zucker noch Galle, dagegen erhebliche Mengen von Fett.

Ich will nun zunächst die Resultate folgen lassen, welche ich bei der Untersuchung des Krebsblutes erhielt; bei der Bereitung und Untersuchung der Asche, verfuhr ich nach den von mir früher schon beschriebenen Methoden:

Blut des Flusskrebse (*Astacus fluvialilis*.)

In 100 Theilen fand ich:

Wasser	90,89
Salze	1,55
Organ. Substanz	7,56
	100,00

Die Untersuchung der Asche ergab mir folgende Resultate:

A. Wässrige Lösung.

Reaction alkalisch; durch Zusatz von Salpetersäure keine Entwicklung von Kohlensäure:

In 100 Theilen waren enthalten:

Chlornatrium	69,06
Kali	16,83
Natron	6,18
Kalkerde	1,37
Phosphorsäure	0,70
Schwefelsäure	5,15
Kieselsäure	0,70
	99,99

Hieraus lassen sich folgende Salze bilden:

NaCl	69,06
CaS	3,32
NaS	5,67
Na <sub>2</sub> P	1,60
K <sub>2</sub> Si	2,84
K	14,69
Na	2,81
	99,99

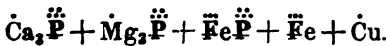
*B. Salpetersaure Lösung.*

Beim Uebergiessen der Säure starke Entwicklung von Kohlensäure. Ungelöst blieben Spuren von Kohle.

Ich fand in 100 Theilen der durch die Säure gelösten Bestandtheile:

Kalkerde	40,90	} Durch Ammoniak aus der sauren Lösung gefällt.
Magnesia	7,27	
Kupferoxyd	6,36	
Kalkerde	16,36	
Magnesia	0,94	
Kupferoxyd	2,72	
Eisenoxyd	7,27	
Manganoxydul	Spur.	}
Phosphorsäure	18,18	
	<hr/> 100,00	

Die Phosphorsäure reicht aus, um mit den durch Ammoniak gefällten Erden und mit einem Theile des Eisenoxyds dreibasische phosphorsaure Verbindungen zu bilden; da sich nicht genau bestimmen lässt, in welcher Verbindungsweise das Kupferoxyd vorhanden war, so kann der durch Ammoniak gefällte Niederschlag folgende Formel erhalten:



Das Verhältniss der Lösungen war folgendes:

Durch Wasser wurden aus 100 Th. der Asche gelöst	= 72,56 Th.
Durch Salpetersäure „ „ „ „	= 27,44 „
	100,00

Sämmtliche Bestandtheile auf 100 Theile Asche berechnet ergeben folgende Zusammensetzung:

Chlornatrium	50,10
Kali	12,21
Natron	4,48
Kalkerde	16,70
Magnesia	2,25
Kupferoxyd	2,49
Eisenoxyd	1,99
Manganoxydul	Spuren
Phosphorsäure	5,48
Schwefelsäure	3,73
Kieselsäure	0,50
	99,93

Einige der Verbindungen auf 100 Theile der Asche berechnet, ergeben folgende Verhältnisse:

$\text{Na}\overset{\cdot\cdot}{\text{S}}$	4,11
$\text{Na}_2\overset{\cdot\cdot}{\text{P}}$	1,16
$\text{Ca}\overset{\cdot\cdot}{\text{S}}$	2,40
$\text{Ca}\overset{\cdot\cdot}{\text{P}}$	8,33
$\text{Mg}_2\overset{\cdot\cdot}{\text{P}}$	0,56
$\text{Fe}\overset{\cdot\cdot}{\text{P}}$	1,76
$\text{K}\overset{\cdot\cdot}{\text{Si}}$	2,05

Zunächst ist bei diesen Resultaten der Kupfergehalt bemerkenswerth. Ungeachtet in neuerer Zeit eifrig die Ansicht verfochten ist, dass Kupfer als normaler Bestandtheil im menschlichen Organismus enthalten sei, und obgleich man diesen Körper auch in mehreren Thieren, als *Conger vulg.*, *Cancer pagurus*, *Heledona*, *Acanthias*, in *Sepien* und *Octopus*-Blut, und in *Helix pomatia* gefunden haben will, so konnte ich dennoch einen starken Zweifel über die Gültigkeit dieser Beobachtungen für allgemeine und normale Zustände nicht unterdrücken, einmal, weil die physiologische Bedeutung dieses Körpers nicht einzusehen ist und die Erklärung *Deschamp's*, welcher für diese Verhältnisse den Kupfergehalt der Sedimentformationen in Anspruch nimmt, nicht ausreichen möchte, und ferner, weil es allerdings nicht ganz unmöglich schien, dass durch einen unglücklichen Zufall die Beobachtung auch des zuverlässigsten Forschers einmal getrübt sein könnte. Um so aufmerksamer bin ich deshalb bei der Bestimmung dieses Körpers verfahren, und da ich bei völlig kupferfreien Reagentien und bei Ausschluss aller kupfernen Apparate und auch bei übereinstimmenden mehrmaligen Versuchen das obige Resultat erhielt, so bin ich sicher über-

zeugt, dass in dem Blute des Flusskrebse Kupfer enthalten ist. In welcher Verbindung lässt sich nicht wohl bestimmen, da ich es in der salpetersauren Lösung der Asche, sowohl in dem Filtrate von dem durch überschüssiges Ammoniak entstandenem Niederschlage in so bedeutender Menge vorfand, dass es dasselbe blau färbte, als auch in diesem Niederschlage selbst. Uebrigens mache ich darauf aufmerksam, dass ich neben dem Kupfer nicht ganz geringe Mengen von Eisen gefunden habe, so wie ich denn auch kaum glauben möchte, dass dieser Körper in irgend einem Organismus gänzlich fehlen sollte. Bei einem Vergleiche der unorganischen Bestandtheile dieses Blutes mit denen des Blutes der Wirbelthiere, fällt vor Allem der bei beiden ziemlich gleich hohe Gehalt an Chlornatrium auf. Es scheint also diese Verbindung auch bei der Blutbildung der niederen Thiere dieselbe bedeutende Rolle zu spielen, wie bei den höheren. Dagegen finden sich bedeutende Unterschiede in Betreff der phosphorsauren Alkalien und des Eisens, welche im Blute des Flusskrebse in viel geringerer, und dann der Erden, welche darin in grösserer Menge als im Blute der Wirbelthiere vorkommen. Die grosse Menge der Erden wird offenbar verwendet zur Bildung des Panzers des Krebse. Die verhältnissmässig bedeutende Menge Kali, welche ich in diesem Blute fand, beweist, dass es auch im Blute wirbelloser Thiere stark vertreten ist, welches bemerkenswerth, da dieser Körper nach der Angabe Schlossberger's bei einigen Cephalopoden fast völlig fehlen soll. Wenn man die Blutkuchenbildung beim Krebsblute berücksichtigt, welche im Blute der von Schlossberger untersuchten Cephalopoden nicht stattfinden soll, so ist jener Unterschied wohl erklärlich. — Ausserdem enthält das Blut des Flusskrebse im Allgemeinen geringere Mengen an organischen Bestandtheilen und bei weitem mehr unorganische Verbindungen, als das Blut der höheren Thiere.

Im Folgenden werde ich die Resultate mittheilen, welche ich bei der Untersuchung des Fleisches und der Schalen des Krebse, sowie des Blutes, des Fleisches und der Schalen der Muschel erhalten habe. Erwähnen will



ich nur im Voraus, dass ich auch im Fleische des Fluss-Krebsees wie in dessen Blute eine geringe Menge phosphorsaurer Alkalien fand, an welchem Bestandtheile das Fleisch der höheren Thiere bekanntlich sehr reich ist.

---

## XXVII.

### Beiträge zur Pflanzenchemie.

Von

Dr. E. Witting, jun.

Im vergangenen Jahre habe ich in Nr. 19 und 20 dieses Journal's eine Anzahl Analysen von Pflanzenaschen veröffentlicht, welche ich in der Absicht anstellte, durch eine Vergleichung der unorganischen Bestandtheile von verschiedenen Pflanzen, welche sämmtlich unter den nämlichen, für sie besonders günstigen, aber natürlichen Verhältnissen vorkommen, über die Frage einiges Licht zu verbreiten, ob der botanische und physikalische Unterschied der Pflanzen-Species-Arten und Familien auch verbunden sei mit einer charakteristischen qualitativen oder quantitativen chemischen Differenz ihrer unorganischen Elemente. Im Verfolge dieser Untersuchungen habe ich nun eine Anzahl Seegewächse aus der Nordsee analysirt, welche ich selbst, um ein gutes und reines Material zu erhalten, an den Küsten daselbst und namentlich bei Helgoland sammelte. Bei diesen Vegetationsverhältnissen kann kein Zweifel darüber Raum finden, ob allen diesen Pflanzen auch wohl dieselben Bedingungen zu ihrer Entwicklung geboten seien; es kann das Bedenken nicht aufkommen, ob nicht vielleicht das Element, indem sie sich entwickelten, durch ungleichartige Mischung seiner Bestandtheile, durch verschiedene physikalische Einflüsse etc. eine nicht charakteristische und nicht specifische Differenz in der Zusammensetzung der Aschenbestandtheile dieser Pflanzen veranlassen haben könnte. Dieser Einwand, welcher schon in den früher von mir abgehandelten Fällen als unbegründet zurückgewiesen werden konnte, würde hier keiner Widerlegung

werth sein. Das muss vielmehr hier als ganz unzweifelhaft erscheinen, dass die „Differenzen“ in der Zusammensetzung dieser Pflanzenaschen, charakteristische und eben durch die Verschiedenheit der Pflanzen-Species bedingte sind. Dieser Satz wird bei den völlig gleichmässigen Verhältnissen, unter denen sich alle diese Pflanzen befinden, auch durch das Bedenken nicht berührt, ob aber auch die Bestandtheile der Asche einer Pflanzen-Species gerade die ihr eigenthümlichen, für ihre Organisation unentbehrlichen sind, und ob nicht vielmehr gerade bei der hier in Rede stehenden Verhältnisse, die Pflanze Elementen aufgenommen haben könnte, welche für ihre Organisation unwesentlich sind. Dieses Bedenken, so gerechtfertigt es auch besonders den Anhängern der Ansicht, dass die Pflanzen alle ihnen in Lösung gebotenen Bestandtheile ohne Unterschied mechanisch aufsaugen, erscheinen mag, ist bei der hier in Rede stehenden Frage völlig unwesentlich, eben weil ja die Entwicklung aller dieser Seepflanzen ganz denselben Bedingungen unterworfen ist, und deshalb eine Differenz in der Zusammensetzung ihrer unorganischen Bestandtheile, um so mehr einer specifischen Verschiedenheit ihrer eigenthümlichen Organisation zugeschrieben werden muss. Ausserdem aber kann erst nach einer Vergleichung der Bestandtheile des Seewassers mit den unorganischen Elementen einer jeden Pflanzenart, jenes Bedenken näher ins Auge gefasst werden, und soll dann auch nach Mittheilung aller von mir gewonnenen Resultate, Berücksichtigung finden.

Es ist aber eine andere Frage, die vor Allem ihre Erledigung finden muss, nämlich die: „sind auch alle in der Asche der Pflanzen gefundenen Bestandtheile sämmtlich in qualitativer und quantitativer Beziehung in den lebenden Pflanzen enthalten gewesen, und sind sie frei von allen den Pflanzen mechanisch anhängenden Theilen?“ Diese Frage war es besonders, welche mich zu der Untersuchung der Seepflanzen veranlasste, da ich nach einigen vergleichenden Versuchen zu der Ansicht kommen musste, dass sie bei allen mir bekannten früheren Analysen von Seegewächsen nicht gehörig berücksichtigt war, und dass diese daher, ungeachtet ihres technischen Werthes, und

so anerkennenswerth sie auch sonst sein mögen, in physiologischer Beziehung von nur geringer Bedeutung sind. In letzterer Rücksicht ist es durchaus nothwendig, eine reine Asche zu den Analysen anzuwenden, welche frei ist von allen Theilen, welche vor der Verbrennung, der Pflanze mechanisch anhängen, und diese Vorsicht scheint von den früheren Chemikern nicht ganz beobachtet zu sein. Es ist allerdings kaum möglich, Fehlerquellen hierbei zu vermeiden, allein für den vorliegenden Zweck bleibt unbedenklich nur ein Weg einzuschlagen, und bei Verfolgung desselben gelangt man zu Resultaten, welche wenigstens für physiologische Schlüsse so sicher sind, als es den Umständen nach möglich ist.

Wenn man die grösseren Seepflanzen, namentlich diejenigen mit blattartigem Thallus, wie man ihn bei den Fucoideen findet, aus der See nimmt, so trocknen sie bald an der Luft zu einer oft lederartigen Masse ein, und es ist klar, dass nicht unbedeutende Mengen von Seewasser, welche der Oberfläche der Pflanzen mechanisch anhängen, nach der Verdunstung ihre Rückstände der Pflanzensubstanz hinterlassen haben. Würde man ohne Weiteres eine solche Pflanze einäschern, so würde die Asche offenbar neben den eigenthümlichen unorganischen Bestandtheilen der Pflanze, auch je nach den Umständen wechselnde Mengen von Seewasser-Salzen enthalten. Diesem Umstande lässt sich nun durch Abspülen der Pflanze in destillirtem Wasser vorbeugen, obgleich bei diesem Verfahren anderseits die Gefahr eintritt, dass von den löslichen Pflanzenbestandtheilen eine unbestimmte Menge aufgelöst und der Untersuchung entzogen wird. Dieser Verlust betrifft besonders auch die in Wasser leicht lösliche schleimige Substanz dieser Pflanzen. Und demungeachtet bleibt kein anderer Weg übrig, wenn man Resultate erhalten will, welche für physiologische Folgerungen brauchbar sein sollen. Denn man erhält doch wenigstens eine Asche, deren Bestandtheile sämmtlich qualitativ wie quantitativ der Pflanzensubstanz ursprünglich angehörten, und wenn jenes Verfahren vorsichtig angewendet wird, so glaube ich ausserdem, dass der Verlust an unorganischen Bestand-

theilen, welche mit der Pflanzensubstanz ursprünglich verbunden waren, nicht bedeutend und wesentlich ist. Ich bin zu dieser Ansicht durch Versuche gelangt, welche ich zu diesem Zwecke anstellte. Eine nicht vorher mit destillirtem Wasser gereinigte Pflanze, und eine darin gewaschene differirten in ihren Aschenbestandtheilen hauptsächlich bezüglich derjenigen Verbindungen, welche vorzugsweise im Seewasser vorherrschend sind. Es sind vorzugsweise die Mengen der Chlorverbindungen, welche hierbei wesentlich differiren. Wie sehr bedeutende Unterschiede diese unter den genannten verschiedenen Umständen bedingen können, will ich an einem Beispiele beweisen:

In 100 Theilen der Asche von *Fucus sacharinus* fand ich, wenn ich die Pflanze nur durch Abspülen in der See von äusseren Unreinigkeiten befreit hatte:

Jod = 1,51

Chlor = 30,11

Hatte ich indess einen anderen Theil derselben Pflanze so lange in destillirtem Wasser abgspült, bis das abfliessende Wasser keine Reaction auf Chlorverbindungen mehr zeigte, so fand ich in 100 Theilen dieser Asche von dieser Pflanze:

Jod = 0,71

Chlor = 0,41

Dieser Unterschied ist ausserordentlich gross, und da die Pflanze nur durch eine äusserst vorsichtige äusserliche Behandlung mit destillirtem Wasser, wie ich sie gleich beschreiben werde, gereinigt war, so muss in der That angenommen werden, dass von den wesentlichen Bestandtheilen der Pflanze dabei nur sehr geringe Mengen ausgewaschen wurden. Es blieb mir demnach kein Bedenken, für den vorliegenden Zweck die Pflanzen vor der Einäscherung von ihren fremdartigen Bestandtheilen zu befreien, und ich verfuhr dabei so, dass ich die Pflanzen in ein tiefes und grosses, mit destillirtem Wasser ganz gefülltes Gefäss von Steingut vorsichtig ihrer ganzen Länge nach eintauchte, sie rasch wieder herauszog, das Wasser abfliessen liess, und dieses Verfahren so oft wiederholte, als die abfliessenden Tropfen mit salpetersauren Silberoxyd noch auf Chlor reagirten. War dieses nicht mehr der Fall,

so trocknete ich die Pflanzen durch Aufhängen an einem Seile u. dergl. an der Luft, und dann ganz im Luftbade. Bei der Einäscherung und bei der Untersuchung der Asche überhaupt, verfuhr ich nach dem früher schon von mir beschriebenen Verfahren. Bemerken will ich noch, dass ich möglichst unverletzte Pflanzen zur Analyse verwandte, um bei der vorbereitenden Operation wo möglich alle physikalischen störenden Einflüsse abzuhalten.

Es schien mir bei diesen Untersuchungen sehr wichtig, auch die Zusammensetzung der organischen Pflanzensubstanz und deren Verhältniss zu den unorganischen Bestandtheilen zu studiren. Keine Umstände möchten günstiger sein, dieses unter „natürlichen“ Verhältnissen zu erforschen, als die, welche sich bei den verschiedenen Species von Pflanzenarten zeigen, welche in demselben Medio sich entwickelten. Wenn man demungeachtet im Allgemeinen zu unbefriedigenden Resultaten gelangt, so liegt der Grund in der Unzulänglichkeit der analytischen Methoden und der bis jetzt noch uns zu Gebote stehenden chemischen Agentien den indifferenten Pflanzenstoffen gegenüber, die bei solchen Untersuchungen auftreten. Man ist hierin kaum weiter gelangt, als nur bestimmte Gruppen von Körpern zu unterscheiden, und man versucht in den meisten Fällen umsonst die Trennung der einzelnen Glieder. Dieser chemische Indifferentismus der organischen Gebilde im Allgemeinen, ich meine derjenigen, welche an dem vegetativen oder animalischen Lebensprozesse unmittelbar Theil nehmen, liegt in dem Begriffe der Lebens-Aeusserung überhaupt, welche einen rein chemischen Charakter, wenigstens einen stabilen, der Körper, an denen sie sich bethätigt, nicht aufkommen lässt. Derselbe erscheint erst wieder in den Endpunkten der Lebensthätigkeit, in denen die chemische Kraft über die organische siegt, und an solchen Gebilden, welche als untauglich vom Organismus ausgestossen werden. Wie man daher die sogenannten „Extractivstoffe“ z. B. des Blutes u. s. w. nur mit geringem Erfolge bis jetzt trennen und chemisch charakterisiren konnte, so ist dieses ebenso schwierig bei dem Zelleninhalte der Pflanzen, und bei der

Pflanzensubstanz selbst. Es ist zu vermuthen, dass darin eine kleine Reihe von verschiedenen Stoffen und Verbindungen enthalten ist, aber der Uebergang von einer zur anderen ist so unmerklich, und der Unterschied durch die fortwährenden Metamorphosen im Lebensprozesse wahrscheinlich so verwischt, dass wir wohl nur die Anfangs- und Endglieder chemisch zu trennen vermögen. Es würde gewiss für die Physiologie von der höchsten Wichtigkeit sein, das gegenseitige Verhalten derjenigen vegetabilischen oder animalischen Stoffe, deren Isolirung bis jetzt gelang, unter gewissen Verhältnissen zu studiren; aber es wäre dieses auch eine Arbeit, welche bei dem immerhin zweifelhaften Erfolge eine seltene Ausdauer in Anspruch nehmen würde.

Es kam mir in den vorliegenden Fällen besonders nur darauf an, zu ermitteln, ob bei den verschiedenen Pflanzen-Species auch eine hervorstechende chemische Differenz in dem Verhalten der organischen Bestandtheile sich zeige, das etwa in einem gewissen Zusammenhange mit der Differenz in der Zusammensetzung der Asche stehe. Wäre es möglich, hierbei auch nur annähernd sichere quantitative Bestimmungen der hierbei auftretenden organischen Körper vorzunehmen, so würden diese Resultate in dieser Beziehung gewiss befriedigender ausgefallen sein, als sie jetzt vielleicht erscheinen mögen. Allein dem ungeachtet mag ich ihnen in Anbetracht der von mir darauf verwandten Mühe und Zeit eine kurze Anführung nicht versagen.

Ich gehe jetzt über zu der Beschreibung der Resultate, welche ich bei der Untersuchung der Seepflanzen erhalten habe. Ich wählte von letzteren besonders diejenigen aus, von denen mir noch keine Analyse bekannt ist. Bei der Natur der hier auftretenden Körper ist es unvermeidlich, genau den Gang der Untersuchung bei den organischen Körpern anzuführen, um das Urtheil über die Folgerungen aus den nicht immer unzweifelhaften Resultaten, frei zu halten.

## V. Algae: Fucoideae.

9) *Fucus sacharinus*. Linné.*Zuckertang.*

Der Querschnitt aus einem Theile des Thallus zeigte mir unter dem Mikroskope ein inneres Mark, welches an den äusseren Grenzen von einer lederartigen Haut eingeschlossen wird. Wenn man die Pflanzensubstanz mit Alkohol behandelt hat, so kann man diese oberste Haut leicht ablösen, und diese zeigt dann unter dem Mikroskope deutlich getrennte viereckige Zellen, jede mit 4 schwarzen Punkten. In der von dieser Haut eingeschlossenen weichen Substanz unterscheidet man in der Mitte lange röhrenförmige (den Zellen der Leinwandfaser ähnliche) unter einander verwickelte Zellen, welche beiderseitig von vieleckigen Zellen eingeschlossen werden, welche zum Theil deutlich 6 Seiten zeigen.

Die Pflanze erscheint im Wasser gallertartig durchsichtig. Ausserhalb des Wassers erscheint beim Trocknen eine weisse Kruste auf der Oberfläche. Dieselbe lässt sich leicht ablösen, und löst sich bis auf geringe Reste von Staub etc. vollständig in siedendem Alkohol auf. Beim Erkalten der filtrirten Lösung scheiden sich strahlenförmige, nadelartige, weisse Massen in krystallinischen Krusten aus, die sich bei näherer Prüfung als *Mannit* auswiesen. Andere charakteristische Substanzen konnte ich in diesem weissen Ueberzuge nicht finden; derselbe war frei von unorganischen Salzen.

Die organische Substanz der Pflanzen untersuchte ich auf folgende Weise:

Ein Theil der Pflanze wurde mit destillirtem Wasser bei 60 bis 100° C. ausgezogen, und zwar 3mal hintereinander. Der Auszug war gelb gefärbt und schleimig, gestand aber auch nicht in sehr concentrirtem Zustand zu Gallert. Alkohol, Salzsäure, Ammoniak, Ferridcyankalium, Palladiumsalze, Quecksilberchlorid, Gallustinktur und wässrige Jodlösung blieben ohne Einfluss auf diese schleimige Lösung, dagegen ward sie durch essigsäures Bleioxyd in starken Flocken gefällt, welche auch in über-

schüssiger Essigsäure beim Kochen unlöslich blieben. Salpetersaures Silberoxyd brachte einen Niederschlag hervor; schwefelsaures Eisenoxydul einen geringen flockigen Niederschlag, ebenso wurden durch Salpetersäure weisse Flöckchen gefällt ohne Farbenveränderung. Ueberschuss an Ammoniak löste die Flöckchen ohne andere bemerkenswerthe Erscheinung auf. Schwefelsäure fällte gleichfalls Flocken, bringt übrigens auch bei längerem Kochen keine andere Erscheinung hervor. Die mit Schwefelsäure behandelte Lösung gab Reactionen auf Zucker, während diese sich bei der ursprünglichen Lösung nicht zeigten. Unter dem Mikroskope zeigte diese durchaus keine charakteristische Form, überhaupt keine organisirte Zellenbildung. Dasselbe gilt von der im Wasserbade abgedampften wässerigen Lösung. Sie zeigte sich bei 100° völlig eingetrocknet, als eine gelbbraune, elastische, hornartige Substanz, deren Untersuchung folgende Resultate ergab:

1) Ihre Asche enthielt in der wässerigen Lösung kein Jod, (vergleicht man hiermit die Resultate bei Behandlung der ganzen Pflanze mit Wasser, so scheint es fast, als wenn das Jod nicht als ein sehr lösliches Salz in der Pflanze enthalten ist, obgleich ich bei der Berechnung der einzelnen Bestandtheile, welche ich in der Asche der Pflanze gefunden habe, zu Salzen, das Jod nur als Jodkalium aufführen kann.) Spuren von Chlor, bedeutendere Mengen von schwefelsauren Verbindungen und auch phosphorsaure Salze. In der sauren Lösung der Asche dieser eingetrockneten Substanz erschienen Spuren von phosphorsauren alkalischen Erden und von Eisen.

2) In kaltem und kochendem Alkohol von 90° Stärke blieb sie völlig unverändert; in verdünntem Spiritus von 30° Stärke löste sie sich zwar nicht beim Kochen, theilte sich aber in kleine aufgequollene Partikeln, welche in der schleimig werdenden Flüssigkeit suspendirt wurden.

3) Die Substanz zeigte nur Spuren von Stickstoff, welche wahrscheinlich von sehr geringen Mengen beigemischten Eiweisses herrühren.

4) In Salpetersäure war sie ohne bemerkenswerthe Erscheinung, ohne Brausen etc. völlig löslich. Die Lösung



war schwach gelblich, lässt kein Pulver (also keine Schleimsäure) fallen; ich befreite die Lösung auf dem Wasserbade fast völlig von überschüssiger Salpetersäure, verdünnte sie durch Wasserzusatz und stellte folgende Versuche an:

a. Chlorbaryum gab einen in Salpetersäure unlöslichen Niederschlag.

b. Chlorcalcium erzeugte erst bei Zusatz von Ammoniak einen Niederschlag.

c. Salpetersaures Silberoxyd ohne Einfluss; dagegen schied sich

d. mit salpetersauren Silberoxyd bei Zusatz von Ammoniak beim Kochen metallisches Silber als Spiegel aus.

e. Salpetersaures Quecksilberoxydul bewirkte einen starken weissen Niederschlag.

f. Kupferoxyd wurde mit grüner Farbe gelöst, aus der filtrirten Lösung schieden sich grüne Flocken aus.

Diese Versuche, namentlich die Prüfung auf Schleimsäure, stellte ich wiederholt mit verhältnissmässig grossen Mengen der Substanz an. Bei einer Wiederholung mit sehr grossen Mengen glaubte ich Spuren von Schleimsäure zu erkennen, welche aber wahrscheinlich aus der in Rede stehenden Substanz als solcher gebildet sein wird.

5) In Kali löste sich die Substanz mit braunrother Farbe auf. Die filtrirte Lösung ward mit Salzsäure, Salpetersäure und Essigsäure neutralisirt, ohne dass sich dabei eine bemerkenswerthe Erscheinung zeigte. Durch die beiden ersten Säuren wurden allerdings Spuren von einem flockigen Niederschlage gefällt, die indess zu der Menge der aufgelösten Substanz in einem solchen Missverhältnisse standen, dass sie nur von kleinen Mengen zufällig aufgelösten Eiweisses herrühren konnten.

Ueberhaupt gelangt man erst durch wiederholte Versuche an verschiedenen und grösseren Mengen dieser Substanzen dahin, die wesentlichen Erscheinungen von den unwesentlichen zu unterscheiden. Ich bin durch meine Versuche zu der Ansicht gelangt, dass es bis jetzt kaum möglich sein dürfte, die hier in Rede kommenden Substanzen so rein darzustellen, um damit eine Elementaranalyse, welche zuverlässige Folgerungen zulässt, vor-

nehmen zu können. Aus diesem Grunde habe ich dieselbe auch bis jetzt unterlassen, zumal da die sonst üblichen Darstellungsweisen solcher Stoffe, mir viel zu wenig ihrer leichten Umänderung durch einigermassen energische Agentien Rechnung zu tragen scheinen.

6) Die Prüfung auf Stärkmehl blieb ohne Resultate; auch dann, wenn die Substanz mit Schwefelsäure und Jodzink behandelt wurde, zeigte sich keine Reaction.

Aus dem angeführten Verhalten der durch Wasser aus *Fucus sacharinus* erhaltenen schleimigen Substanz, scheint Alles berücksichtigt, Folgendes gefolgert werden zu können: Die Substanz ist stickstofffrei; Stärke ist nicht zugegen; aus der Abwesenheit der Schleimsäure und der Oxalsäure und aus der Bildung der Zuckersäure bei der Behandlung mit Salpetersäure ergibt sich, dass der Schleim des *Fucus sacharinus* verschieden ist vom Gummi und dem sogenannten „Pflanzenschleim“, und dass wahrscheinlich Dextrin zugegen ist. Die Anwesenheit von Pectinkörpern ist nicht wahrscheinlich.

Ob und in wie weit in der wässrigen schleimigen Lösung eine eigenthümliche Substanz, vielleicht ein besonderer Schleim oder dergleichen auftritt, wage ich noch nicht zu entscheiden.

Den von Wasser ungelösten Rückstand der Pflanze behandelte ich mit kochendem ätherhaltigen Alkohol. Die Lösung hatte eine schwach grünlich-gelbe Farbe; Zusatz von Wasser bewirkte keine Trübung. Beim Verdunsten verblieb ein geringer Rückstand, welcher einen lebhaft hellgrünen Farbstoff untermischt mit einer bräunlichen Substanz zeigte. Dieser Rückstand liess sich wachsartig klebend anfühlen. Der grüne Farbstoff löste sich leicht in Alkohol, die braune Substanz aber selbst nicht bei 65°. Der alkoholische grüne Auszug gab verdunstet einen grünen Rückstand, welcher sich in concentrirter Schwefelsäure rothbraun, in Kali gelbgrün, in Salzsäure gelb löste. In Wasser war er völlig unlöslich. Der von Alkohol ungelöste Rückstand, von der Farbe der ursprünglichen getrockneten Pflanze, wurde zum Theil von Kalilösung ohne Farbeveränderung aufgenommen, und das Gelöste

durch Salzsäure wieder aus dieser Lösung in Flocken gefällt; das vom Kali Ungelöste zeigte eine weiss-bräunliche Farbe, schwärzte sich beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure ohne sich darin zu lösen; beim Verbrennen auf Platinblech verkohlte es ohne charakteristischen Geruch, zeigte auch kein charakteristisches Verhalten zu concentrirter Salpetersäure, worin es, auch beim Erhitzen, kaum löslich war.

Aus Allem ging hervor, dass hier zwei verschiedene Farbestoffe, ein brauner und ein grüner auftraten, und ausserdem ein harzartiger Körper, dessen geringe Menge bei einer solchen Pflanze, die in ihrem Medio eines gegen den physikalischen Einfluss des Wassers schützenden Ueberzuges zu bedürfen scheint, sehr bemerkenswerth ist. Das Verhalten des grünen Farbstoffs gegen Schwefelsäure und Salzsäure, ist ein anderes als beim Chlorophyll, welches von diesen Säuren mit lebhaft grüner Farbe gelöst wird. Den von Aether und Alkohol ungelösten Rückstand, behandelte ich im Wasserbade mit kaustischem Kali, worin er sich bis auf ein Geringes löste. Die Lösung hatte die Farbe der ursprünglichen Pflanzensubstanz; sie gerann nicht beim Kochen, auch nicht beim Zusatz von mehr Wasser; durch Zusatz von Alkohol indess entstand sofort ein starker flockiger Niederschlag. Beim Neutralisiren mit Salzsäure wurden Flocken gefällt, welche sich leicht aus der Flüssigkeit absonderten, und dem geronnenen Eiweisse sehr ähnlich waren. Diese Erscheinung trat nicht ein, wenn die Flüssigkeit etwas alkalisch oder ziemlich stark sauer blieb. Essigsäure gab nach der Neutralisation erst später einen pulverigen Niederschlag; Salpetersäure gab auch im Ueberschusse zugesetzt eine starke flockige Fällung. Um den gefällten Körper, der muthmasslich Eiweiss war, näher zu prüfen, neutralisirte ich eine grössere Menge der kalischen Lösung mit Salzsäure, filtrirte den entstandenen Niederschlag ab, wusch ihn vorsichtig mit Wasser aus, (so lange noch Salze zugegen sind, scheint derselbe sich kaum bemerkbar in dem aufgequollenen Wasser zu lösen, bildet aber nach deren Entfernung eine schleimige Flüssigkeit) erwärmte ihn dann mit Wasser,

und erhielt eine schleimige völlig neutrale Lösung, in welcher nicht durch Kochen, wohl aber durch Essigsäure und sofort durch die geringsten Mengen Salpetersäure ein Niederschlag entstand; ebenso entstanden Fällungen durch Alkohol, Kreosot, Quecksilberchlorid, Gallustinktur, salpetersaures Silberoxyd und schwefelsaures Eisenoxydul und durch Cyaneisenkalium. Da ausserdem der aus der kalischen Lösung durch Salzsäure erhaltene Niederschlag, nach dem Trocknen und Glühen mit kohlenurem Natron, mit Nitroprussidnatrium die schöne charakteristische Reaktion auf Schwefel zeigte, in gleichen mit einem Bleisalze gekocht diesen Körper zu erkennen gab und da jener Niederschlag ferner beim Verbrennen den charakteristischen Geruch der stickstoffhaltigen Substanzen erkennen liess, und die beim Verbrennen mit Natronkalk erhaltenen und in Salzsäure geleiteten Dämpfe mit Platinchloridlösung einen unzweifelhaften Gehalt an Stickstoff zeigten: so kann man mit Bestimmtheit sagen, dass jener, durch Kali aus der Pflanze ausgezogene Körper Eiweiss, und zwar anscheinend seiner grössten wenn nicht ganzen Menge nach war.

Der vom Kali ungelöste nur noch geringe Rückstand, zeigte sich membranös, und unter dem Mikroskope bestehend aus grösstentheils farblosen durchsichtig langgestreckten Zellen, welche stellenweise zerrissen und in ein dichtes Netz verschlungen waren. An einigen Punkten erschien zwischen diesen Zellen eine gelbe Substanz (inkrustirende Materie?) abgelagert, welche auch durch mehrmalige Behandlung mit Salpetersäure und Aether nicht entfernt werden konnte. Die Reaktion mit Schwefelsäure und Jodzink zeigte (bei einigen Versuchen einige wenige kleine Stellen roth- oder gelbbraun gefärbt, bei anderen Versuchen nicht) über die ganze Substanz hin die schöne blaue Färbung der Cellulose, aus welcher diese Substanz also auch zu bestehen schien. Beiläufig sei bemerkt, dass diese Reaktion bei etwas vorwiegender Schwefelsäure besonders schön hervortritt, jedoch muss man ein Zuviel davon, und namentlich zu concentrirte Lösungen vermeiden,

indem sonst durch ausgeschiedenes Jod Täuschung entstehen kann.

Aus diesen Versuchen ergaben sich also als Bestandtheile der organischen Substanz des *Fucus saccharinus* folgende:

Mannit  
 Dextrin  
 Grüner Farbstoff  
 Brauner „  
 Ein harziger Körper  
 Eiweiss  
 Cellulose

und ein schleimiger Körper, der noch nicht näher charakterisirt werden kann, welcher aber sich weder wie Gummi noch wie sogenannter Pflanzenschleim verhält.

Die Asche der Pflanze betrug in 100 Theilen der lufttrocknen Pflanze 10 Theile, und ich fand darin folgende Bestandtheile:

#### A. Wässrige Lösung.

In 100 Theilen der durch Wasser gelösten Bestandtheile waren enthalten:

Jodkalium	1,66
Chlornatrium	1,17
Kali	16,68
Natron	28,43
Kalkerde	0,47
Phosphorsäure	0,47
Schwefelsäure	31,72
Kohlensäure	19,27
	99,87

Zu Salzen berechnet:

KJ	1,66
NaCl	1,17
CaS	1,14
K <sub>2</sub> S	30,84
Na <sub>2</sub> S	29,96
Na <sub>2</sub> P	1,07
NaC	25,24
C	8,79
	99,87

Der vom Wasser ungelöste Rückstand gab beim Zusatz der Salpetersäure eine starke Entwicklung von Kohlensäure zu erkennen. Ein Rückstand verblieb nicht.

Ich fand in 100 Theilen der durch Salpetersäure gelösten Bestandtheile:

### B. Saure Lösung.

Kalkerde	34,83	
Magnesia	23,94	
Kohlensäure	31,10	} Durch den Verlust berechnet, und zuvor an die vorhergehenden Erden gebunden.
Kalkerde	3,42	
Magnesia	1,55	} Durch Ammoniak gefällt.
Eisenoxyd	1,86	
Phosphorsäure	3,11	
	99,81	

Die Phosphorsäure reicht nicht aus, um mit den durch Ammoniak gefällten Basen dreibasische Salze zu bilden; das Eisenoxyd kann nicht als phosphorsaure Verbindung gefällt sein.

Durch Wasser wurden aus 100 Th. der Asche gelöst	56,98 Th.
Durch Salpetersäure wurden aus 100 Th. der Asche gelöst	43,02 „
	<u>100,00 Th.</u>

Sämmtliche Bestandtheile auf 100 Theile Asche berechnet ergeben:

Jodkalium	0,94
Chlornatrium	0,66
Kali	9,50
Natron	16,19
Kalkerde	16,71
Magnesia	10,96
Eisenoxyd	0,80
Phosphorsäure	1,59
Schwefelsäure	18,07
Kohlensäure	24,35
	<u>99,77</u>

Brom konnte ich in dieser Pflanze nicht finden, ungeachtet ich mehrere Versuche dieserhalb mit grossen Mengen Asche anstellte. Wenn wirklich das Nordseewasser nicht unerhebliche Mengen dieses Elementes enthält, so ist der gänzliche Mangel daran bei dieser Pflanze bemerkenswerth. Das Jod bestimmte ich durch salpetersaures Palladiumoxydul; um etwaigen störenden Einflüssen der phosphorsauren und anderer Verbindungen vorzubeugen, behandelte ich die auf dem Wasserbade eingedampfte

wässrige Lösung der Asche so lange mit Alkohol in der Wärme, als dadurch noch etwas aufgenommen wurde, befreite die filtrirte Lösung durch Verdampfen von Alkohol, löste den Rückstand wieder in Wasser, und bestimmte in der Lösung das Jod und Chlor nach den bekannten Methoden. Dieses Verfahren ist ziemlich umständlich, aber sicher, da nach geduldiger Behandlung mit Alkohol, der Rückstand auch keine Spur von Jod- und Chlor-Verbindungen enthält.

Noch muss ich des Umstandes erwähnen, dass einige Analysen von Seepflanzen: Schwefelalkali-Verbindungen aufführen. Ich habe mich durch mehrere Versuche überzeugt, dass es lediglich von dem Grade der Feuchtigkeit oder der Trockenheit, in welchem sich die Pflanze bei der Verkohlung befindet, abhängt, ob in der Asche solche Verbindungen auftreten. Wenn ich nämlich die Pflanze in noch feuchtem Zustande verkohlt hatte, so zeigten sich beim ferneren Verbrennen der Kohle im hohen Grade die charakteristischen Erscheinungen von verbrennendem Schwefel, gerade als würde Schwefelleber bereitet. Der starke Geruch nach Schwefelwasserstoff beim Ansäuern der Asche und andern Reaktionen ergaben dann einen starken Schwefelgehalt. Wenn hingegen die Pflanze vor der Verbrennung sorgfältig getrocknet war, wie ich dieses bei der Bereitung der Asche, welche ich zu meinen Analysen verwandte, that, so zeigte sich kein Gehalt an einer Schwefelverbindung. Die am nächsten liegende Erklärung jener Erscheinung ist die, dass die schwefelsauren Verbindungen in der Pflanze unter dem Einflusse des Wassers und der Kohle reducirt, und anderseits der Schwefelgehalt der Pflanzensubstanz nicht zu Säure oxydirt wurde.

Später werde ich die Mittheilung der Resultate, welche ich ferner bei der Untersuchung dieser Pflanzenfamilie erhielt, fortsetzen.

## XXVIII.

## Die Bestandtheile des Scammoniums.

Das im Handel vorkommende Scammonium, welches aus dem Milchsaft von *Convolvul. Scamm.*, vielleicht auch von *Periploca Secamone* gewonnen wird, hat Dr. F. Keller (*Ann. d. Chem. u. Pharm. CIV*, 63) einer Untersuchung unterworfen. Die jetzt sehr häufige Verfälschung der Waare erschwert die Reinigung und beeinträchtigt die Ausbeute beträchtlich. Das beste Harz, welches der Verf. erhalten konnte, war sogenanntes Jungferns scammonium, glänzend auf dem Bruch und nach dem Befeuchten mit Wasser matt, zerrieben damit sich emulgirend, grünlich schwarz, von kratzendem Geschmack und in kleinen Dosen stark purgirend; zerrieben entwickelte es einen eigenthümlichen Brodgeruch, in Weingeist und Aether löste es sich fast völlig auf.

Eine braune, mit Chlorophyll verunreinigte Sorte wählte der Verf. zum Material der Analysen und reinigte dieselbe durch wiederholtes Behandeln in kochendem Alkohol nebst frisch geglühter Knochenkohle und Versetzen des Filtrats mit Wasser bis zu eben beginnender Trübung, darauf nochmalige Behandlung mit Knochenkohle. Nach Entfernung des Alkohols und Verdunsten im Wasserbad schied sich ein schwach gelbliches, weich flüssiges und seideglänzendes Harz aus, welches nach mehrfachem Auskochen mit Wasser und Trocknen brüchig wurde und zu einem völlig farblosen Pulver sich zerreiben liess. Dieses bestand, nachdem es über Schwefelsäure vollkommen ausgetrocknet war, aus  $C_{76}H_{67}O_{35}$ , in 100 Theilen aus:

			Berechnet.
C	56,69	56,67	56,78
H	8,34	8,42	8,34
O	—	—	34,88

Die aufgestellte Formel findet ihre Stütze in den Zersetzungsprodukten des Harzes, denen zufolge es sich der Gruppe der sogenannten Glucoside anreihet.



Wird nämlich das Scammonium mit Barytwasser gekocht, so löst es sich unter Entwicklung eines aromatischen Geruchs klar auf und geht in eine Säure, die *Scammoninsäure*, über. Diese ist nicht krystallisirbar und giebt nur mit basisch essigsauerm Bleioxyd ein unlösliches Salz, welches mehrmals in verdünnter Essigsäure gelöst und durch die geringst mögliche Menge Ammoniak gefällt, als flockiger Niederschlag sich abschied, nach dem Trocknen über Schwefelsäure bei 120—130° nichts an Gewicht verlor und aus  $\text{Pb}_4\text{C}_{76}\text{H}_{64}\text{O}_{43}$  bestand. Wenn man auf Grund dieser einzigen Analyse, Schlüsse bauen darf, so ist das Scammonium unter Aufnahme von Sauerstoff und Wasser in eine vierbasige Säure übergegangen  $\text{H}_4\text{C}_{76}\text{H}_{64}\text{O}_{43}$ , welche ihrerseits weiterhin als eine gepaarte Verbindung sich darstellt.

Denn wenn die Lösung der Scammoninsäure in Kali mit überschüssiger Schwefelsäure längere Zeit unter Ersatz des verdampften Wassers gekocht wird, so scheiden sich auf der Oberfläche Oeltröpfchen aus und der Geruch nach Buttersäure wird merkbar. Das Oel erstarrt beim Erkalten krystallinisch seidenglänzend und wird durch Auswaschen mit heissem Wasser gereinigt, es ist eine in Alkohol und Aether lösliche bei 55°—56° C. schmelzbare Säure, die im Wasserbad geschmolzen aus  $\text{C}_{36}\text{H}_{36}\text{O}_7$  besteht und vom Verf. *Scammonolsäure* genannt wird. Die Zusammensetzung in 100 Theilen ist:

				Berechnet.
C	70,01	69,74	70,28	70,13
H	11,95	12,03	12,06	11,68
O	—	—	—	18,19

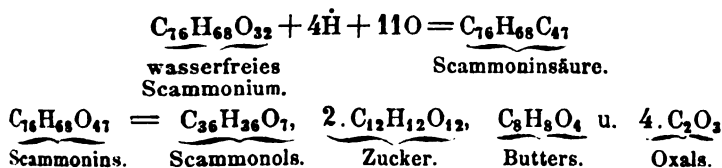
Sie liefert in weingeistiger Lösung mit Baryterde übersättigt, ein neutrales, aus kochend gesättigter alkoholischer Lösung talkartig glänzend sich ausscheidendes Salz mit 33,21 p. C. Barytgehalt, welches durch Kochen mit Wasser in ein saures zerfällt.

Die Versuche, um die bei dem Kochen des scammoninsauren Kalis mit Schwefelsäure gleichzeitig sich bildenden Produkte, nämlich den Zucker und die Buttersäure quantitativ zu bestimmen, ergaben das Resultat, dass 2

Aeq. Fruchtzucker auf ein Aeq. von 776 des Harzes (nach der obigen Analyse ist das Atomgew. des Harzes 803) und 1 Aeq. Buttersäure auf ein Aeq. von 888 entstanden waren.

Die Schlussfolgerungen des Verf. sind folgende:

Das Scammonium  $C_{76}H_{64}O_{32} + 3H$  liefert durch Alkalien die Glucosidsäure  $H_4C_{76}H_{64}O_{43}$ , welche sich durch Säuren in Scammonolsäure  $C_{36}H_{36}O_7$ , Zucker und Buttersäure spaltet. Wenn aber diese Spaltungsprodukte von der Formel der Scammoninsäure abgezogen werden, so bleibt noch ein Rest von der Formel der Oxalsäure, welche letztere der Verf. auf keine Art nachzuweisen vermochte. Es sind daher überhaupt die angegebenen Formeln noch der Controle durch anderweitige Zersetzungen gewärtig. Die schematische Veranschaulichung stellt sich nun so:



## XXIX.

### Ueber die Pimelinsäure und ihre Verbindungen.

Die Säure, deren unten erwähnte Verbindungen Marsh (*Ann. d. Chem. u. Pharm. CIV, 121*) analysirt hat, wurde aus der Oelsäure nach dem bekannten Verfahren gewonnen. Nachdem die Flüssigkeit mehrere Krystallisationen von Korksäure abgesetzt hatte, wurde die Mutterlauge davon stark eingedampft und die ausgeschiedene Krystallmasse zwischen Fliesspapier gepresst. Hierauf löste man sie in Wasser und versetzte die Lösung mit concentrirter kohlen-saurer Natronlösung bis zur schwach alkalischen Reaction und dann mit Chlorbaryum. Die vom ausgeschiedenen

korksauren Baryt abfiltrirte Flüssigkeit fällte man durch schwefelsaures Kupferoxyd und den blauen Niederschlag von pimelinsaurem Kupferoxyd zersetzte man durch Schwefelwasserstoff. Die so erhaltene wässrige Lösung lieferte beim Eindampfen Krystalle, deren erster Anschuss wegen etwaiger Korksäure-Beimischung beiseitigt wurde. Die letzten Antheile, als reine Pimelinsäure betrachtet, bildeten sternförmige Aggregate prismatischer Krystalle von saurem Geschmack, 114—115° Schmelzpunkt, ziemlich leicht in kaltem, reichlich in kochendem Wasser löslich, auch leicht in Alkohol und Aether. Die Säure destillirt bei hoher Temperatur, indem sie sich ein wenig bräunt, bei etwa 235°, als ein klares Oel über, welches nadelförmig erstarrt. Bei 100° getrocknet besteht sie aus  $C_{14}H_{12}O_8$ .

Die Lösung des pimelinsauren Ammoniaks giebt keinen Niederschlag mit Kalk-, Baryt-, Strontian- und Magnesia-salzen, dagegen mit Zink- und Silbersalzen einen weissen, mit Kupfersalzen (mit Ausnahme des essigsäuren) einen blauen und wird durch Eisen-, Zinn- und Quecksilbersalze gefällt. Beim Kochen oder längeren Stehen verliert die Lösung Ammoniak.

Das Kupferoxydsalz enthielt 35,2 und 34,25 p. C. Kupferoxyd. Die Formel  $Cu_2C_{14}H_{10}O_6$  verlangt 35,86 p. C.

Das bei 108° getrocknete Silbersalz lieferte 61,15 p. C. Silberoxyd, die Formel  $Ag_2C_{14}H_{10}O_6$  verlangt 62,03 p. C.

Durch Digestion der Säure mit den frisch gefällten kohlen-sauren Salzen von Baryt, Strontian, Kalk und Magnesia konnten keine neutralen Salze erhalten werden und eine mittelst Barytwasser neutralisirte Pimelinsäurelösung schied beim Abdampfen einen Theil Baryt als kohlen-sauren ab.

*Pimelinsaures Amyloxyd* stellte der Verf. durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die Lösung der Säure in Fuselöl dar. Nach der Abdestillation des bis 130° Uebergelenden blieb ein dunkelrother Rückstand, der bei 260° zu sieden begann. Bei 180° ging eine dunkelrothe Flüssigkeit über, die mit dem alkoholischen Auszug des schwarzen Retorteninhalts vereinigt und damit rectificirt wurde. Das zwi-

schen 170—200° Aufgefängene war ein öltartiges dunkelrothes Liquidum von durchdringendem, unangenehmen Geruch, löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser und von der Zusammensetzung  $(C_{10}H_{11}O)_2 C_{14}H_{10}O_6$ , in 100 Theilen:

			Berechnet.
C	67,82	67,47	67,99
H	10,88	10,92	10,66

*Pimelinsaures Aethyloxyd* ist eine angenehm nach Früchten riechende Flüssigkeit von der Zusammensetzung  $(C_4H_5O)_2 C_{14}H_{10}O_6$ , die bei 185° zu sieden beginnt, aber sogleich unter Kohlenabscheidung sich zersetzt. Dabei entsteht ein saures Destillat, welches der Formel  $(HC_4H_5O) C_{14}H_{10}O_6$  entspricht. Man erhält den neutralen Aether durch wiederholte Einwirkung von Chlorwasserstoff auf eine alkoholische Pimelinsäurelösung, Entfernung des unter 100° Destillirbaren, Absättigung des Retorteninhalts mit kohlen-saurem Natron, Ausscheidung des Aethers durch Wasser und Trocknen des dunkelrothen Produkts über Chlorcalcium.

Auf ähnliche Weise erhält man auch den Methyläther der Pimelinsäure, der sich beim Kochen ebenfalls analog zersetzt.

### XXX.

#### Ueber einige Salze der Milchsäure.

Wegen der Analogie, welche die Milchsäure in gewisser Beziehung mit der Salicylsäure darbietet, insofern beide Formeln auf gleiche Aequivalente Sauerstoff gebracht, dieselbe Gestalt erhalten und die Umwandlung veranschaulichen, die beim successiven Wasserverlust eintritt, hat A. Brüning (*Ann. d. Chem. u. Pharm. CIV, 191*) einige Salze der Milchsäure analysirt, um zu erfahren, ob wie die Salicylsäure auch die Milchsäure  $C_6H_6O_6$  zweibasig, oder vielmehr da ohne Zweifel  $C_{12}H_{12}O_{12}$  die richtige Formel ist, einbasig sei. Die Untersuchungen Engelhardt's und Maddrell's lassen die Frage über die Ba-

sität der Milchsäure unentscheiden, aber einige ihrer Salze liessen wenigstens die Existenz mehrbasiger Salze durchblicken, vor allem das Zinnoxidulsalz. Diesem hat der Verf. zunächst seine Aufmerksamkeit gewidmet. Er stellte es durch Zersetzung des milchsauren Natrons mit Zinnchlorür dar, wie Engelhardt und Maddrell, und fand die Zusammensetzung  $C_{12}H_8Sn_4O_{12} = \dot{S}n_4C_{12}H_8O_8$ , in 100 Theilen:

			Berechnet.
C	16,86	16,95	17,48
H	1,95	1,91	1,94
$\dot{S}n$	65,05		65,04

Das Salz verlor bei  $100^\circ$  kein Wasser und war also in der That ein solches, in welchem 4 At. H in der Säure durch 4 At.  $\dot{S}n$  ersetzt waren. Die Formel Engelhardt's und Maddrell's stimmt damit nicht überein.

Ein vierbasiges Kupferoxydsalz, von welchem Engelhardt und Maddrell die Zusammensetzung  $C_{12}H_{10}Cu_4O_{14}$  gegeben, konnte der Verf. auf keine Art rein erhalten.

Bei der Sättigung von verdünnter kochender Milchsäure mit Quecksilberoxyd, um das vierbasige Quecksilberoxydsalz zu gewinnen, entwich Gas und Aldehyd und die Lösung enthielt gar kein Quecksilberoxyd. Es schied sich vielmehr beim Verdampfen ein farbloses Salz aus, welches bei  $100^\circ$  kein Wasser verlor und der Zusammensetzung des zweibasigen *milchsauren Quecksilberoxyduls* entsprach  $\dot{H}g_2C_{12}H_{10}O_{10}$ , in 100 Theilen:

		Berechnet.
C	12,43	12,08
H	1,71	1,68

Das Salz wurde durch Wasser nicht zerlegt und hatte keine Aehnlichkeit mit dem von Engelhardt und Maddrell beschriebenen Oxydulsalz, dagegen viel Uebereinstimmung mit dem von ihnen als Oxydsalz betrachteten. — Beim Zersetzen von Quecksilberchloridlösung durch milchsaures Natron schied sich rothes krystallinisches Quecksilberoxyd aus.

Durch doppelte Zersetzung liess sich kein reines Wis-  
muthoxydsalz erhalten. Bei der Sättigung der Säure mit  
überschüssigem Wismuthoxydhydrat schied sich ein basi-  
sches Salz aus und das Filtrat davon gab, verdunstet,  
körnige Krystalle von der Formel  $\text{BiC}_{12}\text{H}_9\text{O}_9$ , die bei  $100^\circ$   
kein Wasser verloren und bestanden aus

			Berechnet.
C	17,62	17,90	18,71
H	2,20	2,21	2,32
$\bar{\text{Bi}}$	59,32	—	60,26

Demnach hat der Verf. nur ein Salz, das Zinnoxydul-  
salz dargestellt, in welchem der Ersatz von 4 H durch 4  
At Metall durch Analyse festgestellt ist. Die andern er-  
wähnten Salze haben keine Beweiskraft.

Andere Versuche, über den fraglichen Gegenstand  
Aufklärung zu erhalten, führten zu keinen befriedigenden  
Ergebnissen. Denn die Einwirkung des Phosphor-Super-  
chlorids auf Milchsäureanhydrid lieferte Produkte einer  
tieferen Zersetzung und das Lactamid zeigte nicht, wie  
das Salicylamid, den Charakter einer Säure.

---

### XXXI.

## Ueber das Frangulin.

Der gelbe krystallisirbare Stoff aus der Rinde von  
*Rhamnus frangula*, dessen Reindarstellung weder Buch-  
ner jun., (*S. dies. Journ. LIX, 344*) noch F. Winkler hat  
gelingen wollen; ist von A. Casselmann zum Gegen-  
stand neuer Untersuchungen gemacht worden. (*Ann. d. Chem.*  
*u. Pharm. CIV, 77.*)

Am zweckmässigsten gewinnt man das *Frangulin* —  
so nennt der Verf. diesen gelben von Buchner Rhamno-  
xanthin genannten Stoff — folgendermassen: Die zerklei-  
nerte Wurzel- oder Stammesrinde, welche schon Jahre  
lang abgeschält und gelagert war, wird mit Ammoniak

mehrmals ausgekocht und die dunkelrothen Lösungen durch Salzsäure zersetzt. Die schwarzbraunen Niederschläge kocht man unter Zusatz von essigsäurem Bleioxyd mit 80procentigem Weingeist und das Filtrat vermischt man mit Wasser bis zur entstehenden Trübung. Das nach einigen Wochen ausgeschiedene Frangulin wird aus Weingeist so lange umkrystallisirt, bis es Seidenglanz bekommt. Dann ist es rein, geruch- und geschmacklos, und bildet hellgelbe, mikroskopische Tafeln, in Masse ist es citronengelb, schmilzt bei  $249^{\circ}$  C. und sublimirt unter partieller Zersetzung. Im Wasser ist es ganz, im Aether beinahe unlöslich, dagegen löst es sich in 160 Th. heissem Weingeist von 80 p. C. sowie in Benzol, Terpenthinöl und fetten Oelen.

Kalte concentrirte Schwefelsäure löst das Frangulin mit dunkelrubinrother Farbe, erhitzt mit brauner und Zusatz von Wasser fällt es wieder aus. In kochender concentrirter Salpetersäure löst sich das Frangulin und scheidet sich beim Erkalten krystallinisch wieder aus. In Alkalien löst es sich mit Purpurfarbe und wird durch Säure wieder gelb gefällt. Metallsalze fällen es nicht, aber die meisten Metalloxydhydrate bilden damit gefärbte Niederschläge; jedoch erhält man mit ihnen keine bestimmten Verbindungen.

Die Zusammensetzung des bei  $100^{\circ}$  C. getrockneten Frangulins entspricht am einfachsten der Formel  $C_{12}H_6O_6$ , in 100 Theilen:

				Berechnet.
C	57,35	57,01	57,22	57,1
H	4,92	4,99	5,04	4,7
O	—	—	—	38,0

Wird das Frangulin vorsichtig in der Wärme mit rauchender Salpetersäure behandelt, so bilden sich Oxalsäure und *Nitrofrangulinsäure*. Letztere erhält man aus der mit Wasser vermischten und im Wasserbade nahe zur Trockne gedampften Flüssigkeit durch Auswaschen des Krystallbreis mit Wasser, bis dieses beginnt roth abzulaufen. Durch Umwandlung in das Silbersalz und Zersetzen des letzteren mit Salzsäure gewinnt man die Säure rein. Sie krystallisirt aus Alkohol in orangerothen, seideglänzenden, aus Wasser in gelben, kleinen Krystallen, schmeckt bitter-

lich adstringirend, ist geruchlos und färbt den Speichel purpurroth. In kaltem Wasser löst sie sich wenig, in kochendem leichter mit carmoisinrother Farbe, am leichtesten in Alkohol und Aether. Erhitzt verpufft sie.

Durch concentrirte Schwefelsäure wird sie hellgelb, beim Erhitzen rothbraun; in concentrirter Salpetersäure löst sie sich und krystallisirt unverändert wieder heraus. Alkalien lösen sie mit violetter Farbe, die Salze der alkalischen Erden und des Cadmiums und Bleis färben sie feuerroth.

Durch Schwefelwasserstoff wird die heisse Lösung der Säure weissblau unter Abscheidung von Schwefel, noch leichter in alkalischer Lösung, und dann verursacht Salzsäure einen veilchenblauen Niederschlag.

Die bei 100° getrocknete Säure hat die Zusammensetzung  $C_{40}H_{11}N_5O_{37} = \dot{H}C_{40}H_{10}N_5O_{36}$  (der Stickstoff wurde relativ zur Kohlensäure in Gasform ermittelt) in 100 Th.:

				Berechnet.
C	39,0	38,6	38,6	38,8
H	2,1	1,9	2,0	1,7
N	11,4	11,4	11,4	11,3
O				47,9

Die Entstehung der Säure kann man sich demnach so denken:  $4 \cdot C_{12}H_6O_6$  u.  $14NO_4 = \dot{H}C_{40}H_{10}O_{16}(NO_4)_5$ ,  $4 \cdot (C_2HO_4)$ ,  $9\dot{H}$  und  $9\dot{N}$ .

Das *nitrofrangulinsäure Silberoxyd* scheidet sich bei Zusatz von salpetersaurem Silberoxyd zu einer Lösung von Nitrofrangulinsäure in Wasser oder wenig Weingeist als zinnoberrothes Pulver aus, bei langsamem Erkalten in seidenglänzenden Nadeln. Es ist leicht in Alkohol und Aether, wenig in kaltem, völlig in heissem Wasser löslich und zersetzt sich geglüht mit heftiger Detonation. Bei 100° getrocknet besteht es aus  $\dot{A}g C_{40}H_{10}O_{36}N_5$ .

Das *nitrofrangulinsäure Kupferoxyd* bildet sich nur bei Zusatz von alkoholischer Lösung der Säure zu essigsaurer Kupferoxydlösung und scheidet sich als veilchenblauer Niederschlag aus, der beim Erhitzen sehr stark detonirt, äusserst wenig in Wasser, mehr in Alkohol und Aether, am



besten in Essigsäure sich löst und bei  $100^{\circ}$  aus  $\text{C}_{40}\text{H}_{10}\text{O}_{36}\text{N}_5$  besteht.

So grosse Aehnlichkeiten das Frangulin auch mit der Chrysophansäure hat, so unterscheidet es sich von dieser doch, abgesehen von der verschiedenen Zusammensetzung, durch die schwächere Löslichkeit in Aether und Alkohol, durch die Unlöslichkeit in kalter und die Beständigkeit in heisser concentrirter Salpetersäure, durch die verschiedene Krystallform und durch die Eigenschaft, eine Nitrosäure bilden zu können.

## XXXII.

### Die Nelkensäure und das Camphen des Nelkenöls.

Die zuletzt von Liebig, Gerhardt und Calvi übereinstimmend für die Nelkensäure aufgestellte Formel  $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{O}_4$  zu prüfen, hat A. Brüning durch einige Versuche unternommen. (*Ann. d. Chem. u. Pharm. CIV, 202.*)

Er zersetzte Nelkenöl mit Kali, zog das dem nelkensauren Kali beigemengte Oel mit Alkohol aus, presste ab, und zerlegte das nelkensaurer Kali mit Schwefelsäure. Die rectificirte und über Chlorcalcium getrocknete Säure kochte bei  $248^{\circ}$  und bestand aus  $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{O}_4$ , in 100 Th.:

		Berechnet.	
C	72,65	72,57	73,17
H	7,29	7,36	7,31

Das *Kalialz*, durch Alkohol abgeschieden und mehrmals ausgepresst, fing bei  $100^{\circ}$  an sich zu zersetzen, ohne merklich sein Gewicht zu ändern, und enthielt 12,22 p. C. Kali, entsprechend nahezu der Formel  $\text{C}_{40}\text{H}_{22}\text{O}_7\text{K} + 2\text{H}$ .

Das *Barytsalz* schied sich beim Vermischen einer alkoholischen Säurelösung mit verdünntem Barytwasser in weissen Krystallblättchen aus, die sich an der Luft bräun-

ten und über Schwefelsäure getrocknet aus  $\text{BaC}_{20}\text{H}_{11}\text{O}_8$  bestanden.

			Berechnet.
C	50,55	51,68	51,81
H	5,11	4,68	4,75
Ba	31,76		33,07

Das *Ammoniak*salz, bereitet durch Einleiten trocknen Ammoniakgases in Nelkenöl, wurde durch Aether gewaschen und stellte krystallinische Blätter dar, wenig über  $0^\circ$  schmelzend und dabei Ammoniak verlierend.

Nach des Verf. Versuchen bleibt es zweifelhaft, ob die Formel der Nelkensäure nicht lieber zu verdoppeln und in  $\text{C}_{40}\text{H}_{24}\text{O}_8$  umzuändern sei. Die Einwirkung von Salpetersäure und Phosphorchlorid gaben keine bestimmten Produkte, die eine Entscheidung der Formel herbeigeführt hätten.

Der durch Behandeln des Nelkenöls mit Kali erhaltene und nochmals mit Kalilauge geschüttelte und über Chlorcalcium getrocknete Kohlenwasserstoff hatte  $255^\circ$  Siedepunkt, den Geruch nach Terpenthinöl und die Zusammensetzung  $\text{C}_{20}\text{H}_{16}$ .

### XXXIII.

## Ueber die Verbindungen der Weinsäure mit den zuckerartigen Substanzen.

Von  
Berthelot.

(*Compt. rend. 1857. t. XLV. (N. 8.) p. 268.*)

Im Nachfolgenden werde ich Verbindungen beschreiben, welche durch Vereinigung der Weinsäure mit Glycose, Milchzucker, Rohrzucker, Sorbin, Pinit, Quercit und Erythrocin entstehen. Eine analoge Verbindung des Mannits mit Weinsäure habe ich schon früher gefunden (s. dies.

Journ. 69. p. 450); die Existenz einer Verbindung der Glucose mit Citronensäure werde ich gleichfalls im Nachfolgenden angeben.

Alle diese Körper werden nach folgender Methode dargestellt und gereinigt: Man mengt innig gleiche Gewichte von Weinsäure und der zuckerartigen Substanz und erhitzt das Ganze während 1—2 Tagen in einer offenen Schale auf 120°. Die erkaltete Masse wird alsdann mit ein wenig Wasser zerrieben und mit kohlensaurem Kalk abgesättigt. Der überschüssig zugesetzte kohlensaure Kalk wird mit dem weinsäuren Kalk abfiltrirt.

Das Filtrat enthält das Kalksalz der complexen Säure, gemengt mit der überschüssigen und nicht verbundenen Zuckerart. Man fällt die Flüssigkeit durch Zusatz ihres doppelten Volumens an gewöhnlichem Alkohol, decantirt die Mutterlauge, sammelt den Niederschlag auf einem Filter und wäscht ihn mit einem Gemische von gleichen Volumen Alkohol und Wasser. Durch diese zweite Reihe von Operationen wird das Kalksalz von dem Ueberschuss der zuckerartigen Substanz befreit.

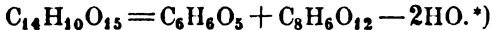
Darauf wird das Kalksalz in Wasser gelöst und ein zweites, dann ein drittes Mal durch Alkohol ausgefällt, um auf diese Weise die letzten Spuren von weinsäurem Kalk und Zucker zu entfernen. Das erhaltene reine Kalksalz der complexen Säure wird in der Leere oder bei 110° getrocknet und der Analyse unterworfen.

Es genügt dieses Salz in Wasser aufzulösen und mit der berechneten Menge Oxalsäure zu behandeln, um die complexe Säure selbst darzustellen.

Die Formeln, welche ich für die von mir dargestellten und analysirten Verbindungen angenommen habe, entsprechen den einfachsten Verhältnissen, zu welchen die analytischen Data führen; sie zeigen, dass der zuckerartige Körper, einer gewissen Quantität Wasser beraubt, ebenso wie der Alkohol in den schwefelweinsäuren Salzen gegenüber der Säure einen Theil der Base ersetzt, welche nothwendig ist, die isolirte Säure zu sättigen. Diese Formeln gehören meist denselben allgemeinen Typen an wie die neutralen Verbindungen des Glycerins mit den Säuren.

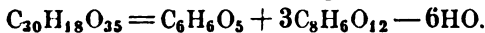
Dieser Analogie zu Folge ist es wahrscheinlich, dass ein und dieselbe zuckerartige Substanz je nach Umständen mehrere saure Verbindungen mit der Weinsäure bilden kann. Ich werde im Folgenden nur diejenigen angeben, welche ich erhalten habe.

1) *Dulcitartrinsäure*, entstanden durch Vereinigung von Dulcin und Weinsäure zu gleichen Aequivalenten, einbasich. Analog der Glyceritartrinsäure Berzelius':



Das Kalksalz, gotrocknet bei  $100^{\circ} = C_{14}H_9CaO_{15}, 4HO.$

2) *Pinitartrinsäure*, aus 1 Aeq. Pinit und 3 Aeq. Weinsäure entstanden, dreibasisch. Analog der Mannitartrinsäure:



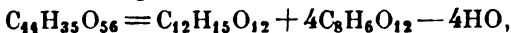
Kalksalz:  $C_{30}H_{15}CaO_{35}, 6HO.$

3) *Quercitartrinsäure* entsteht durch Vereinigung von 1 Aeq. Quercit mit 2 Aeq. Weinsäure;

dreibasisch:  $C_{22}H_{16}O_{27} = C_6H_6O_5 + 2C_8H_6O_{12} - 2HO.$

Kalksalz:  $C_{22}H_{13}Ca_3O_{27}, 2HO.$

4) *Erythroglucitartrinsäure*, aus 1 Aeq. Erythroglucin ( $C_{12}$  enthaltend) und 4 Aeq. Weinsäure entstehend. Analog dem vorhergehenden durch die Beziehungen, welche zwischen dem Kohlenstoff der Säure und dem Kohlenstoff des zuckerartigen Körpers, sowie zwischen dem Kalk des Kalksalzes und den Mengen des eliminirten Wassers stattfinden:



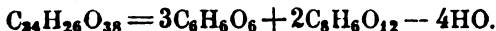
oder:  $C_{22}H_{17}^{1/2}O_{28} = 1/2(C_{12}H_{15}O_{12}) + 2C_8H_6O_{12} - 2HO.$

Kalksalz:  $C_{44}H_{29}Ca_6O_{56}, 4HO$  oder



5) *Sorbitartrinsäure*, entsteht durch Vereinigung von Sorbin und Weinsäure bei  $100^{\circ}.$

6) *Lactotartrinsäure*, durch Vereinigung von Milchzucker mit Weinsäure; zweibasisch:



\*) Die Dulcinverbindungen können repräsentirt werden nicht durch Dulcin,  $C_6H_7O_4$ , sondern durch Dulcinan,  $C_6H_6O_5$ , eine mit Mannitan isomere Verbindung, die unter analogen Umständen entsteht.

Kalksalz:  $C_{34}H_{24}Ca_2O_{38}, 2HO$ . Dieses Salz reducirt das weinsaure Kupferoxyd-Kali; mit Salpetersäure behandelt liefert es eine grosse Menge Schleimsäure. Es ist wahrscheinlich, dass dieses Salz nicht gewöhnlichen, sondern modificirten Milchzucker enthält.

Bei einer Darstellung nach etwas veränderten Bedingungen erhielt ich ein Salz, das der Formel  $C_{22}H_{13}Ca_3O_{28}, 4HO$  entspricht. Es gehört daher zu demselben Typus wie der quercitartrinsaure Kalk.

7) *Rohrzucker* und *Weinsäure* (bei 100°). Diese Verbindung ist analog mit der Glyceritartrin- und Dulcitartrinsäure; sie enthält modificirten Rohrzucker und reducirt die Kupferlösung; einbasisch:

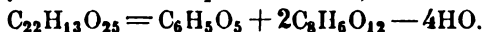


Kalksalz:  $C_{14}H_9CaO_{16}$ .

8) *Glycocitrinsäure*. Dieser Körper wird wie die vorhergehenden dargestellt. Ich habe das Kalk- und das Magnesiumsalz erhalten.

9) *Salicin* und *Weinsäure* . . . .

10) *Glycotartrinsäure*, entstehend durch Vereinigung von 1 Aeq. Glycose mit 2 Aeq. Weinsäure; zweibasisch:



Kalksalz:  $C_{22}H_{11}Ca_2O_{25}, 2HO$ ; reducirt die Kupferlösung, gährt nicht in Berührung mit Bierhefe. Durch Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure spaltet es sich in Weinsäure und gährungsfähigen Zucker.

Magnesiumsalz:  $C_{22}H_{11}Mg_2O_{25}, 2MgO, 2HO$ ; krystallinisch.

Bleisalz:  $C_{22}H_{12}PbO_{25}$ . Dieses Salz ist sauer; das neutrale Salz ist unlöslich. Nach einigen Versuchen scheint in den Trauben zur Zeit der Reife eine ähnliche oder mit der Glycotartrinsäure identische Säure enthalten zu sein.

Nach der angegebenen Thatsache schliessen sich die von mir dargestellten Verbindungen der Weinsäure mit den zuckerartigen Substanzen an vier bestimmte Typen an, von denen drei in denselben Verhältnissen zusammengesetzt sind wie die neutralen Verbindungen des Glycerins mit den Säuren.

Mit dem Monacetin z. B.  $C_4H_4O_4 + C_6H_8O_6 - 2HO$ ,  
 correspondiren die Säuren

Glyceritartrinsäure  $C_3H_6O_{12} + C_6H_8O_6 - 2HO$ ,

Dulcitartrinsäure  $C_3H_6O_{12} + C_6H_6O_5 - 2HO$ ,

und die durch modificirten Rohr-  
 zucker entstehende Verbindung  $C_3H_6O_{12} + C_6H_6O_6 - 2HO$ .

Nur die einbasische Essigsäure erzeugt eine neutrale Verbindung unter Elimination von 2 Aeq. Wasser, während die zweibasische Weinsäure, saure und einbasische Verbindungen bildet. Diese Verbindungen sind analog den schwefelweinsäuren Salzen.

Mit dem Diacetin  $2C_4H_4O_4 + C_6H_8O_6 - 4HO$ ,  
 correspondiren die Säuren

Glycotartrinsäure  $2C_3H_6O_{12} + C_6H_8O_5 - 4HO$ , zweibas.

Quercitartrinsäure  $2C_3H_6O_{12} + C_6H_6O_5 - 2HO$  }  
 Erythroglycitartrinsäure  $2C_3H_6O_{12} + \frac{1}{2}(C_{12}H_{15}O_{12}) - 2HO$  } dreibas.

Und die eine der Lacto-  
 tartrinsäuren  $2C_3H_6O_{12} + C_6H_6O_6 - 2HO$  }

Nur die einbasische Essigsäure giebt eine neutrale Verbindung unter Elimination von 4 Aeq. Wasser, während die zweibasische Weinsäure zweibasische und dreibasische saure Verbindungen, ohne Elimination von Wasser bildet.

Mit dem Triacetin  $3C_4H_4O_4 + C_6H_8O_6 - 6HO$ ,  
 correspondiren die

Mannitartrinsäure und  $3C_3H_6O_{12} + C_6H_6O_5 - 6HO$ ,

Pinitartrinsäure  $3C_3H_6O_{12} + C_6H_6O_5 - 6HO$ .

Die einbasische Essigsäure giebt eine neutrale Verbindung unter Elimination von 6 Aeq. Wasser, während die zweibasische Weinsäure saure und dreibasische Verbindungen bildet.

## XXXIV.

## Ueber Verbindungen der Nitroessigsäure-Reihe.

Von

L. Schischkoff und A. Rösing.

*(Compt. rend. 1857. t. XLV. (No. 8.) p. 273.)*

Die zu dieser Reihe gehörigen Körper können bis jetzt nicht durch directe Substitution der Gruppe  $\text{NO}_4$  für Wasserstoff erhalten werden. Die Knallsäure, welche die Mononitroessigsäure-Gruppe enthält, giebt den einzigen Ausgangspunkt für das Studium der nitrirten, von der Essigsäure derivirenden Körper.

In einer früheren Abhandlung (D. J. LXX, 482) hat der eine von uns gezeigt, dass das Trinitro-Acetonitril durch Fixation der Elemente des Wassers nicht das der Tinitro-Essigsäure correspondirende Ammoniaksalz giebt, sondern sich zersetzt in Nitroform, Ammoniak und Kohlensäure:



Bei dieser Reaction tritt die Kohlensäure in eine wenig beständige Verbindung mit einem Theil des nicht zersetzten Körpers ein und bildet Verbindungen — sehr complexer Natur, die noch näher zu untersuchen sind.\*)

Das Trinitro-Acetonitril wird bekanntlich durch Behandlung mit Schwefelwasserstoff auf eine ganz ausnahmsweise Art reducirt; statt der Substitution der Gruppe  $\text{NO}_4$  durch  $\text{NH}_2$  erhält man die Gruppe  $\text{NH}_4$ , welche die Untersalpetersäure Aequivalent für Aequivalent ersetzt:



Wir erinnern, dass dieser Körper folgende Eigenschaften hat: er ist farblos, krystallisirt in schönen, stark glänzen-

---

\*) Das Trinitro-Acetonitril wird beim Erhitzen in einer verschlossenen Röhre im Wasserbade unter furchtbarer Explosion zersetzt; unter gewöhnlichem Druck, bei 100°, zeigt sich eine sehr lebhaft Reaction, ohne dass sich viel Gas entwickelt.

den Nadeln, ist sehr löslich in Wasser, weniger löslich in Alkohol und fast unlöslich in Aether. Rasch erhitzt entzündet sich der Körper und schmilzt; bei 100° verflüchtigt er sich in merklicher Menge und besitzt einen ausserordentlich scharfen Geruch.

Wir legen auf diese physischen Eigenschaften Gewicht; denn sie zeigen die Veränderungen, welche in den Eigenschaften eines Körpers eintreten können, wenn er Sauerstoff an die Stelle von Wasserstoff, Aequivalent für Aequivalent, aufnimmt.

Gewöhnlich sind die sauerstoffhaltigen Körper löslicher und weniger flüchtig als die wasserstoffhaltigen, hier ist das Gegentheil der Fall.

$C_4(NO_4)_2N$  } Sehr flüchtig bei gewöhnlicher Temperatur,  
Trinitro- } sehr löslich in Alkohol und Aether, fast unlös-  
Acetonitril. } lich in Wasser.

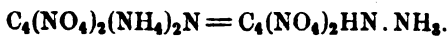
$C_4(NO_4)_2(NH_4)N$  } Sehr wenig flüchtig bei 140°; fast un-  
Binitro-Acetyl- } löslich in Aether; sehr wenig löslich in  
Ammoniak. } Alkohol; sehr löslich in Wasser.

Wir nennen diesen Körper nach seiner Zusammensetzung und der Art seiner Bildung *essigsäures Binitrammonyl*.

Obwohl das Binitrammonyl sich ganz neutral gegen Reagentien verhält, besitzt es dennoch die Eigenschaften einer Säure, denn es kann ein Theil seines Wasserstoffs durch Metalle ersetzt werden. Wenn man seine wässrige Lösung mit Silberoxyd kocht, erhält man nach dem Erkalten der filtrirten Lösung ein schönes krystallisirtes Salz, das sehr explosiv, wenig löslich in kaltem, reichlich in warmem Wasser ist. Die Untersuchung zeigte, dass dieser Körper ein Silbersalz von folgender Zusammensetzung ist:

	I.	II.	Berechnet.
C <sub>4</sub>	9,39	9,41	9,41
H <sub>2</sub>	1,19	1,18	1,17
N <sub>2</sub>	21,35	—	21,96
Ag	41,81	42,00	42,35
O <sub>8</sub>	—	—	25,11
			100,00

Man könnte glauben, dass das Binitrammonyl eine Verbindung von Ammoniak mit Binitro-Acetonitril sei, wie die des Nitroforms:





Das Nitroform ist eine starke Säure, die sich direct mit Ammoniak verbindet. Ganz anders verhält es sich aber mit dem Binitrammonyl. Dasselbe ist durchaus kein Ammoniaksalz, denn man kann es mit Kalilösung (2 Th. HO auf 1 Th. KO) kochen, ohne dass sich Ammoniak entwickelt. Nach dieser Behandlung erstarrt die Flüssigkeit beim Erkalten in Folge der Bildung eines Kalisalzes, welches wahrscheinlich dem erwähnten Silbersalz analog ist. Das Binitrammonyl giebt unseres Wissens das erste Beispiel der Ersetzung von Wasserstoff durch die Gruppe Ammonium, ohne dass das Produkt die Eigenschaften eines Ammoniaksalzes hätte. Im Gegentheil sehen wir, dass das Produkt eine Säure ist, und es wird vielleicht gelingen, den Wasserstoff oder besser gesagt das Ammonium dieser Säure durch ein anderes Aequivalent Ammonium zu ersetzen. Diese Thatsachen würden die Hypothesen Gerhardt's in Bezug auf die Kupfer-, Silber- und Platin-Ammoniakverbindungen bestätigen.

Wenn man auf das Binitrammonyl die kräftigsten Reagentien einwirken lässt, so erleidet dasselbe eingreifende Veränderungen.

Wir haben als solche concentrirte Schwefelsäure und fast syrupidickes Aetzkali angewendet.

Die Schwefelsäure zersetzt den fraglichen Körper langsam, die Reaction wird beschleunigt, wenn man im Wasserbade erwärmt, es erscheint dann bald auf der Oberfläche der Schwefelsäure eine ölige Schicht, welche Ammoniak enthält. Die Reaction ist von einer geringen Gasentwicklung begleitet. Die decantirte ölige Schicht in einer Frostmischung von Eis und Kochsalz abgekühlt, krystallisirt in schönen und grossen Prismen, die aus der Kältemischung genommen, sogleich wieder schmelzen. Da wir nur ohngefähr 2 Grm. dieser Substanz besaßen, so konnten wir sie nicht reinigen und haben nur vorläufig die Krystalle und die Mutterlauge für sich analysirt. Letztere wird durch die Abkühlung klebrig, was verhindert, sie von den Krystallen zu trennen, daher die folgenden Analysen beträchtliche Differenzen zeigen:

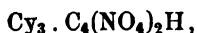
	I.	II.	Berechnet.
C <sub>10</sub>	29,73	28,96	30,76
H	0,51	0,57	0,51
N <sub>3</sub>	—	36,6	35,89
O <sub>8</sub>	—	—	67,16
			100,00

Das Mittel dieser Resultate wird durch die Formel



annähernd repräsentirt.

Als rationelle Formel dieses Körpers nahmen wir provisorisch folgende an:



entsprechend der bekannten Verbindung Cl<sub>2</sub>C<sub>4</sub>H<sub>3</sub> (zweifach gechlorter Chlorwasserstoffäther.) Wenn die Metamorphosen dieses Körpers unsere rationelle Formel bestätigen sollten, so wird man seine Bildung durch die Neigung des Cyans zu drei Aequivalenten einzugehen, erklären können.

Die Gruppe C<sub>4</sub>(NO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> würde in diesem Fall dreiatomisch sein.

Die Schwefelsäure enthält ausser einem Ammoniak-salz noch einen Körper von demselben Ansehen, wie der beschriebene in Auflösung. Wir haben denselben durch Behandlung der Säure mit Aether ausgezogen, da aber seine Menge nicht zu einer Analyse ausreichend war, konnten wir seine Identität mit dem analysirten Körper nicht bestätigen.

Der Körper C<sub>10</sub>HN<sub>3</sub>O<sub>8</sub> explodirt beim Erhitzen, ist unlöslich in Wasser und löst sich sehr leicht in wässrigem Ammoniak mit dunkelgelber Farbe; beim Abdampfen dieser Lösung erhält man eine braune, harzähnliche Masse.

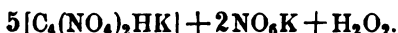
Wässrige, sehr concentrirte Aetzkalklösung reagirt dagegen ganz anders auf das Binitrammonyl; kocht man das Gemenge beider Körper, so entwickelt sich reichlich Ammoniak; nach und nach setzt sich ein in Prismen krystallisirendes schönes Salz ab, das sehr wenig löslich in Kalilauge ist. Wenn man nach beendigter Ammoniak-entwicklung erkalten lässt, erhält man eine neue Quantität des erwähnten Salzes. Dasselbe ist sehr wenig in kaltem, aber sehr löslich in warmem Wasser; es verhält sich ebenso gegen Alkohol. Durch Erkalten erhält man hell-

gelbe, starkglänzende Blättchen, die der Pikrinsäure ähneln. Beim Erhitzen explodirt der Körper. Er ist neutral.

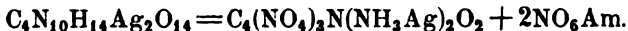
Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab folgende Zahlen:

	I.	II.	III.	Berechnet.
C <sub>20</sub>	12,46	12,11	12,60	12,00
H <sub>7</sub>	0,88	0,82	—	0,70
N <sub>12</sub>	16,80	17,00	—	16,80
K <sub>7</sub>	37,34	27,51	—	27,37
O <sub>54</sub>	—	—	—	43,13
				100,00

Die vielleicht durch die Formel angedrückt werden können:



Da nach vorstehender Analyse kein Zweifel über die Richtigkeit der empirischen Formel herrschen kann, so glaubten wir, dass diese rationelle Formel um so mehr wahrscheinlich sei, als in einer früheren Arbeit der eine von uns schon dasselbe Bestreben des Trinitro-Acetonitrils, Doppelsalze zu bilden, beschrieben hat. Es ist in dieser Abhandlung ein Körper von der Formel erwähnt:



Die Verbindung C<sub>20</sub>H<sub>7</sub>N<sub>12</sub>K<sub>7</sub>O<sub>54</sub> wird durch verdünnte Säuren unter Gasentwicklung zersetzt. Mit concentrirter Schwefelsäure zusammengebracht explodirt dieselbe.

## XXXV.

### Ueber das Verhalten der Borsäure zur Weinsteinsäure.

Von

**H. Rose.**

(Aus d. Ber. d. Berl. Akademie.)

Man nimmt ganz allgemein an, dass in den Verbindungen des Weinsteins mit der Borsäure und dem Borax die Borsäure die Stelle einer Base gegen die Weinstein-

säure spiele. Mehrere Thatsachen indessen sprechen gegen diese Annahme.

Wenn man Borsäure in Alkohol löst, so brennt bekanntlich die Lösung mit einer grünen Flamme. Die Bildung von borsauerm Aethyloxyd bedingt in diesem Falle durch seine Verflüchtigung die grüne Färbung der Flamme, denn bindet man die Borsäure an eine starke Base, so verliert sie die Eigenschaft dem Alkohol eine grüne Flamme mitzutheilen. Diese erscheint erst, wenn darauf eine starke Säure, namentlich Schwefelsäure hinzugefügt wird.

Mehrere organische Säuren, besonders aber Weinsteinsäure, verhalten sich gegen Borsäure in dieser Hinsicht wie starke Basen; sie entziehen der Borsäure die Eigenschaft in ihrer alkoholischen Lösung mit grüner Flamme zu brennen. Es gehört indessen nicht eine unbedeutende Menge der organischen Säure dazu, um diese Wirkung hervorzubringen; gegen 1 Atom der Borsäure müssen nicht weniger als 10 Atomgewichte der krystallisirten Weinsteinsäure angewendet werden. \*) Löst man ein solches Gemenge in Alkohol auf, so brennt die Lösung angezündet nicht mit grüner Farbe. Fügt man aber zu der alkoholischen Lösung Schwefelsäure hinzu, so tritt die grüne Färbung sogleich eben so hervor, wie dies geschieht, wenn man die Säure zu den Verbindungen der Borsäure mit starken Basen hinzufügt.

Von unorganischen Säuren verhält sich nur die Phosphorsäure gegen Borsäure der Weinsteinsäure in etwas ähnlich. Es gehören aber grössere Mengen von Phosphorsäure dazu, um denselben Erfolg wie von geringeren Mengen von Weinsteinsäure zu erhalten. Durch hinzugefügte Schwefelsäure wird aber auch dann die grüne Färbung der Flamme hervorgebracht.

Die verschiedenen Arten des Boraxweinsteins theilen auch nur dann dem Alkohol eine grüne Farbe beim Brennen mit, wenn man Schwefelsäure hinzugefügt hat.

---

\*) Unter einem Atomgewichte der Weinsteinsäure ist  $C_6H_8O_7 + H_2O$  verstanden.

Bei vielen Untersuchungen, um durch Borsäure das basische Wasser in der krystallisirten Weinsteinsäure auszutreiben, konnte kein anderes Resultat erhalten werden, als das, dass die Borsäure dies nicht zu thun vermag, so dass sie nicht einmal so schwach basische Eigenschaften wie das Wasser zeigt.

Um mit einiger Gewissheit entscheiden zu können, welche von den beiden Säuren, die Weinsteinsäure oder die Borsäure in ihrer Verbindung als Base betrachtet werden könne, wurde dieselbe der Einwirkung der elektrischen Säule unterworfen, weil diese vorzüglich mit ziemlicher Sicherheit hierüber entscheiden konnte. Es wurde eine Lösung von einem Atomgewicht der Borsäure und von zehn Atomgewichten Weinsteinsäure, welche nach dem Zusetzen von starkem Alkohol nicht mit grüner Flamme brannte, in den Kreis einer Säule gebracht, welche nur aus zwei Grove'schen Elementen bestand, um die Zersetzung der Weinsteinsäure zu verhindern. Die Pole bestanden aus Platinstreifen, und waren durch einen Thoncylinder von einander getrennt. Als nach wenigen Stunden die Flüssigkeit von den beiden Polen untersucht wurde, brannte die vom positiven Pol mit einem Zusatz von starkem Alkohol mit starker grüner Flamme, die am negativen Pole aber nicht, wohl aber noch nach einem Zusetzen von Schwefelsäure. — Nach dem Resultate dieses Versuches wird es nicht mehr gut möglich sein, die Borsäure als Base in ihrer Verbindung mit Weinsteinsäure zu betrachten.

Die Traubensäure verhält sich in allen Stücken gegen die Borsäure wie die Weinsteinsäure.

Man hat auch aus der Eigenschaft der Borsäure das Curcumapapier zu bräunen einen Grund hergeleitet, sie als Base anzusehen. Die Bräunung dieses Reagenzpapieres durch Borsäure hat aber keine Aehnlichkeit mit der, welche durch alkalische Auflösungen hervorgebracht wird. Diese erfolgt nämlich unmittelbar nach dem Eintauchen des Papiers; sie ist dann sehr stark, auch bei schwachen alkalischen Lösungen, und entschieden braunroth, nimmt aber beim Eintrocknen einen anderen Ton an, bekommt einen

Stich in's Violette, und war die alkalische Lösung sehr schwach, so verschwindet sie nach dem Eintauchen nach längerer Zeit fast ganz. Dies ist z. B. der Fall, wenn Curcumapapier in Kalkwasser getaucht worden. — Die Bräunung hingegen, die durch eine wässerige oder spirituöse Lösung der Borsäure auf Curcumapapier hervorgebracht wird, ist nach dem Eintauchen noch nicht zu bemerken, und zeigt sich erst nach dem Eintrocknen. Sie ist dann schwach, aber doch charakteristisch rothbräunlich. Sie wird aber auf eine auffallende Weise verstärkt, wenn die Lösung der Borsäure mit einer andern Säure versetzt wird und dann auf Curcumapapier eintrocknet. Alle Säuren haben diese Wirkung, doch weit mehr die stärkeren Säuren mit Chlorwasserstoffsäure, Salpetersäure und selbst auch Weinsteinsäure, besonders aber verdünnte Schwefelsäure, als die schwächeren wie Essigsäure, welche Säuren für sich alle ohne Einwirkung auf Curcumapapier sind. Nach dem völligen Eintrocknen erscheint dann das Papier reiner und sehr stark roth.

Dass die Bräunung des Curcumapapiers durch alkalische Lösungen und durch Borsäure in gar keiner Verbindung mit einander stehen, ergiebt sich auch durch das Verhalten der Boraxlösung gegen Curcumapapier. Dasselbe wird beim Eintauchen in dieselbe wie durch eine schwach alkalische Lösung sogleich braunroth; diese Farbe verschwindet aber nach dem Eintrocknen nach längerer Zeit fast ganz, oder hinterlässt eine höchst schwache durch Borsäure hervorgebrachte Reaction. Die Boraxlösung verhält sich also gegen Curcumapapier beinahe wie eine schwache alkalische Lösung, wie z. B. Kalkwasser. Entsprechen die Färbungen des Curcumapapiers durch Borsäure und durch alkalische Lösungen aus einer ähnlichen Ursache, so müsste durch Boraxlösung eine verstärkte Wirkung hervorgebracht werden. Die Reaction der Borsäure auf Curcumapapier durch eine Boraxlösung tritt aber in sehr verstärktem Masse auf, wenn zu derselben eine Säure, namentlich eine stärkere, hinzugefügt wird. Sie erhält dann freilich einen von reiner Borsäure etwas verschiedenen Ton, kann aber mit grossem Vortheil benutzt

werden, um selbst kleine Mengen von Borsäure oder von einem borsauern Salze in einer Lösung zu entdecken.

Die Borsäure ist nicht die einzige Säure, welche gegen Curcumapigment sich eigenthümlich verhält. Titansäure, Tantalsäure, die Säuren des Niobs, Zinnsäure, Zirconerde (von welcher dies Brush schon vor einiger Zeit bemerkt hat) zeigen in ihren Lösungen in starken Säuren ein ähnliches Verhalten, nur sind die meisten der durch diese Säuren hervorgebrachten Veränderungen des Curcumapapiers in etwas, doch nicht sehr bedeutend von dem durch Borsäure erzeugten verschieden.

---

## XXXVI.

### Ueber das Propylglykol.

Von

Ad. Würtz.

*(Compt. rend. 1857. t. XLV. (No. 9.) p. 306).*

In einer früheren Abhandlung (s. dies. Journ. Bd. LXX, pg. 303), zeigte ich die Existenz von höheren Glykolen, von Verbindungen, die dem Glykol homolog sind, wie der Propyl-, Butyl- oder Amylalkohol Homologen des gewöhnlichen Alkohols sind. Wie dem Alkohol das Glykol entspricht, so entspricht dem Propylalkohol das Propylglykol, dem Amylalkohol das Amylglykol.

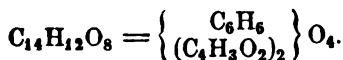
Ich habe in der letzten Zeit beträchtliche Meugen von Propylglykol dargestellt, und gebe im Folgenden eine Beschreibung der Darstellung und der Eigenschaften dieser, durch Synthese vom Propylenglas derivirenden Verbindung.

320 Grm. essigsäures Silberoxyd wurden mit 192 Grm. Propylenbromür gemischt, und das Gemenge mit einer genügenden Menge krystallisirbarer Essigsäure zu einem gleichmässigen Teige angemacht. Dieser wurde in einem

langhalsigen Ballon im Wasserbade während vier Tagen erhitzt. Nach dieser Zeit war sämmtliches Silbersalz in Bromür umgewandelt. Nach Zusatz von Aether und Abfiltriren der Flüssigkeit unterwarf ich dieselbe der fractionirten Destillation und erhielt 60 Grm. einer, zwischen 165 und 190° übergehenden Flüssigkeit, welche ausser einer kleinen Menge Essigsäure zum grössten Theile aus essigsaurem Propylglykol bestand. Bei wiederholten Destillationen dieser Flüssigkeit ging zwischen 180 und 190° zweifach essigsaures Propylglykol über, wie die folgenden Analysen zeigen:

	Gefunden.		Berechnet.
	I.	II.	
Kohlenstoff	51,8	52,4	C <sub>14</sub> 52,4
Wasserstoff	7,6	7,6	H <sub>12</sub> 7,5
Sauerstoff	—	—	O <sub>8</sub> 40,1
			100,0

0,438 Grm. dieses zweifach essigsauren Propylglykols wurden mit Baryt verseift; aus der Flüssigkeit der überschüssige Baryt durch Kohlensäure entfernt und das Filtrat mit Schwefelsäure versetzt. Der gefällte schwefelsaure Baryt wog 0,656 Grm., entsprechend 2,05 oder 2 Aequivalenten Essigsäure. Die Zusammensetzung des zweifach essigsauren Propylglykols wird demnach durch die Formel ausgedrückt:



Dasselbe ist eine farblose, neutrale, schwach nach Essigsäure riechende Flüssigkeit. Ihre Dichte ist 1,109 bei 0°, ihr Siedepunkt liegt bei 186° unter 758 M. M. Druck. Sie ist unlöslich in Wasser.

Zu 53 Grm. dieser Verbindung wurden nach und nach 38 Grm. feingepulvertes Kalihydrat gesetzt und das Gemisch bei erhöhter Temperatur im Oelbade destillirt, wobei Propylglykol überdestillirte und essigsaures Kali im Ballon zurückblieb. Zur Reinigung dieses Propylglykols versetzte ich es vorsichtig mit feingepulvertem Kalihydrat, bis zur schwach alkalischen Reaction und destillirte nochmals im Oelbade, wobei Alles unter 180° Uebergehende in die Retorte zurückgegossen wurde. Ich erhielt so 17 Grm. reines Propylglykol.

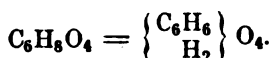


Bei einem anderen Versuche, bei welchen 35 Grm. zweifach essigsäures Propylglykol mit Aetzkali destillirt wurden, erhielt ich 9 Grm. reines Propylglykol.

Das Propylglykol ist eine farblose, ölige Flüssigkeit, von 1,051 Dichte bei 0° und 1,038 bei 23°. Es schmeckt süß, hintennach schwach empyreumatisch und siedet bei 188°, zeigt also die besondere Anomalie, dass sein Siedepunkt einige Grade unter dem des Glykols liegt, das bei 197,5° siedet. Mit Wasser und Alkohol mischt sich dasselbe in allen Verhältnissen. Es besteht aus:

	Gef.	Berechn.
Kohlenstoff	47,33	C <sub>6</sub> 47,36
Wasserstoff	10,66	H <sub>8</sub> 10,52
Sauerstoff	—	O <sub>4</sub> 42,12
		100,00.

Seine Formel ist demnach:



Wenn man das Propylglykol mit Salpetersäure von 1,302 spec. Gew. erwärmt, so tritt eine äusserst lebhafte Reaction ein, wobei reichliche rothe Dämpfe gemengt mit Stickstoffoxyd, Stickstoff und Kohlensäure, entweichen.

Die saure Flüssigkeit erstarrt nach dem Concentriren im Wasserbade zu einer Masse von krystallisirter Oxalsäure; die Mutterlauge enthält Glykolsäure.

Die Heftigkeit dieser Einwirkung wird kaum verringert bei Anwendung einer Salpetersäure von 1,148 spec. Gew. Aus der mit Kreide gesättigten und freiwillig verdunsteten Lösung erhielt ich ein in Alkohol unlösliches, in Wasser lösliches Kalksalz, das in farblosen Warzen krystallisirte und dem blossen Auge oder unter dem Mikroskope das Ansehen des milchsäuren Kalkes zeigte. Es war aber glykolsaurer Kalk, wie folgende Analysen des bei 120° getrockneten Salzes beweisen.

	Gefunden.		Berechn.
	I.	II.	
Kohlenstoff	25,4	25,2	C <sub>4</sub> 25,2
Wasserstoff	3,4	3,2	H <sub>2</sub> 3,1
Sauerstoff	—	—	O <sub>5</sub> 42,3
Kalk	—	29,0	CaO 29,4
			100,0

Bei der Oxydation des Propylglykols durch Salpetersäure, selbst durch sehr verdünnte, spaltet sich also sein

Molecül, indem es Kohlenstoff und Wasserstoff, in Folge einer sehr lebhaften Reaction verliert, und man erhält unter diesen Umständen nur die Oxydationsprodukte des Glykols selbst.

*Langsame Oxydation des Propylglykols.* Eine regelmässige Oxydation desselben, welche durch Salpetersäure nicht bemerkt wird, kann unter anderen, nicht uninteressanten Bedingungen hervorgerufen werden.

Man bringt auf den flachen Boden eines Ballons 70 Grm. eines Gemenges von Platinschwamm und Platinschwarz, füllt den Ballon mit Kohlensäuregas und giesst in ihn eine Mischung aus 6 Grm. Propylglykol und 10 Grm. Wasser. Der unvollkommen geschlossene Ballon wurde 3 Tage sich selbst überlassen, so dass die Luft allmählich durch Diffusion eindringen konnte.

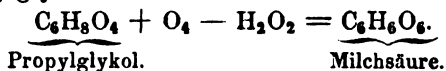
Nach dieser Zeit war das Platin durchdrungen von einer starksauren Flüssigkeit; es wurde mit kochendem Wasser ausgewaschen und die Flüssigkeit mit Kreide gesättigt; das Filtrat fast zur Trockne verdampft und der Rückstand mit kochendem Alkohol ausgezogen, welcher eine geringe Menge eines Kalksalzes, wahrscheinlich glykolsauren Kalk fällte, der von einer zu weit vorgeschrittenen Oxydation herrührte. Der beim Verdampfen der alkoholischen Lösung verbleibende Rückstand wurde in Wasser gelöst, die Lösung genau durch Oxalsäure zersetzt, die saure Flüssigkeit vom oxalsauren Kalk abfiltrirt und durch Neutralisation mit kohlensaurem Zinkoxyd-Hydrat concentrirt; sie gab am anderen Tage vollkommen gut erkennbare Krystalle von milchsaurem Zinkoxyd. Dieses Salz bildete sich aus einem in Alkohol löslichen Kalksalze, während die glykolsauren Salze darin unlöslich sind; übrigens trocknet das glykolsaure Zink zu einer gummiartigen Masse ein und krystallisirt sehr schwierig. Die Krystalle des milchsauren Zinkoxyds wurden bei 120° getrocknet und analysirt, sie enthielten:

$$C = 29,1 \text{ und } H = 4,2,$$

entsprechend der Formel  $C_6H_5ZnO_6$ , welche

$$C = 29,6 \text{ und } H = 4,1 \text{ erfordert.}$$

Man sieht also, dass durch langsame Oxydation aus dem Propylglykol Milchsäure entsteht:



Es bleibt mir deshalb nur übrig, die unter diesen Umständen entstehende Modification der Milchsäure zu bestimmen. Ich bemerke, dass das Propylglykol mit Hülfe von Propylengas erhalten ist, die Milchsäure mithin durch Synthese aus dem Gase selbst erhalten werden kann.

## XXXVII.

### Ueber die schwerflüchtigsten Bestandtheile des Fuselöls der Runkelrüben.

Von

**Ad. Perrot.**

(*Compt. rend. 1857. t. XLV. (No. 9.) p. 309.*)

Bei der Destillation des Fuselöles der Kartoffeln oder der Runkelrüben steigt bekanntlich das Thermometer fortwährend von 80° bis 250° und darüber.

Es wurde daher in dem zwischen 80° und 110° übergehenden Theile die Anwesenheit von Propylalkohol nachzuweisen versucht und zu dem Zwecke, durch fractionirte Destillationen, eine Quantität der bei 95° übergehenden Flüssigkeit mit einer concentrirten Chlorcalciumlösung behandelt, dann einige Tage über trocknes kohlen-saures Kali gestellt und endlich über Aetz-baryt abdestillirt, um es zuletzt in Jodür zu verwandeln.

Ich erhielt so Jodäthyl, Jodbutyl und eine sehr geringe Menge eines intermediären, gegen 100° übergehenden Jodürs, das bei der Analyse folgende Zahlen lieferte: Kohlenstoff 21,17, Wasserstoff 4,13, Jod 72,6. Die Formel C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>J erfordert 21,30 Kohlenstoff, 4,14 Wasserstoff und 64,56 Jod.

Es folgt aus diesen Versuchen, zu welchen über 60 Liter Runkelrübenfuselöl verwendet wurden, dass die Menge des Propylalkohols in diesem Oele eine ausserordentlich geringe, dass aber seine Anwesenheit gewiss ist.

Nach dem Abdestilliren des Amylalkohols bleibt ein zwischen 140 und 300° übergehender Rückstand.

In dieser Flüssigkeit konnte kein Kohlenwasserstoff nachgewiesen werden; dagegen wurde ein bei 200° übergehender Körper erhalten, dessen Zusammensetzung, nach mehreren Analysen, durch die Formel  $C_{12}H_{10}O_2$  ausgedrückt ist. Er ist leichter als Wasser und besitzt einen unangenehmen Geruch, welcher allein hinreicht, den schlechten Geschmack der Alkohole zu erklären. Die Behandlung dieses Körpers mit Phosphorsuperchlorür gab kein Resultat, welches gestattete, denselben für einen Alkohol zu halten.

Die zwischen 140° und 200° übergehenden Portionen wurden mit concentrirter Kalilösung auf 100° erhitzt. Nach 40 Stunden war die Reaction beendet, man decantirte die obere Schicht, die zwischen 94 und 135° fast vollständig überging (Aethyl-, Butyl-, Amylalkohol), während eine geringe Menge zwischen 140 — 190° destillirte; in dieser Portion wurden Capronalkohol und Caprylalkohol vergeblich gesucht. Die zwischen 190 und 202° destillirende Portion bestand aus dem oben erwähnten Körper  $C_{12}H_{10}O_2$ . Das Thermometer stieg nicht über 210°, bei welcher Temperatur alles ohne Zersetzung überging.

Die mit dem Kali verbundenen Säuren wurden mit verdünnter Schwefelsäure abgeschieden und der fractionirten Destillation unterworfen. Die Mischung kam bei 200° in's Sieden und das Thermometer stieg bis 280 und 290°. Bei dieser Temperatur schwärzte sich die Masse und wurde nach dem Erkalten fest.

Durch die fractionirte Destillation wurde ein zwischen 255 und 266° übergehendes Produkt abgeschieden; dasselbe ist sauer, wird bei + 13° fest und schmilzt bei 18°. Seine Dichte ist 0,903 bei 21°; es krystallisirt in Blättchen von mattweisser Farbe.

Zwei Analysen des bei 255° übergehenden Produkts gaben: die eine C = 68,72 und H = 11,58; die andere C = 68,20 und H = 11,57. Man kann das Produkt als Pelargonsäure ansehen, die C = 68,35 und H = 11,39 enthält. Durch Behandlung desselben mit Chlorwasserstoffgas und Alkohol wurde auch der Pelargonsäureäther  $C_{22}H_{22}O_4$  erhalten.

Ferner kann leicht eine zweite Säure abgeschieden werden, die Caprylsäure  $C_{16}H_{16}O_4$  ist. Sie erstarrt bei -3°, schmilzt bei +5° und kocht bei 238°. Ihre Dichte ist 0,905 bei 21°. Die Analyse ergab: C = 66,7, 66,3 und 66,9; H = 11,38 und 11,58. Die Formel verlangt C = 66,66 und H = 11,11.

Die zwischen 185 und 225° siedenden Säuren, welche bei -10° nicht erstarren, sind nur in sehr geringer Menge in diesem Theile der Mischung enthalten. Die Analysen machten die Gegenwart eines Gemenges von Oenanthyl-, Capron- und Valeriansäure wahrscheinlich.

Versuche mit dem durch Destillation des Krappalkohols erhaltenen Oele führten zur Abscheidung eines bei 210° übergehenden Produkts. Dasselbe wird bei 35° fest und enthält C = 77,08 und H = 11,76. Es wurde durch 50stündige Behandlung mit Kalilauge bei 100° nicht verändert.

## XXXVIII.

### Ueber den Talg der *Brindonia indica*.

Von

J. Bouis und d'Oliveira Pimantel.

(Compt. rend. 1857. t. XLIV. (No. 26.) p. 1355.)

Die *Brindonia indica* gehört zur Familie der Guttiferen, sie ist von Du Petit-Thouars unter diesem Namen beschrieben worden, und schon im 16. Jahrhundert hat der

Portugiese Garcia da Hortá eine genaue Beschreibung der Brindonienfrüchte gegeben.

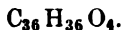
Das Pericarpium der Frucht dient zu Goa als pikantes Gewürz; der blutrothe saure Saft wird in den warmen Ländern zur Bereitung von erfrischenden Limonaden benützt.

Durch Auspressen unter Anwendung von warmem Wasser erhält man aus den Samen einen vegetabilischen Talg, der als Nahrungsmittel, zu Einreibungen und von den Armen als Leuchtmaterial benützt wird. Er könnte gewiss auch zu Luxuskerzen dienen; ich habe daraus reines vegetabilisches Stearin, das bei 70° schmelzende Stearinsäure gab, erhalten. Die Früchte haben das Ansehen und die Grösse der gewöhnlichen Bohne, sie sind sehr convex und von rothbrauner Farbe und fast geschmacklos. Ihre dünne Samenhaut adhärirt sehr an dem Kerne. Jeder Same wiegt ohngefähr 0,245 Grm. und enthält 1,72 p. C. Stickstoff und 2,58 p. C. Fett.

In dem getrockneten Zustande, wie sie zu uns kommen, geben sie beim Pressen nichts, zerkleinert man sie aber, und behandelt sie mit Wasserdampf, so erweichen sie sich und geben nun beim Pressen ein Fett, das wie Talg beim Erkalten fest wird. Aus den getrockneten Körnern kann man 30 Procent Fett ausziehen. Der mit Aether erschöpfte Presskuchen ist röthlichbraun und giebt an alkoholhaltiges oder alkalisches Wasser eine sehr schön rothe Substanz ab, welche in der Färberei vielleicht anzuwenden wäre. Dieser Farbstoff ist löslich in Wasser und Alkohol aber unlöslich in Aether und Säuren.

Das rohe Fett ist fast weiss, schmilzt bei 40° und wird bei etwas niedrigerer Temperatur fest. Es ist unlöslich in kaltem und sehr wenig löslich in kochendem Alkohol. Durch Kalk und durch Bleiglätte wird es sehr gut verseift unter Abscheidung von Glycerin; Kali und besonders Natron verseifen es leicht und liefern vorzügliche Seifen, welche mit Säure zersetzt sehr schön krystallisirte Fettsäuren geben, von welchen die eine flüssig ist und Oleïnsäure zu sein scheint; die andere ist fest und macht 50 Proc. des Totalgewichts aus.

Die durch Pressen erhaltene und durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigte Säure erscheint in sehr schönen, perlmutterglänzenden Blättchen; ihr Schmelzpunkt liegt bei 70°, bei 69,2° erstarrt sie zur krystallinischen Masse. Ihre Zusammensetzung entspricht genau der Formel:



Sie ist also Stearinsäure, wie sich auch aus den Eigenschaften des Blei- und Silbersalzes und des Aethers der Säure ergab. Wir suchten nun das reine Stearin zu erhalten.

Zahlreiche Versuche zeigten, dass das Stearin des Talges ein nicht zu trennendes Gemenge ist. Das nach Le Canu's Verfahren dargestellte oder mit Benzin gereinigte und oft umkrystallisirte Stearin gab beständig eine Säure, deren Erstarrungspunkt unter dem des Stearins liegt; und je mehr das Stearin gereinigt wird, um desto weniger ist sonderbarer Weise die Säure krystallisirt.

Da wir so leicht reine Stearinsäure aus der *Brindonia* erhielten, so versuchten wir, ob uns dies auch mit Gewinnung von reinem Stearin aus der Frucht gelänge und behandelten zu dem Zwecke das rohe Fett auf gewöhnliche Weise, trugen dabei aber Sorge, nach jeder Krystallisation durch Auspressen die Mutterlauge zu entfernen.

Das reine Stearin ist sehr weiss und krystallisirt in perlmutterglänzenden strahligen Warzen, über welchen sich sehr zarte Nadeln erheben. Es schmilzt bei niedriger Temperatur zur farblosen Flüssigkeit, die beim Erkalten zur aufgetriebenen Masse erstarrt, welche durchsichtige Theile und weisse, wie wasserhaltig erscheinende Theile enthält; letztere verlieren aber nicht bei 115° an Gewicht und die Zusammensetzung beider Theile ist dieselbe.

Das geschmolzene Stearin ist viel durchsichtiger als das aus Talg erhaltene und ist sehr spröde. Beim Verseifen giebt es direct eine bei 70° schmelzende Säure. Seine Zusammensetzung ist:



Diese Formel erfordert 95,73 p. C. Stearinsäure, wir haben 95,72 erhalten; sie zeigt zugleich auch, dass das natürliche Stearin Tristearin ist.

## XXXIX.

## Notizen.

## 1) Ueber das Xanthoxylin.

Zu seinen frühern Mittheilungen über diesen Körper (S. dies. Journ. LXI, 496) fügt J. Stenhouse (Ann. d. Chem. u. Pharm. CIV, 236) noch folgende neue Thatsachen:

Das Oel und Stearopten wurden aus dem zerquetschten Samen des japanischen Pfeffers mit Wasser abdestillirt. Das vom Wasser getrennte und stark abgekühlte Oel setzte den grössten Theil des Stearoptens (Xanthoxylin) krystallisirt ab.

Bei der Destillation des Oels ging dessen grösster Theil bei  $130^{\circ}$  C. über und zwar frei von Xanthoxylin; der Rückstand schied nach längerem Stehen im lose bedeckten Glas Stearopten ab.

Das bei  $130^{\circ}$  Abdestillirte wurde über Chlorcalcium entwässert, über Kalihydrat rectificirt und zuletzt über Kalium und Natrium destillirt. Auf diese Art erhält man ein Oel von  $160^{\circ}$  C. Siedepunkt und der Zusammensetzung des Terpenthinöls. Der Verf. nennt diesen Kohlenwasserstoff *Xanthoxylen*. Er ist farblos, bricht das Licht sehr stark, riecht angenehm aromatisch und giebt mit Chlorwasserstoff keine krystallisirte Verbindung.

Das mehrmals aus Alkohol umkrystallisirte Xanthoxylin bildet grosse seidenglänzende Krystalle, die ganz rein nur schwach wie Stearin riechen und schwach aromatisch schmecken, bei  $80^{\circ}$  schmelzen und bei  $78^{\circ}$  erstarren, unzersetzt destillirbar sind, sich nicht in Wasser, aber leicht in Alkohol und Aether lösen und aus  $C_{10}H_6O_4$  bestehen.

				Berechnet.
C	60,88	60,91	61,11	61,22
H	6,31	6,11	6,00	6,12

Die alkoholische Lösung des Xanthoxylins fällt weder Blei- noch Silbersalze. Salpetersäure verwandelt das Stearopten in Oxalsäure.



Der vermeintliche Stickstoffgehalt des Xanthoxylins (S. a. a. O. p. 497) muss aus dem Reinigungsmittel, dem Ammoniak, hergerührt haben; reines Xanthoxylin ist frei von Stickstoff.

### 2) Ein neues Anilid der Salicylsäure

wird von L. Schischkoff (*Compt. rend. 1857 t. XLV (No. 8) p. 272*) beschrieben. Wenn man unter gewöhnlichem Druck gleiche Volumina Salicylsäure und Anilin erhitzt, so beobachtet man bald eine Ausscheidung von Wasser, die flüssige Masse wird beim Erkalten fest. Der so erhaltene Körper ist unlöslich in Wasser, sehr löslich in Alkohol und krystallisirt in schönen Krystallen von hellgelber Farbe. Die Substanz schmilzt unter 100°.

Durch Behandlung dieses Körpers mit Säuren oder Alkalien werden die ursprünglichen Körper regenerirt, was beweist, dass die neue Verbindung durch die Formel repräsentirt werden kann:  $C_{14}H_6O_4 + C_{12}H_7N - H_2O_2$ .

Die Analyse gab folgende Resultate:

	I.	II.	Berechnet.
C <sub>26</sub>	78,70	78,60	79,10
H <sub>11</sub>	6,00	6,00	5,50
N	7,06	—	7,10
O <sub>2</sub>	—	—	8,30
			100,00

Dieser Körper ist isomer mit dem Benzanilid, von dem er sich durch seine Eigenschaften vollkommen unterscheidet. Eine alkoholische Lösung des Salicylanilid wird nicht durch Schwefelwasserstoff zersetzt.

### 3) Zersetzung des Schwefelcyanäthyls durch Alkalien.

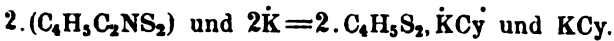
Die von Löwig beobachtete Zersetzung des Schwefelcyanäthyls in Ammoniak und kohlensaures Alkali neben Schwefeläthyl war mit der Formel nicht wohl im Einklang zu bringen, wenn nicht noch eine andere Verbindung dabei

sich bildete. A. Brüning hat die Lösung für das Räthsel gefunden. (Ann. d. Chem. u. Pharm. CIV, 198.)

Wenn Schwefelcyanäthyl mit Barytwasser oder Kalilauge längere Zeit in zugeschmolzenen Gefässen bei 100° erhalten wird, so findet man zwar nach wie vor zwei Schichten der Flüssigkeit, aber der ölige Körper, der oben auf schwimmt ist verändert. Er siedet weit über 100° und so weit die Analyse der nicht vorher gereinigten Substanz zu schliessen erlaubt, besteht er aus Zweifach-Schwefeläthyl.

	Gefunden.	Berechnet.
C <sub>4</sub>	36,4	39,3
H <sub>8</sub>	8,0	8,2
S <sub>2</sub>	54,1	52,4

Damit stimmen namentlich seine Eigenschaften überein. Die wässerige Lösung enthält viel Cyankalium und cyansaures Kali, aber kein Schwefelkalium und Schwefelcyankalium. Demnach ist die Zersetzung so vor sich gegangen:



#### 4) Zersetzung des Jodoforms durch Kali.

Man hat nach Dumas' Vorgänge angenommen, dass Bromoform und Jodoform dieselben Zersetzungsprodukte mit Kalilauge liefern wie das Chloroform. Da indess schon Hermann beobachtete (S. dies. Journ. LXVI, 373), dass Bromoform kein ameisensaures Kali gebe, so hat A. Brüning (Ann. d. Chem. und Pharm. CIV, 187) auch das Jodoform derselben Zersetzung unterworfen und ist ebenfalls zu dem Resultate gelangt, dass sich kaum Spuren ameisensauren Kalis nachweisen lassen.

Wenn Jodoform, in Alkohol gelöst, längere Zeit mit Kalilauge gekocht wird, so dass die Dämpfe wieder zurückfliessen, und hierauf die Hälfte des Retorteninhalts abdestillirt wird, so erhält man ein Destillat von aromatischem Geruch, welches durch Wasserzusatz röthliche Oel-

tropfen abscheidet. Diese über Chlorcalcium getrocknet und einmal rectificirt bestanden in 100 Theilen aus:

	Berechnet.		
C	4,39	4,59	4,36
J	93,55	92,84	92,35
H			0,36
O			2,91

am einfachsten entsprechend der Formel  $C_2HJ_2O$ . Die Dampfdichte 9,55 (berechnet zu 4 Vol. 9,5) stimmt ebenfalls damit überein. Das spec. Gewicht der Verbindung ist 3,345 und der Siedepunkt  $181-182^\circ$ , bei  $-6^\circ$  krystallisirt sie. Frisch dargestellt ist sie farblos, am Lichte färbt sie sich röthlich, in Alkohol und Aether löst sie sich leicht, in Wasser nicht, ertheilt jedoch letzterem ihren Geruch. Wird sie längere Zeit in verschlossenen Gefäßen mit Alkali der Siedehitze ausgesetzt, so bildet sich Jodalkali und ameisensaures Salz. Aus der erwärmten alkoholischen Lösung fällt durch salpetersaures Silberoxyd sogleich Jodsilber und später metallisches Silber.

Die rationelle Zusammensetzung der Verbindung läßt sich auf zweifache Art betrachten: entweder als ein Oxyjodid des Formyls  $C_2H\overset{J}{O}$ , oder als ein Oxyd des Radicals  $C_2\overset{H}{J_2}$ , des Bijodmethyls.

### 5) Ueber Teträthylharnstoff.

Die Voraussetzung Hofmann's, dass der aus Teträthylammoniumoxyd und Harnsäure entstehende krystallinische Körper Teträthylharnstoff sei, scheint sich nach A. Brüning's Versuchen (Ann. d. Chem. u. Pharm. CIV, 200) nicht zu bewahrheiten. Der Verf. stellte aus Jodäthyl und Ammoniak das Gemenge der Basen dar, fällte nach Abdestillation der flüchtigen Basen aus dem Rückstand durch alkoholische Jodlösung das Pentajodid und zersetzte dieses durch schweflige Säure. Aus der Lösung wurde durch Eindampfen und Behandlung mit Silberoxyd die

Jodwasserstoffsäure und mit Barythydrat die freie Schwefelsäure entfernt, worauf man die neutrale Lösung des schwefelsauren Teträthylammoniumoxyds mit cyansaurem Kali eindampfte und den Rückstand mit Alkohol auszog. Das alkalische Filtrat lieferte, über Schwefelsäure verdunstet Krystalle, die bei Zusatz von Salpetersäure aufbrausten und wohl ausgebildete Krystalle eines Salzes abschieden, welches salpetersaures Teträthylammoniumoxyd war, denn die Zersetzung durch Salzsäure und Platinchlorid gab ein Salz von der Zusammensetzung des Teträthylammonium-Platinchlorids.

Demnach hatte sich die Harnsäure mit den Elementen des Wassers in Kohlensäure und Ammoniak zerlegt und bleibt noch die Frage unerledigt, ob sich Harnstoffe mit 4 Aeq. Alkoholradical bilden können.

#### 6) Ueber das bei der Milchsäuregährung entstehende Gummi.

Bei der Darstellung der Milchsäure nach Bensch's Vorschrift (S. dies. Journ. XL, 423) bilden sich bekanntlich zu Zeiten auch Mannit und Gummi neben noch andern Produkten. Das Gummi hat A. Brünnig (Ann. d. Chem. u. Pharm. CIV, 197) rein dargestellt und analysirt. Es wurde das wässrige Filtrat vom Rückstand des Milchsäuretopfes zuerst mittelst Schwefelsäure von seinem Kalk befreit und das Filtrat mit Alkohol vermischt. Dabei schied sich das Gummi aus, welches durch mehrmaliges Lösen in mit Salzsäure angesäuertem Wasser und nachheriges Füllen mit Alkohol gereinigt wurde. Die Analyse des bei 130° getrockneten Gummis lieferte als Zusammensetzung  $C_{12}H_{10}O_{10}$ , in 100 Th.:

		Berechnet.
C	43,61	44,44
H	6,25	6,17

Dieses Gummi dreht in wässriger Lösung die Polarisationsebene nach rechts, reducirt aber nicht alkalische Kupferlösung, sondern giebt damit einen im Kochen hellblau bleibenden Niederschlag. Durch Behandlung mit

Salpetersäure giebt es keine Schleimsäure und unterscheidet sich demnach sowohl vom Dextrin als vom Arabin.

7) *Verhalten des Jodäthyls zu den Silbersalzen einiger unorganischer Säuren.*

Nach H. B. Nason (Ann. d. Chem. u. Pharm. CIV, 126) liefert Jodäthyl mit nachgenannten Silbersalzen keine Aethyloxydverbindung, sondern anderweitige Zersetzungsprodukte. Die der Einwirkung zu unterwerfenden Substanzen wurden in Glasröhren eingeschmolzen und entweder kalt oder im Wasserbad behandelt.

Molybdänsaures Silberoxyd (bereitet durch Fällung salpetersauren Silberoxyds mit molybdänsaurem Ammoniak) wird bläulich und riecht nach einigen Tagen nach Aether.

Arsenigsaures Silberoxyd färbt sich zuerst dunkel, dann hellbraun, die Lösung enthält ebenfalls Aether.

Arsensaures Silberoxyd geräth nach einigen Minuten ins Kochen, die Lösung enthält Aether und freie Arsensäure. Aehnlich gestaltet sich das Resultat mit antimon-saurem, zinn-saurem und borsaurem Silberoxyd bei Behandlung in der Wärme.

Neutrales chromsaures Silberoxyd erhitzte sich unter Grünfärbung dermassen, dass die Röhre explodirte. Dabei war der Geruch nach Aldehyd bemerkbar. Zweifach chromsaures Silberoxyd (durch doppelte Zersetzung bereitet) zeigte nicht so heftige Einwirkung und färbte sich gelb. Bei dem Zerspringen der Röhre wurde Geruch nach Aldehyd bemerkbar.

Tellursaures Silberoxyd lieferte freie Tellursäure und Aether.

Schwefelsaures Silberoxyd zersetzte sich namentlich beim Erwärmen völlig in schwefelsaures Aethyloxyd, welches durch Aether ausziehbar war.

Schwefelsilber und Schwefelcyansilber lieferten bei 100° Schwefeläthyl und Schwefelcyanäthyl.

### 8) Leimgewinnung aus Leder.

Behandelt man dünnere Sorten Leder, sogenanntes Oberleder, in einem Papin'schen Digestor mit 15 p. C. Kalkhydrat und viel Wasser unter einem Druck von etwa zwei Atmosphären, so verbindet sich die Gerbsäure mit dem Kalk und man erhält nach J. Stenhouse (Ann. d. Chem. u. Pharm. CIV, 239) eine concentrirte Leimlösung. Die Ausbeute an Leim schwankt zwischen 15 und 36 p. C. je nach den verschiedenen Sorten Leder.

Die Vermuthung, dass auch das dickere Leder, sogenanntes Sohlleder, sich eben so verhalten würde, bestätigte sich nicht, im Gegentheil gab dieses nur Spuren von Leim. Daraus ergiebt sich, dass jene beiden Lederarten ganz verschiedene chemische Constitution haben müssen, und diese wiederum lässt sich nur aus der verschiedenen Behandlungsweise beim Gerben erklären. Bekanntlich werden die dünneren Sorten Leder in wenigen Wochen gahr, während die dickern Arten bis 18 Monate in der Lohgrube bleiben. Aus diesem verschiedenen Verhalten der beiden Lederarten geht auch hervor, dass die Abkürzung der Gerbezeit bei den dickern Sorten zu keinem guten Resultat geführt hat, weil es wesentlich auf die lange Zeit der Maceration ankommt. Auch die dünneren Sorten Leder scheinen nach längerer Zeit eine ähnliche Umwandlung zu erleiden, denn sie geben dann im Digestor nur wenig Leim. Luft und Feuchtigkeit scheinen diese Veränderung sehr zu begünstigen, da altes Schuhwerk nur wenig Leim liefert.

Ein Verlust an Stickstoff ist nicht die Ursache der Umwandlung, denn neues Sohlleder, altes und neues Oberleder enthielten nahezu dieselbe procentige Menge Stickstoff.

Die einzige praktische Verbesserung in der Beschleunigung des Gerbens hat sich darin gezeigt, dass die Häute ~~aus~~ aus der Lohgrube herausgenommen und theilweise getrocknet wurden. Dadurch tropften die erschöpften Lohballen ab, und die Häute waren Luft und Feuchtigkeit abwechselnd ausgesetzt, was vortheilhaft zu wirken scheint.

Der Verf. glaubt nicht, dass die oben erwähnte Methode der Leimbereitung mit Vortheil technisch anzuwenden sei, da selbst die dünnen Ledersorten einen zu hohen Handelswerth haben.

9) *Ueber den Einfluss der Verdünnung bei gewissen Titrirbestimmungen.*

Diesen Einfluss, den schon Casselmann (s. dies. Journ. LXVII, 179) bei der Anwendung des zweifach chromsauren Kali's beobachtete, hat C. Mohr (Ann. d. Chem. u. Pharm. CV, 53. 57) rücksichtlich der Einwirkung des Jods auf gewisse Verbindungen zum Gegenstand einer Untersuchung gemacht.

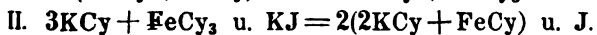
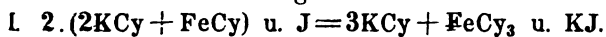
Während eine mässig concentrirte Lösung von Eisenchlorid durch Krystalle von Jodkalium so vollständig in Eisenoxydulsalz übergeführt wird, dass nach Wegnahme des ausgeschiedenen Jods mittelst unterschwefligsauren Natrons bei Zusatz von Cyankalium und Aetzkali eine klare Lösung von Blutlaugensalz entsteht, ist dies in einer verdünnten Lösung nicht der Fall. Denn ist z. B. das Verhältniss von  $\text{FeCl}_3$  zum Lösungsmittel = 1 : 92, so werden nur 95½ p. C., und ist es wie 1 : 169, so werden nur 75,8 p. C. vom vorhandenen Eisenchlorid durch Jod angezeigt. Dabei tritt die Erscheinung der Nachbläuung, nachdem das freie Jod schon durch unterschwefligsaures Natron völlig entfernt war, in verdünnten Lösungen so schnell und andauernd ein, dass der Punkt der beendigten Reaction kaum festzuhalten ist. Die Grenze der gegenseitigen Einwirkung fand der Verf. bei einer Verdünnung von 1  $\text{FeCl}_3$  mit 12289 Wasser, dann brachte Jodkaliumlösung gar keine Bläuung hervor; wurde jedoch die Eisenchloridlösung (5 C. C. enthaltend 0,0415 Grm.  $\text{FeCl}_3$ ) zuerst mit der Jodkaliumlösung (5 C. C. enthaltend 0,5 Grm. Salz) und dann mit dem Wasser bis zu der angegebenen Verdünnung von 12289 vermischt, so verschwindet die anfänglich entstandene Bläuung nicht.

Dieses Verhalten ist von Wichtigkeit für die bisher vorgeschlagene Titrimethode des Eisens von Streng (s. dies. Journ. LXV, 184) und ermahnt zur vorsichtigen Anwendung derselben.

Die bisherige Angabe über die Indifferenz einer Eisenoxydulsalzlösung gegen Jod fand der Verf. nicht mehr bestätigt in verdünnter Lösung und es ist gleichgültig, ob die Verdünnung vor oder nach dem Zusatz der Jodlösung geschieht.

*Verhalten des Jods und Jodkaliums zu den Doppelcyanüren des Eisens und Kaliums.* Die Umwandlung des Kaliumeisencyanürs in Cyanid ist durch Jod niemals vollständig zu bewerkstelligen, mag man mit concentrirten oder verdünnten Lösungen arbeiten. Die mit überschüssigem Jod versetzte Lösung wird bei Zusatz von Stärkelösung grün und erst nach Verdünnung oder Einwirkung eines reduzierenden Stoffs blau. In Bezug auf die Wirkung des Jods zeigte sich, dass mit zunehmender Verdünnung der Lösung mehr Jodlösung verbraucht wurde, auch wenn man zweifach kohlen-saures Natron zugesetzt hatte. Mit Salzsäure vermischte Blutlaugensalzlösung wurde durch Jod nur ganz unbedeutend verändert, und eine mit Zinkvitriollösung versetzte gar nicht.

Kaliumeisencyanid in concentrirter Lösung scheidet aus Jodkalium viel Jod ab, in verdünnter Lösung gar nichts und das in concentrirter ausgeschiedene Jod wird sogar beim Verdünnen wieder gelöst. Dieses erklärt sich so:



Eine kalt mit Jod gesättigte Kaliumeisencyanürlösung nimmt beim Erwärmen noch mehr Jod auf und zeigt dann die gelbe Farbe des Cyanids, scheidet aber beim Erkalten wieder Jod aus.

Verdünnte Kaliumeisencyanidlösungen scheiden aus Jodkalium Jod ab, wenn sie mit concentrirter Salzsäure versetzt werden, bis zu einer gewissen Grenze; die Nachbildung macht die genaue Bestimmung jedoch unsicher. Wenn aber concentrirte Lösung des Salzes mit Jodkalium und Salzsäure versetzt wird, so lässt sich nachher mit



Wasser reichlich verdünnen, ohne in beträchtliche Fehler zu verfallen, und darauf beruht *Lenssen's Methode*. Bei Wiederholung der Versuche fand der Verf. übrigens noch grössere Schwankungen als *Lenssen*.

Auf die völlige Indifferenz des Zinkeisencyanürs gegen Jod und die Löslichkeit des Zinkeisencyanids in Salzsäure lässt sich eine Titrimethode des Kaliumeisencyanids begründen. Man giebt zu dessen verdünnter Lösung Jodkalium und Salzsäure bis zum Vorwalten, hierauf Ueberschuss eisenfreier Zinkvitriollösung; stumpft dann mit zweifach kohlensaurem Natron in geringem Ueberschuss ab, und titrirt mit überschüssiger unterschwefligsaurer Natronlösung und rückwärts mit Stärke und Jodlösung aus. Nach dem Zusatz des unterschwefligsauren Salzes scheidet sich rein weisses Zinkeisencyanür aus und die beendigte Reaction lässt sich scharf erkennen.

Man darf bei diesem Verfahren nicht ohne Weiteres zur Kaliumeisencyanidlösung Zinkvitriol setzen, sonst scheidet sich etwas Zinkeisencyanid mit dem Cyanür nachher aus. Darum ist erst der Zusatz von Salzsäure und die nachherige Abstumpfung nöthig. Die Analysen, die der Verf. als Belegproben anführt, zeigen genaue Uebereinstimmung mit der Rechnung.

### 10) *Trennung der Magnesia vom Lithion.*

Die Methode der Scheidung der Magnesia von Kali und Natron mittelst Quecksilberoxyds hat *J. W. Mallet* auch auf das Lithion anzuwenden versucht (*Sillim. Amer. Journ.* XXIII, No. 69, 430; XXIV, No. 70, 137.) Indess waren die Resultate durchaus ungenügend, mochte man die Chloride mit krystallinischem oder gefälltem Quecksilberoxyd glühen, oder mochte man nur bei 100° digeriren oder auch ein wenig glühen.

Die Versuche zeigten, wenn in Porcellantiegeln operirt wurde, stets einen grossen Ueberschuss an Magnesia und dieser rührte von Kieselsäure, Lithion und Thonerde her,

und andererseits einen starken Verlust an Lithion. Das Chlorlithium wird nämlich schon bei mässiger Temperatur durch Quecksilberoxyd zerlegt und das freie Lithion greift heftig das Porcellan an. Aus demselben Grunde kann man auch nicht in Platintiegeln arbeiten.

Dagegen hat der Verf. gefunden, dass die Trennung der beiden Oxyde leicht und hinlänglich genau gelingt durch Baryt- oder Kalkwasser. Die Versuche ergaben stets einen kleinen Ueberschuss auf Seiten des Lithions und der Verf. setzt diesen auf Rechnung des mit durch's Filter gegangenen schwefelsauren Baryts (wenn man Baryt als Trennungsmittel wählte) oder des Kalkoxalats (wenn Kalkmilch zur Scheidung diene).

---

#### 11) *Neue Bildungsart des Stickstofftitans.*

Die merkwürdig starke Verwandtschaftskraft zwischen Titan und Stickstoff, welche Wöhler und Deville schon anderweitig beobachteten (s. dies. Journ. LXXIII, p. 104.) zeigt sich auch in folgendem von Wöhler angestellten Versuch: (Ann. d. Chem. u. Pharm. CV, 108).

Wenn der Dampf von Titanchlorid durch ein stark glühendes Glasrohr geleitet wird, in dessen vorderem Theile Salmiakstücke liegen, so dass der Chlortitandampf diese zuerst trifft, so überzieht sich sogleich die innere Wand des Glasrohrs mit kupferhaltigen metallglänzenden Stickstofftitan  $Ti_2N_2$  und Chlorwasserstoff wird frei.

---

#### 12) *Verhalten des Antimonwasserstoffs zu Schwefelkohlenstoff.*

Wenn getrocknetes Antimonwasserstoffgas durch kalt gehaltenen Schwefelkohlenstoff und hierauf durch eine stark glühende Röhre geleitet wird, so scheiden sich nach Dr. J. Schiel (Ann. d. Chem. u. Pharm. CIV, 223) in der Röhre Schwefelantimon, Schwefel und eine Spur Kohle ab und das aufgefangene Gas besteht aus Wasserstoff,

Schwefelwasserstoff und Sumpfgas neben ein wenig Schwefelkohlenstoffdampf.

Das zu den Versuchen verwendete Antimonwasserstoff bestand aus Wasserstoff mit einigen Procenten Antimonwasserstoff und war bereitet durch Einwirkung von Salzsäure auf eine Legirung aus gleichen Theilen Zink und Antimon. Legirungen von Antimon mit Kalium oder Natrium geben reichere Ausbeute an Antimonwasserstoff.

Das zu der Zinklegirung verwendete Antimon war arsenfrei und nach Liebig's Vorschrift mit der Abänderung dargestellt, dass während der dritten Schmelzung mit  $1\frac{1}{2}$  Th. Soda (auf 16 Th. des ursprünglichen Materials [*Antimon. crud.*]) innerhalb der  $1\frac{1}{2}$  Stunden mehrmals ein wenig Salpeter zugesetzt und mit einem Pfeifenstiel gehörig umgerührt wurde. Denn wenn antimonsaures Natron in inniger Berührung mit arsenhaltigem Antimon kommt, so oxydirt sich das Arsen auf Kosten des Natronsalzes, dessen Antimonsäure zu Antimon wird, während Arsensäure mit dem Natron sich verbindet.

### 13) Die Reinigung der fluorhaltigen Schwefelsäure

gelingt nach J. Nicklès (*Compt. rend.* 1857. XLV, (No. 7.) p. 250) auf folgende Weise:

Man bringt dieselbe in eine Porcellanschale oder besser noch in den abgesprengten Bauch einer Retorte, verdünnt sie mit dem doppelten Volumen Wasser und setzt die Schale in ein Sandbad oder Bad von Eisenfeilspähnen, in welchem man sie erhitzt, bis in dem Innern der Flüssigkeit eine leichte Bewegung zu bemerken ist, oder bis man mit der Hand das Gefäß nicht mehr berühren kann. Dabei ersetzt man das verdampfte Wasser und concentrirt die Flüssigkeit, sobald die Operation beendet ist, was nach 15 Stunden der Fall sein kann.

Ehe man aber die Säure für rein annimmt, muss sie noch auf folgende Weise geprüft werden:

30 Grm. derselben werden in einen Platintiegel gebracht, der weit genug ist, das doppelte Volumen zu fassen, darauf

10 Grm. Wasser zugesetzt, und der Tiegel schnell mit einer Bergkrystallplatte zugedeckt. Diese wird auf die Weise vorbereitet, dass man sie auf der einen Seite mit Wachs überzieht und in diesen Ueberzug einige geometrische Figuren, in jedem Falle regelmässige Figuren einzeichnet, damit man nach ihrem Erscheinen sicher ist, dass sie nicht zufällig hervorgebracht sind. Die Platte von Bergkrystall muss, während sie auf dem Tiegel liegt, mit einer öfters erneuerten Schicht Wasser gut gekühlt werden. Im Momente der Berührung des Wassers mit der Schwefelsäure verdampft ein Theil des ersteren und condensirt sich an der erkalteten Platte; dies ist eine nothwendige Bedingung, denn der leichte Thau nimmt die Fluorwasserstoffsäure auf, welche bekanntlich weniger stark reagirt, wenn sie frei von Feuchtigkeit ist.

Wenn die Säure so verdünnt ist, dass sie sich bei neuem Wasserzusatz nicht mehr erwärmt, so erhitzt man sie über der Lampe oder im Sandbade so lange, bis man den äusseren Theil des Tiegels nicht mehr mit der Hand berühren kann. Nach Verlauf von zwei Stunden kann bei dieser Behandlung die Reaction als beendet angesehen werden. Man reinigt dann die Krystallplatte und lässt erkalten. Bemerkt man mit blossem Auge keine Aetzung, so behaucht man die Platte, worauf die etwa eingeätzten Figuren sichtbar werden und es so lange bleiben, als die condensirte Wasserschicht des Hauches anhaftet.

Hat man kohlen sauren Kalk oder Baryt zur Verfügung, von dem man weiss, dass er frei von Fluor und von Kieselerde ist, so kann mit diesen kohlen sauren Verbindungen noch genauer die Säure geprüft werden, indem man einige Grammen der Verbindung mit einigen Tropfen Wasser befeuchtet und sie dann mit der Säure behandelt. Der Versuch ist in Zeit einer halben Stunde vollendet, besonders wenn man die Reaction durch Wärme unterstützt.

Diese letzte Art der Prüfung, auf eine partielle Neutralisation der zu prüfenden Schwefelsäure gegründet, ist noch empfindlicher und kürzer, als die vorhergehende.

14) *Der Kupferglimmer von Altenau*

besteht nach G. Ramdohr (Ann. d. Chem. u. Pharm. CIII, 189) aus einer bestimmten Verbindung von Antimonoxyd, Nickeloxydul und Kupferoxyd, wie es schon Rammelsberg und Borchers gefunden haben. Indessen weichen die relativen Mengen der drei Bestandtheile so von den Resultaten der anderen Analytiker ab, dass der Verf. die Formel  $\dot{R}_{18}\ddot{S}b$  diesem Hüttenprodukt zutheilt, während Rammelsberg und Borchers die Formel  $\dot{R}_{12}\ddot{S}b$  geben.

Die zur Analyse verwandte Substanz hat der Verf. aus einem Kupfer von der Altenauer Hütte abgeschieden, indem er mit verdünnter Salpetersäure das Kupfer löste und den ausgeschiedenen Glimmer mit Weinsäure im Gemenge mit verdünnter Salzsäure behandelte. Das spec. Gew. der Substanz war = 5,804.

Die Analyse geschah auf folgende Methode, welche bekanntlich nicht die günstigste zur Trennung des Kupfers vom Antimon ist: Durch längeres Schmelzen mit saurem schwefelsauren Kali liess sich die Masse aufschliessen, so dass bei Zusatz von Salzsäure und Wasser völlige Lösung erfolgte. Antimon und Kupfer wurden durch Schwefelwasserstoff niedergeschlagen und durch Schwefelammonium von einander getrennt. Das Schwefelantimon, durch Salzsäure niedergeschlagen, wurde gewogen und in einem Theil davon der Schwefelgehalt ermittelt. Nickel- und Kupferoxyd bestimmte man wie gewöhnlich.

Das Resultat der Analyse ist in 100 Theilen:

$\ddot{S}b$	17,99
$\dot{C}u$	43,72
$\dot{N}i$	39,50
	<hr/>
	101,31

## XL.

## Versuche zur Ausmittlung der zur Fruchtbildung bei der Sommer-Gerste nothwendigen unorganischen Stoffe.

Vom  
Fürsten zu **Salm-Horstmar.**

(Fortsetzung.)

(Vergl. dies. Journ. Bd. LXIV, p. 1.)

Diese Versuche wurden in fein zerschlagenem reinen Bergkrystall angestellt, zu jedem Versuch 65 Grm. davon in Gefässe aus filtrirtem weissen Wachs eingefüllt, nachdem die betreffenden Zusätze damit vermengt waren. Begossen wurde mit destillirtem Wasser. Der Standort war am Fenster eines nichtbewohnten Zimmers, welches die Mittagsonne hatte.

Um Wiederholungen zu vermeiden, bemerke ich, dass folgende Zusätze

fein zerrieben	}	0,02	Grm. salpetersaures Kali,
		0,1	„ kohlensaurer Kalk,
		0,05	„ drittel phosphorsaurer Kalk
		0,02	„ schwefelsaurer Kalk
		0,02	„ kohlensaure Talkerde
		0,04	„ basisch-phosphorsaures Eisen- oxyd, welches fein zerrieben, mit etwas Bergkrystallpulver ge- glüht war,

zu jedem dieser Versuche genommen wurden, weshalb ich diese die *gewöhnlichen Zusätze* nennen werde. Die übrigen werde ich bei jedem Versuche besonders angeben.

Bemerkt muss noch werden, dass das salpetersaure Kali mit den in den Versuchen genannten andern in Wasser leicht löslichen Salzen jedesmal zusammen in 15 Grm. Wasser gelöst, der Bodenmischung zugesetzt wurden, bevor der Samen eingelegt wurde. Ferner, dass

immer 3 Körner eingelegt wurden, von denen *nur eins*, das am besten keimende, stehen blieb.

Folgende Versuche wurden angestellt.

### No. 1.

Zu den gewöhnlichen Zusätzen kamen:

- 0,003 Grm. salpetersaures Natron
- 0,001 „ Chlornatrium
- 0,004 „ Titan enthaltendes Eisenoxydoxydul.

Letzteres war dadurch erhalten, dass titansaures Kali in Oxalsäure gelöst, mit einer Auflösung von Eisenoxydhydrat in Oxalsäure vermischt — durch Sonnenlicht gefällt und der Niederschlag gewaschen, in einer Röhrenretorte bei Abschluss der Luft geglüht wurde, bis sich kein Gas mehr entwickelte.

Halm 12 Zoll lang *mit* Aehre *ohne* Frucht. 2 Nebensprossen bildeten sich, *nachdem* die Aehre des Haupthalmes gebildet war.

### No. 2.

Zu den gewöhnlichen Zusätzen kam

- 0,003 Grm. salpetersaures Natron,
- 0,001 „ Chlornatrium,
- 0,0003 „ Chlorkalium,
- 0,005 „ Titaneisen (Iserin).

Halm 5 Zoll lang, 2 Nebensprossen.

*Ohne Aehre.*

Das erste Blatt wurde gelb und starb ab als das zweite Blatt erschien. Das zweite Blatt auffallend lang, gerade ausstehend, etwas zusammengedreht und an der Spitze abgestorben als das dritte erschien.

Die 5 Milligramm. Titaneisen waren also schon viel zu viel. Titan finde ich in der Ackererde, im Sand und im Lehm sehr allgemein verbreitet mit Eisen verbunden, daher dieser Zusatz.

## No. 3.

Zu den gewöhnlichen Zusätzen kam

- 0,003 Grm. salpetersaures Natron,  
 0,001 „ Chlornatrium,  
 0,0003 „ Chlorkalium,  
 0,004 „ Eisenoxydoxydul (durch Glühen von oxalsaurem Eisenoxydul bei Abschluss der Luft erhalten).  
 Das Eisen, welches zu dieser Darstellung diente, war durch Schwefelammonium gereinigt.

Die Pflanze dieses Versuchs wurde nur die ersten 3 Wochen mit destillirtem Wasser begossen, darauf aber begossen mit 100 Grammen Wasser, in welchem gelöst waren

- 0,01 Grm. salpetersaures Kali,  
 0,001 „ Chlornatrium,  
 0,0002 „ Chlorkalium.

Diese Pflanze war sehr kräftig.

Hauptstamm 14 Zoll lang, mit einer Aehre, deren Blütenspelzen so weit abstanden, dass man Griffel und Staubbeutel frei sehen konnte, was abnorm ist, weil bei der Gerste die Spelzen sonst eng geschlossen sind. Die Aehre stand aber frei aus der Blattscheide heraus.

Ohne Frucht.

Nach der Blüthe bildeten sich nach und nach 8 Nebensprossen bis zum Absterben der Pflanze.

## No. 4.

Zu den gewöhnlichen Zusätzen kamen noch

- 0,003 Grm. salpetersaures Natron,  
 0,001 „ Chlornatrium,  
 0,004 „ Eisenoxydoxydul, dargestellt wie bei No. 3.

Halm 13 Zoll lang und 3 Nebensprossen von 10 Zoll Länge.

Ohne Aehre.

## No. 5.

Zu den gewöhnlichen Zusätzen wurde zugefügt

- 0,004 Grm. salpetersaures Natron,  
 0,0005 „ des Salzlückstandes, welcher durch Ausziehen von 4 Loth geglühtem Bachsand mit Weingeist erhalten wurde. (Es sind Chlormetalle.)



- 0,0001 Grm. schwefelsaures Kali,  
 0,0001 „ schwefelsaures Natron,  
 0,00005 „ schwefelsaure Talkerde,  
 0,0005 „ Eisenoxydoxydul aus oxalsaurem Eisenoxydul  
 dargestellt wie oben,  
 0,001 „ kohlsaures Manganoxydul.

Das 3. Blatt *fadenförmig* und an der Spitze vertrocknet, die 2 ersten Blätter geil und grün aber an der Spitze gelb. Darauf erholte sich die Pflanze wieder. Das 4. Blatt nur 1 Zoll lang und an der Spitze wie abgebissen. Hierauf entwickelte sich die Halmbildung kräftig.

Nachdem die Aehre schon lange in der Blattscheide sichtbar war entwickelte sich 1 Nebensprosse.

Halm 12 Zoll lang.

Die Aehre blieb von der letzten Blattscheide umhüllt.  
*Ohne Frucht.*

#### No. 6.

Zu den gewöhnlichen Zusätzen kamen

- 0,003 Grm. salpetersaures Natron,  
 0,001 „ Chlornatrium,  
 0,0015 „ Chlormetalle, welche sich durch *Weingeist* aus  
 4 Loth geglühtem Bachsand ausziehen liessen,  
 0,004 „ Eisenoxydoxydul aus oxalsaurem Eisenoxydul  
 wie oben dargestellt,  
 0,001 „ kohlsaures Manganoxydul.

Die Pflanze wurde nur 1 Zoll lang, hatte 3 Blätter, das 3. fadenförmig.

*Ohne Halm.*

Es war die Wirkung *der zu viel* zugesetzten Chlormetalle.

#### No. 7.

Nebst den gewöhnlichen Zusätzen noch folgende:

- 0,004 Grm. salpetersaures Natron,  
 0,0005 „ Chlornatrium,  
 0,0005 „ Eisenoxydoxydul, wie oben dargestellt, aus  
 oxalsaurem Eisenoxydul,  
 0,001 „ kohlsaures Manganoxydul.

Die leicht auflöslichen Salze wurden zu diesem Versuch gelöst in dem bis auf 15 Grammen eingeengten *Wasserauszug* aus 4 Loth *geglühtem* Bachsand, welcher Bachsand *zuvor mit Weingeist* ausgezogen war.

Als die Aehre noch ganz grün war, zeigte sich eine Nebensprosse *am zweiten Knoten*.

Halm 11 Zoll lang.

Die Aehre blieb theilweise in der Blattscheide stecken, und als die Pflanze trocken war, zeigte sich, dass die Axe der Aehre unten wie ein Korkzieher gewunden war.

*Ohne Frucht.*

### No. 8.

Nebst den gewöhnlichen Zusätzen:

- 0,002 Grm. salpetersaures Natron,
- 0,001 „ Chlornatrium,
- 0,0002 „ Chlorkalium,
- 0,002 „ Eisenoxydoxydul, wie oben dargestellt. Das Eisen, was zur Darstellung angewandt wurde, war durch Fällern mit Schwefelammonium gereinigt.
- 0,001 „ kohlen-saures Manganoxydul.

Als die Aehre sich entwickelte, entstand ein Nebenspross.

Halm 12 Zoll lang, schwächig. Die Knoten *knieförmig*, der Halm etwas niederliegend, weil er schwach war und die Knieforn an den Knoten an allen Knoten *gleiche Richtung* hatte.

Aehre mit langen Grannen, und ganz aus der Blattscheide heraus.

*Ohne Frucht.*

### No. 9.

Ausser den gewöhnlichen Zusätzen noch:

- 0,002 Grm. salpetersaures Natron,
- 0,001 „ Chlornatrium,
- 0,002 „ Eisenoxydoxydul, wie oben dargestellt,
- 0,001 „ kohlen-saures Manganoxydul.

Das 4. Blatt ganz fadenförmig und abgestorben, als die 3 ersten Blätter noch ganz grün waren und das 5. Blatt noch nicht entwickelt war.

Halm 11 Zoll lang. 3 Nebensprossen.

*Ohne* Aehre.

#### No. 10.

Ausser den gewöhnlichen Zusätzen noch

0,003 Grm. salpetersaures Natron,

0,0001 „ kohlsaures Natron,

0,0001 „ kohlsaures Kali,

0,001 „ Chlornatrium,

0,0003 „ Chlorkalium,

0,003 „ Eisenoxydoxydul, wie oben dargestellt,

0,001 „ kohlsaures Manganoxydul.

Halm 12 Zoll lang und am zweiten Knoten bildete sich ein Nebenspross.

*Ohne* Aehre.

#### No. 11.

*Mit Ausnahme* des phosphorsauren Eisenoxydes die gewöhnlichen Zusätze nebst:

0,003 Grm. salpetersaures Natron,

0,001 „ Chlornatrium.

Es *fehlte* also sowohl Eisen als Mangan.

Das vierte Blatt fadenförmig und vertrocknet, die 3 ersten Blätter an der Spitze abgestorben und kein fünftes Blatt erschien. Nachdem dieser Trieb fast abgestorben, zeigten sich 2 Nebentriebe, deren Blätter *grün* waren, die obersten Blättchen aber zusammengerollt.

Nachdem die Pflanze zwei und einen halben Monat vegetirt, starb sie ab.

Länge 5 Zoll, schlaff.

*Ohne* Aehre, *ohne* eigentliche Halmbildung.

Der Mangel an Eisen hat sich hier sehr deutlich ausgesprochen.

#### No. 12.

Mit den gewöhnlichen Zusätzen und

0,004 Grm. salpetersaurem Natron,

0,001 „ kohlsaurem Manganoxydul.

Halm 16 Zoll lang.

Die Aehre etwas in der Blattscheide steckend.

Ohne Frucht.

### No. 13.

Mit den gewöhnlichen Zusätzen und  
0,001 Grm. kohlen saurem Mangan oxydul.

Diese ohne Natron gezogene Pflanze trug einen Halm von 12 Zoll Länge. Die Aehre blieb von der Blattscheide ganz umhüllt.

Ohne Frucht.

### Resultat.

Es scheint also aus diesen Versuchen in Bergkrystall zu folgen, dass alle diese Zusätze nicht genügen zur Fruchtbildung bei der Gerste.

Dass es etwas Unorganisches ist, was hier fehlte, das haben meine früher mitgetheilten Versuche mit dieser Pflanze in gut geglühtem Bachsand genügend durch die wie fehlende Fruchtbildung bewiesen. Auch erfolgte die zahlreiche Fruchtbildung selbst dann noch, wenn dieser Sand sorgfältig geschlämmt, Stunden lang mit Schwefelsäure, die mit Wasser versetzt war, in Platina bis zum Kochen erhitzt wurde und dieser Sand wieder sorgfältigst gewaschen und geglüht. Mit den gewöhnlichen Zusätzen erfolgte dann die Fruchtbildung, in gleichen Gefässen und an gleichem Standort. — Es ist die Kohlensäure des Wassers und der Wurzeln, welche die zersetzbaren Mineralien des Sandes aufschliesst, folglich wird das noch zur Fruchtbildung Nothwendige wohl nur eine höchst kleine Menge sein.

Da es aber gerade die Fruchtbildung betrifft, so vermute ich, dass es zunächst irgend ein anderes phosphorsaures Salz ist und werde ich daher mit diesen, in sehr kleinen Mengen zugesetzt, die Versuche fortsetzen, obgleich ich früher mit *nachtheiligen* Folgen für die Pflanzen, Versuche damit anstellte, — aber keine so kleine Quantität nahm. — Die Pflanzen lehren uns das Grosse im Kleinen suchen.

Um über den Kreis der zur Fruchtbildung nothwendigen anorganischen Bestandtheile ins Klare zu kommen, erlaube ich mir es auszusprechen, dass mich die Herrn Chemiker sehr verbinden würden, wenn sie mir von einer Ackererde, in der sie *kein* Titan finden sollten, eine Probe im *rohen Zustand*, etwa 20 Grammen zu schicken die Güte haben wollen mit Angabe des Fundortes.

Coesfeld bei Münster, den 3. März 1858.

---

## XLI.

### Ueber Cerverbindungen.

Die Entstehung einer beständigen Verbindung zwischen Manganoxyd und Magnesia oder Zinkoxyd durch Glühen des Manganoxyduls mit einer der letztgenannten Basen liess muthmassen, dass auch Ceroxyd ein ähnliches Verhalten zeigen möchte und dadurch ein willkommener Weg eröffnet sein würde zur Bereitung oxydulfreier Ceroxydlösungen, mithin zur leichten Abscheidung des Cers von den andern Basen. Bunsen betraute daher Herrn Vogler mit der betreffenden Untersuchung, welche später J. Jegel weiter fortführte, und das Resultat derselben hat in der That die Voraussetzung bestätigt (Ann. d. Chem. u. Pharm. CV, 40).

Zur Bereitung reiner Cerlösung wird Cerit mit concentrirter Schwefelsäure erwärmt und das dabei erhaltene graue Pulver in einem hessischen Tiegel so lange bei der Rothgluth erhalten, bis eine Probe sich eisenfrei löst. Das rothe sandige Pulver wird mit verdünnter Salpetersäure ausgekocht, etwaiges Eisenoxyd daraus durch vorsichtigen Zusatz von kohlsaurem Natron ausgefällt und dann scheidet man durch Schwefelwasserstoff Kupfer, Wismuth und Molybdän aus. Das Filtrat, welches nun noch etwas Phosphorsäure, Yttererde, Kalkerde und Magnesia enthält, wird mit einem dem genommenen Gewicht des Cerits gleichen Theil eisenfreien Bittersalzes vermischt und

kochend mit kohlensaurem Natron gefällt. Der ausgewaschene und getrocknete Niederschlag wird ein Paar Stunden lang schwach, geglüht und hierauf mit concentrirter Salpetersäure erwärmt, in welcher sich alles Ceroyd nebst Yttererde, Didymoyd und Lanthanoyd löst. Aus dieser Lösung erhält man grosse Rhomboëder eines rothen Doppelsalzes von salpetersaurem Ceroyd und Didymoyd mit dem Nitrat des Lanthanoxyds und der Magnesia, und wenn sich nichts mehr davon ausscheidet, so fällt beim Kochen der verdünnten Mutterlauge ein reines basisches Cersalz nieder. Zweckmässig scheidet man aus der rothen ursprünglichen salpetersauren Lösung sogleich das Cer als basisches Oxydsalz aus, indem man dieselbe stark verdünnt und Schwefelsäure hinzusetzt. Der gelblich weisse flockige Niederschlag wird durch Decantation ausgewaschen in concentrirter Säure gelöst und mit schwefliger Säure behandelt; bei Zusatz von Oxalsäure scheidet sich reines oxalsaures Ceroydul aus. Die Mutterlauge vom Cerniederschlage enthält noch viel Cer und wird deshalb nochmals eben so wie beschrieben verarbeitet.

Diese Methode der Reindarstellung des Ceroyduloxyds hat Jegel dahin vereinfacht, dass er die nicht bis zum Rothwerden erhitzten Ceritoxide löst und, ohne das Eisen zuvor abzuscheiden, nach Zusatz einer grossen Menge Salzsäure sogleich mit Oxalsäure vermischt, wobei sich ein käsiger, dann körnig werdender Niederschlag von eisenfreiem Oxalat bildet, der nach dem Auswaschen mit seinem halben Gewicht *Magnesia alba* zum Brei angerührt und allmählich in einer Porcellanschale bis zum schwachen Glühen unter stetem Umrühren erhitzt wird. Das hierbei resultirende zimmtbraune Pulver enthält alles Cer als Oxyd, löst sich leicht in heisser Salpetersäure und diese Lösung kann wie oben verarbeitet werden oder auch zur Syrupsdicke eingedampft in eine grosse Menge etwas mit Salpetersäure angesäuerten Wassers gegossen werden, wobei sich basisch salpetersaures Ceroyd abscheidet. Die Ansäuerung des Wassers mit Salpetersäure ist nöthig, weil sich das basische Nitrat in reinem Wasser ziemlich löst, daher auch das Waschwasser eben so angesäuert sein

muss. Die Aufbewahrung dieses Cerpräparats geschieht am besten unter Wasser, denn trocken oder gar geglüht wird es in Säuren unlöslich.

Die zufolge der ersten Methode nach der Cerabscheidung erhaltene Flüssigkeit ist violett gefärbt, wie eine Lösung des übermangansauren Kalis und enthält eine höhere Oxydationsstufe des Didyms, die durch Alkohol, Weinsäure und schon durch Filtrirpapier reducirt wird. Wenn die salpetersaure Lösung, welche wesentlich nur noch Lanthan, Didym und Magnesia enthält, eingedampft wird, so scheiden sich schöne Krystalle eines Doppelsalzes jener Basen aus, die später beschrieben werden sollen.

Das reine oxalsaure Ceroxydul giebt, bei Luftzutritt geglüht ein weisses Oxyduloxyd, welches am Tageslicht einen schwachen Stich ins Gelbe zeigt. Beim Erhitzen wird es tief orangeroth, nach dem Erkalten wieder weiss. Salz- und Salpetersäure wirken wenig darauf ein, concentrirte Schwefelsäure löst es heiss mit orangerother, kalt mit hellgelber Farbe. In Wasserstoff geglüht wird das Oxyduloxyd ohne bemerkbaren Gewichtsverlust olivengrün. In Salzsäure und Jodkalium löst es sich unter Jodabscheidung und dieses Verhalten wurde benutzt, um seine Zusammensetzung und das Atomgewicht des Cers mittelst der bekannten jodometrischen Titrirmethode zu ermitteln. Man schmolz die Substanz mit dem Jodkalium und der Salzsäure in einen fast ganz damit angefüllten Kolben ein, so dass der Sauerstoff der noch vorhandenen Luft nicht 0,0003 Grm. betragen könnte.

Das aus oxalsaurem Ceroxydul durch Glühen erhaltene Oxyduloxyd bestand in 100 Th. aus:

	I.	II.
Sauerstoff	4,96	4,93
Ceroxydul	95,04	95,07

Das schwefelsaure Ceroxydul enthält:

	III.	IV.
Schwefelsäure	42,51	42,54
Ceroxydul	57,49	57,46

Daraus berechnet sich, auf die Sättigungscapacität der Schwefelsäure fussend, das Atomgewicht des Cers aus

III = 576,3, aus IV = 575,25. Und mit Zugrundelegung dieser Atomgewichte ergibt sich die Zusammensetzung des Oxyduloxys

	aus III.		aus IV.	
	Gefunden.	Berechnet.	Gefunden.	Berechnet.
	I.		II.	
Ce <sub>3</sub>	80,99	81,21	80,99	81,21
O <sub>4</sub>	19,01	18,79	19,01	18,79

Aus dem oxalsauren Salz, welches bei 160° C., dem Beginn seiner Zersetzung, noch nicht alles Wasser abgibt, wurde erhalten 54,2 p. C. Oxyduloxyd und dieses bestand aus 94,87 Ceroxydul und 5,13 Sauerstoff. Daraus berechnet sich die procentige Zusammensetzung des Oxalats zu

39,98 Oxalsäure  
60,02 Ceroxydul

und das Atomgewicht des Cers = 575,65, im Mittel aus allen angeführten Analysen = 575,8. Die grössere Schärfe dieser Zahl wird durch weitere Versuche ermittelt werden. Da die Analyse des Oxalats von Kjerulf (s. dies. Journ. LX, 282) bedeutend abweichende Zahlen von der eben erwähnten darbietet und erkennen lässt, dass er ein basisches Salz untersucht hat, so kann natürlich seine Zahl für das Atomgewicht nicht richtig sein.

---

## XLII.

### Beiträge zur Mineralogie.

Von

**F. A. Genth.**

(Sillim. Amer. Journ. Mai 1857. XXIII No. 69. p. 415.)

(Fortsetzung von Bd. LXIV, p. 474.)

Nachfolgende Mittheilungen enthalten die Resultate der Untersuchungen einer Anzahl Mineralien, deren Zusammensetzung noch nicht hinreichend sicher bekannt zu sein schien.



*Wismuthglanz von Riddarhyttan in Schweden.*

Eingewachsen in Strahlstein und von dessen Kristallen oft durchdrungen, begleitet von Kupferkies und Allanit, ähnelt dies Mineral einigermaßen dem Tetradymit aus der Grafsch. Flueanna, Va, und deshalb vermuthete der Verf., dass vielleicht etwas Tellur in ihm enthalten sei. Dies hat die Analyse bestätigt, denn sie gab nach Abzug der fremden Beimengungen in 100 Th.:

S	18,65
Te	0,32 mit Spuren Selen.
Bi	81,03

*Harrisit. Cantonit.*

Diese Mineralien sind neuerdings in der Canton-Grube, Ga, aufgefunden und zwar beide in schönen grossen Kristallen des regulären Systems. Ueber das Specielle des Vorkommens verweisen wir auf das Original und auf eine Mittheilung von N. A. Pratt jun. (Sillim. XXIII, 409). Die Resultate der Analyse sind:

	Harrisit.		Cantonit.	
S	20,65	20,65	32,76	28,66
Se	—	0,05	Spur	Spur
Ag	0,21	0,16	0,35	0,30
Cu	77,30	77,76	65,60	70,79 (aus d. Verl.)
Pb	0,06	0,06	0,11	0,02
Fe	0,44	0,36	0,25	0,08
Unlöslich.	0,27	0,67	0,16	0,13

Der Harrisit von 5,485 spec. Gew. bei + 20° C. hat demnach die Zusammensetzung des Kupferglanzes und der Verf. hält ihn mit Shepard für eine Pseudomorphose nach Bleiglanz. Der Cantonit hat die Zusammensetzung des Einfach-Schwefelkupfers und der Verf. betrachtet ihn als Pseudomorphose von Kupferindig ebenfalls nach Bleiglanz, oder vielmehr nach Harrisit. Gegen diese Ansicht und für die Annahme eines Dimorphismus beider Schwefelungsstufen des Kupfers spricht sich Pratt aus (a. a. O.). Der Verf. macht für seine Ansicht geltend, dass der Silbergehalt beider Mineralien mit dem des unveränderten Bleiglanzes übereinstimme, und dass Cantonit bisweilen einen Kern von Harrisit einschliesst.

*Linndit.*a. *Carrollit* aus der Patapsco-Grube.

Dieses schon von Smith und Brush analysirte Mineral hat der Verf. an einem ausgezeichnet reinen Stück noch einmal untersucht und die Zusammensetzung ebenso wie seine beiden Vorgänger gefunden (s. dies. Journ. LXI, 174), nämlich in 100 Th.:

S	41,71
Cu	17,55
Ni	1,70
Co	38,70
Fe	0,46
Quarz	0,07
	<hr/>
	100,19

Auch fand der Verf. ein Octaëder dieses Minerals auf der Springfield-Grube, Grafsch. Carroll, Md.

Die Formel  $\text{Cu}^{\text{Co}}$  in Dana's Mineralogie muss vertauscht werden mit  $\text{Cu}^{\text{Co}}$ .

b. *Siegenit* vom Erzhügel, Md.

Ungefähr 8 Meilen von Finksberg in der Grafsch. Carroll in der Erzhügelgrube findet sich in Chloritschiefer neben Kupferkies, Buntkupfererz, Blende, Schwefelkies, Magneteisenstein, Strahlstein und Quarz ein stahlgraues, gelblich angehauchtes Mineral mit cubischer Spaltbarkeit und der Zusammensetzung

S	39,70	41,15
Cu	2,23	3,63
Fe	1,96	3,20
Ni	29,56	} 50,76 (aus d. Verl.)
Co	25,69	
Unlös.	0,45	1,26
	<hr/>	
	99,59	100,00

Dieses Mineral ist also Nickelkobaltkies und stimmt mit dem Siegenit in der Zusammensetzung überein, der Eisen- und Kupfergehalt der Analyse rührt von beigemengtem Kupferkies her.

Eine ganz ähnliche Species von *la Motte*, Missouri, welche mit heisser starker Salzsäure zu reinigen versucht wurde, hatte die Zusammensetzung:

S	41,54
Pb	0,39
Ni	30,53
Co	21,34
Fe	3,37
Unlös.	1,07
	<hr/>
	98,24

*Coracit*, ein bei Sault St. Marie auf der Nordseite des obern Sees gefundenes und von Dr. J. le Conte so bezeichnetes Mineral ist nichts anderes als Pechblende. Die Entfernung des beigemengten kohlen-sauren Kalks durch Essigsäure gelang nicht ohne gleichzeitige Lösung von Uranoxydul und darum wurde das ganze Mineral mit Salzsäure und Natriumgoldchlorid digerirt und das reducirte Gold gewogen, die Zahlen des Versuchs sind:

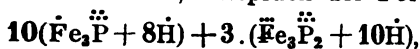
Ū	46,21
Ú	16,47
Ÿe	3,51
Äl	0,52
Mg	0,56
Ča	5,33
Pb	7,39
Ši	13,15
Č u. H	6,14
	<hr/>
	99,28

Der *Plumbo-Resinit* Shepard's aus der Canton-Grube ist nichts anderes als Kupfervitriol. Der gelblichgrüne Ueberzug auf Quarz ist leicht in Wasser löslich und enthält weder Blei noch Phosphorsäure, sondern nur Schwefelsäure und Kupferoxyd. Darnach verhält er sich auch vor dem Löthrohr.

Der *Epistilbit* von Island enthielt nach einer Analyse von Kurlbaum jun. in 100 Th.:

Ši	58,74
Äl	17,10
Ÿe	0,12
Ča	7,81
Ňa	2,06
K	0,19
H	14,21

Ein *Vivianit* von Allentown, Grafsch. Monmouth N. J., dichte indigblaue Varietät, entsprach der Formel:



in 100 Th.:

$\overset{\cdot\cdot}{\text{P}}$	29,65	29,21	29,48
$\overset{\cdot\cdot}{\text{Fe}}$	27,62	—	—
$\overset{\cdot\cdot}{\text{Fe}}$	18,45	—	48,70
$\overset{\cdot}{\text{Mg}}$	0,03	0,10	—
$\overset{\cdot}{\text{H}}$	25,60	—	—

Ein *Wawellit* von Grafsch. Chester, Pa, in wohlausgebildeten Prismen enthielt:

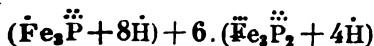
$\overset{\cdot\cdot}{\text{P}}$	34,68
$\overset{\cdot\cdot}{\text{Al}}$	36,67
$\overset{\cdot}{\text{H}}$	28,29
Brauneisenstein	0,22
Fluor	Spur
	<hr/>
	99,86

Stimmt mit Sonnenschein's Formel  $\overset{\cdot\cdot}{\text{Al}}_3\overset{\cdot\cdot}{\text{P}}_2 + 12\overset{\cdot}{\text{H}}$ .

*Dufrenit*. Ein grünes Mineral von Allentown, N. J., in strahligen Massen enthielt in 100 Th.:

$\overset{\cdot\cdot}{\text{Si}}$	0,72
$\overset{\cdot\cdot}{\text{P}}$	32,61
$\overset{\cdot\cdot}{\text{Fe}}$	3,77
$\overset{\cdot\cdot}{\text{Fe}}$	53,74
$\overset{\cdot}{\text{H}}$	10,49
	<hr/>
	100,95

Dies entspricht nahezu der Formel

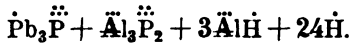


und der Verf. meint, es sei vielleicht ein in Umwandlung zu Vivianit begriffener Dufrenit ( $\overset{\cdot\cdot}{\text{Fe}}_3\overset{\cdot\cdot}{\text{P}}_2 + 4\overset{\cdot}{\text{H}}$ ).

Der *Hitchcockit* aus der Canton-Grube, der nach Shepard ein wasserhaltiges Thonerde-Zinkoxyd-Phosphat sein soll, enthält nach dem Verf.:

$\ddot{P}$	18,74	18,74
$\dot{P}b$	—	29,04
$\ddot{Al}$	24,69	25,54
$\dot{Ca}$	1,49	1,44
$\ddot{Fe}$	0,68	0,90
$\dot{H}$	21,65	20,86
$Cl$	—	0,04
$\ddot{C}$	—	1,98
Unlös.	1,11	0,48
		99,02

Nach Abzug der Kohlensäure als  $R\ddot{C}$  lässt sich die Formel entwickeln:



Das Mineral ist mikroskopisch krystallinisch, gewöhnlich traubig oder warzig, weiss, gelblich, bläulich und röthlich-weiss. Harz — Glasglanz. Spec. Gew. 4,014 bei 20° C.

*Lanthanit* von Bethlehem, Pa, hatte 2,605 spec. Gew. bei 20° C. und dieselbe Zusammensetzung wie Blake und Smith fanden (s. dies. Journ. LX, 374 und LXIII, 460), nämlich

Lanthan- und Didymoxyd	54,95	54,83
Kohlensäure	21,08	
Wasser (Verlust)	23,97	

Die Krystalle zerfallen durch Kochen mit Wasser in ein weisses Pulver.

*Bismuthit* aus der Brauer-Grube in Chesterfield, S. C., hatte eine ähnliche Zusammensetzung wie das von Rammeisberg analysirte Mineral, nämlich 1. eine blasse, 2. eine dunkle Varietät.

	Unlös. in verdünnter Salpetersäure		Unlös. in starker Salzsäure	
	1.	—	2.	—
$\ddot{Bi}$	25,42	—	28,16	—
$\ddot{Bi}$	64,72	64,24	62,15	61,45
$\dot{Te}$	—	0,05	—	0,06
$\ddot{Al}$	0,74	1,18	0,68	2,09
$\ddot{Fe}$	0,91	6,64	1,30	11,20
$\ddot{Si}$	0,48	17,78	—	13,99
$\ddot{C}$	—	5,08	—	5,12
$\dot{H}$	—	3,94	—	5,41
		98,91		99,32

In der Grafsch. Gaston, N. C., kommt Bismuthit in gelblich weissen Concretionen mit gediegenem Gold vor.

Auf mehre der vorerwähnten Bemerkungen über gewisse Mineralien erwiedert C. U. Shepard (Sillim. Journ. Jul. 1857. XXIV. No. 70. p. 38), dass dieselben nicht haltbar seien. Dahin gehören die Ansichten über die Pseudomorphie des Harrisits wegen seines Gehalts an Silber und seiner Spaltbarkeit, die Zusammensetzung des Plumbosinits und des Hitchcockits.

Was Dr. Genth analysirt habe als Plumbosinit, sei ein durchaus anderes Mineral, als er selbst beschrieben habe. Dasselbe gilt vom Hitchcockit, denn statt dieses Minerals schein Genth einen unreinen Plumbosinit untersucht zu haben. Inzwischen behauptet Genth (Sillim. Journ. XXIV, No. 70, p. 133), dass ihm der fragliche Hitchcockit von Prof. Dana zugesendet sei, als wirklich von Shepard anerkannter Hitchcockit.

---

### XLIII.

## Ueber einige neue Mineralien.

Von

**R. Hermann.**

### 1) *Ueber Auerbachit.*

In der Nähe von Mariupol kommt ein Kieselschiefer vor, in dem kleine Krystalle eines Minerals eingewachsen sind, das bisher theils für Zirkon, theils für Malakon gehalten wurde. Kürzlich hatte Herr Berghauptmann v. Kämmerer die Güte mir eine kleine Menge dieser Krystalle mitzutheilen, und mich dadurch in den Stand zu setzen, ihre wahre Natur auszumitteln. Hiernach sind sie weder Zirkon, noch Malakon, sondern ein neues Mineral, das ich nach dem ausgezeichneten Mineralogen, meinem werthen Freunde und Collegen, Herrn Dr. Auerbach, Auerbachit, genannt habe.

Der Auerbachit findet sich im Gouvernement Jekatherinoslaw, Kreis Mariupol, District Alexandrowsk, acht Werst vom Dorfe Anatolia, beim Hutor Masurenki, eingewachsen in Kieselschiefer.

Er ist stets krystallisirt und zwar in einzelnen, rundum ausgebildeten Krystallen, deren Grösse zwischen der von Senfkörnern und Erbsen schwankt.

Die Krystallform des Auerbachits ist eine tetragonale Pyramide mit Seitenkantenwinkeln, die nach meinen Messungen mit dem Anlege-Goniometer  $86^{\circ} 30'$  betragen.

Herr Dr. Auerbach fand denselben Winkel bei Krystallen seiner Sammlung zu fast  $87^{\circ}$ , in den Endkanten zu  $121^{\circ}$ . — Messungen mit dem Reflexions-Goniometer waren nicht ausführbar, da das Mineral zu schlecht spiegelt. Ausser den Flächen jener Protopyramide, liessen sich nur noch Spuren von Zuschärfungen der Mittelkanten bemerken; aber weder Prismen noch Deuteroypyramiden.

Die Farbe der Krystalle ist bräunlich grau. Glanz gering, von Fettglanz. Härte zwischen Feldspath und Quarz, also 6,5. Spec. Gew. 4,06.

Vor dem Löthrohre schmilzt das Mineral nicht. Das Pulver wird von Borax nur träge gelöst, zu einer farblosen Perle, die bei grösserer Sättigung und beim Flattern leicht trübe wird.

Durch starkes Glühen verliert das Mineral nur 0,95 p. C. an Gewicht.

Wenn man das sehr fein gepulverte Mineral mit Kalihydrat schmilzt, so bleibt eine Masse, die von Salzsäure vollständig gelöst wird. Beim Abdampfen dieser Lösung scheidet sich Kieselsäure aus, deren Menge 42,91 p. C. betrug.

In der von der Kieselsäure getrennten Flüssigkeit brachte Ammoniak einen Niederschlag hervor, der sich wie Zirkonerde, mit einer Beimengung von nur 1,03 p. C. Eisenoxyd verhielt. Von Thonerde, Beryllerde, Titansäure, Yttererde, Ceroxyd und Lanthanoxyd waren in diesem Niederschlage keine Spuren enthalten. Ebenso enthielt die von dem Ammoniakniederschlage abgelaufene Flüssigkeit

keine Spuren von Stoffen, die zur Mischung des Minerals gehört haben könnten.

Als Resultat dieser Analyse erhielt man also als Zusammensetzung des Auerbachits:

		Sauerstoff.	Proportion.
Kieselsäure	42,91	22,29	1,51
Zirkonerde	55,18	14,51	1
Eisenoxydul	0,93	0,20	
Glühverlust	0,95		
	100,00		

Die Formel des Auerbachits wäre also  $Zr_4Si_3$ , während die des Zirkons  $Zr_2Si$ , und die des Malakons  $3Zr_2Si + H$  ist.

Der Auerbachit enthält also gerade halbmal mehr Kieselsäure, als der Zirkon und der Malakon, und unterscheidet sich von letzterem Minerale noch ausserdem dadurch, dass der Auerbachit kein chemisch gebundenes Wasser enthält; denn die 0,95 p. C. Glühverlust können wohl nur als hygroskopisches Wasser betrachtet werden.

Ausser der ganz verschiedenen stöchiometrischen Constitution unterscheidet sich der Auerbachit auch schon durch seine äusseren Eigenschaften wesentlich von Zirkon und Malakon.

Der Seitenkantenwinkel der Pyramide der Krystalle des Auerbachits ist nämlich merklich stumpfer als derselbe Winkel bei den Krystallen des Zirkons und Malakons. Derselbe beträgt nämlich beim Zirkon  $84^{\circ}20'$  und beim Malakon, nach Scheerer  $82^{\circ}$ , während er beim Auerbachit fast  $87^{\circ}$  ist.

Die Härte des Auerbachits ist geringer als die des Zirkons, da er den Quarz nicht ritzt, während dies der Zirkon thut.

Ebenso ist das spec. Gewicht des Auerbachits geringer, als das des Zirkons, nämlich 4,06 gegen 4,4—4,7.

Endlich wird der Auerbachit beim Schmelzen mit Kalihydrat viel leichter zerlegt als der Zirkon.

Alle diese Verschiedenheiten des Auerbachits vom Zirkon erklären sich sehr gut aus seinem viel grösseren Gehalte an Kieselsäure; denn dadurch musste sein spec.



Gewicht und seine Härte verringert und das Mineral leichter durch Kalihydrat zerlegbar werden.

## 2) Ueber *Trichalcit*.

In einer alten Sammlung bemerkte ich auf einem grossen Stücke Fahlerz, das entweder aus Beresowsk oder aus der Turjinski'schen Kupfergrube stammte, ein grünes Mineral, das grosse Aehnlichkeit mit Kupferschaum hatte. Da ein Vorkommen von Kupferschaum am Ural bisher nicht beobachtet wurde, so untersuchte ich dieses Mineral näher. Es ergab sich dabei sogleich, dass das fragliche Mineral kein Kupferschaum sein könne, denn reine Stücke lösen sich in Salzsäure ohne Entwicklung von Kohlensäure auf und Ammoniak brachte in der Lösung einen Niederschlag hervor, der sich in einem Ueberschusse desselben vollständig löste. Das Mineral konnte daher keinen kohlen sauren Kalk enthalten, der doch einen wesentlichen Bestandteil des Kupferschaumes ausmacht. Bei der Analyse ergab es sich ferner, dass dieses Mineral ein Kupferarseniat sei, von einer Zusammensetzung, wie sie bisher noch nicht in der Natur aufgefunden wurde. Da in diesem Minerale auf 1 Atom Arseniksäure 3 Atome Kupferoxyd enthalten sind, so habe ich es *Trichalcit* genannt.

Der *Trichalcit* findet sich auf- und eingewachsen in einem Fahlerze von dunkel kirschrother Farbe. Er bildet im aufgewachsenen Zustande sternförmig gruppirte und daher excentrisch strahlige Aggregate. Auf Klüften kommt er auch in dendritischen Verzweigungen vor. Farbe spangrüner Seidenglanz. Härte zwischen Gyps und Kalkspath. Das specifische Gewicht konnte ich wegen Mangels an geeignetem Materiale nicht mit Sicherheit bestimmen.

Im Kolben erhitzt, dekrepitirt das Mineral mit grosser Heftigkeit, giebt viel Wasser und färbt sich dabei dunkelbraun.

Das entwässerte Mineral schmilzt auf der Kohle in der äusseren Flamme zu einer Perle. In der innern Flamme wird es unter heftiger Reaction und Entwicklung von Arsenikdämpfen zu Kupferkörnern reducirt.

Das Mineral löst sich sehr leicht und schon in der Kälte sowohl in Salzsäure, als auch in Salpetersäure, ohne Gasentwicklung und ohne Rückstand zu einer oliven-grünen Flüssigkeit auf.

Beim Glühen verliert das Mineral 16,41 p. C. Wasser. Das entwässerte Mineral wurde mit Kalihydrat geschmolzen und hinterliess hierbei 44,19 p. C. Kupferoxyd. Die alkalische Lösung wurde mit Salzsäure übersäuert und durch diese Flüssigkeit so lange Schwefelwasserstoff geleitet, als sich noch Schwefelarsenik bildete. In der hiervon abfiltrirten Flüssigkeit brachte schwefelsaure Magnesia und Ammoniak einen geringen Niederschlag von phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia hervor, deren Gehalt an Phosphorsäure 0,67 p. C., vom Gewichte des Minerals, betrug.

Als Resultat dieser Analyse erhielt man:

		Sauerstoff.	Gefund.	Angenommen.
Kupferoxyd	44,19	8,91	3,22	3
Arseniksäure	38,73	13,44	13,81	5
Phosphorsäure	0,67	0,37		
Wasser	16,41	14,58	5,27	5
	100,00.			

Die Zusammensetzung des Trichalcits entspricht der Formel:  $\text{Cu}_2\overset{\cdot\cdot}{\text{As}} + 5\overset{\cdot}{\text{H}}$ .

### 3) Ueber Thermophyllit.

Dieses Mineral wurde durch Hrn. v. Nordenskiöld entdeckt und in einer in schwedischer Sprache geschriebenen Brochüre beschrieben. Eine Analyse des Thermophyllits ist noch nicht vorhanden, sondern bloß angegeben, dass das Mineral aus Kieselsäure, Thonerde, Magnesia, Wasser und zweifelhaften Spuren von Yttererde besteht.

Der Thermophyllit findet sich zu Hopansuo bei Pitkäranta in Finnland. Das Stück, welches ich der Güte des Herrn Frödmann in St. Petersburg verdanke, bestand der Hauptmasse nach aus krystallisirtem Thermophyllit, der theils Körner, theils gebogene und gerundete prismatische Formen bildete. Diese waren eingewachsen in eine amorphe Masse, die Aehnlichkeit mit Steatit hatte und wahrscheinlich aus amorphem Thermophyllit bestand.

Die Körner und Prismen des krystallisirten Thermophyllits waren äusserlich unbestimmt eckig und in der Richtung der Spaltungsflächen stark gestreift und gefurcht. Dabei matt und von lichtbrauner Farbe.

Der Thermophyllit besitzt ausgezeichnete Spaltbarkeit nach einer Fläche, die eine zur Axe der Prismen geneigte Lage hat. Auf dieser Spaltungsfläche ist das Mineral stark glänzend, von Perlmutterglanz, fast silberweiss, mit einem Stiche in's Bräunliche. Härte zwischen Gyps und Kalkspath. Spec. Gewicht 2,56.

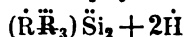
Im Allgemeinen hat der Thermophyllit in seiner äusseren Erscheinung grosse Aehnlichkeit mit Chlorit und würde wohl auch noch lange dafür gehalten worden sein, wenn er nicht die ausgezeichnete Eigenschaft besässe, sich beim Erhitzen vor dem Löthrohre in der Richtung seiner Spaltungsflächen ebenso aufzublättern, wie Pyrophyllit und Vermiculit.

Beim Erhitzen im Kolben erfolgt dieselbe Erscheinung, wobei sich die Wände des Glases mit Wasser beschlagen. Mit Kobaltsolution gebrannt, wird der Thermophyllit nicht blau, wie Pyrophyllit, sondern lichtschrutzig roth.

Bei der Analyse gab der Thermophyllit:

		Sauerstoff	Gefunden.	Angenommen.
Kieselsäure	43,12	22,40	1,32	2,33
Thonerde	4,91	2,29		
Eisenoxyd	1,99	0,59	16,92	1
Talkerde	34,87	13,70		
Natron	1,33	0,34		
Wasser	13,14	11,68	0,69	0,66
	<u>100,00.</u>			

Die Formel des Thermophyllits wäre demnach



und würde derselbe in die Gruppe des Metachlorits gehören.

#### 4) Ueber das Vorkommen von Euklas am Ural.

Herr v. Kokscharoff hat kürzlich die interessante Entdeckung gemacht, dass der so seltene Euklas am Ural vorkomme. Er erkannte dieses Mineral in einigen Krystallen, die sich in einer Goldseife des Kaufmanns Bakakin, auf dem Grunde der ural'schen Kosaken, im Gouvernement

von Orenburg, gefunden hatten. Es ist dies dieselbe Goldseife (*Kammeno-Pawlovsckaja*), in der sich auch die merkwürdigen gelben und rosenrothen Topas-Krystalle finden, die in ihrer Farbe und Form ( $\infty P \cdot \frac{1}{2}P$ ), den brasilianischen Topasen so täuschend ähnlich sind, dass sie von ihnen nicht unterschieden werden können. Ueberhaupt sind die das Gold in dieser Gegend begleitenden Mineralien auffallend ähnlich den in Brasilien mit dem Golde zusammen vorkommenden. Nach Hrn. v. Barbot finden sich nämlich in den Goldseifen am Flusse Kamenka und anderen Nebenflüssen des Ui, auf dem Grunde des Kosaken-Regiments Nr. 6, im Gouvernement von Orenburg, Krystalle von Rubin und weissem Korund, sowie Gerölle von Smaragd, Chrysoberyll, Chrysolith und Cyanit. Hierzu kommen noch gelber und rosenrother Topas, sowie Euklas.

## XLIV.

### Bemerkungen über Phosphorochalcit und Ehlit.

Von  
R. Hermann.

Im Gornüi Journal, 1857 No. 10, findet sich ein sehr beachtenswerther Aufsatz von Hrn. v. Nodenskiöld jun., über die Zusammensetzung der zu Nishne-Tagilsk vorkommenden Kupfer-Phosphate. Herr v. Nordenskiöld sagt:

„Die Analysen der in der Natur vorkommenden Kupfer-Phosphate oder Pseudomalachite haben bis jetzt noch zu keinen zuverlässigen Resultaten geführt. Obgleich man verschiedene Species unterscheidet, nämlich: Ehlit, Phosphorochalcit, Tagilit, Dihydril u. s. w., so sind doch die chemischen Formeln, sogar der häufiger vorkommenden Erze, noch nicht definitiv festgestellt. Kühn und Rhodius geben dem Phosphorochalcit die Formel  $\dot{C}u_6\ddot{P} + 3\dot{H}$ ; Arfvedson und Hermann dagegen  $\dot{C}u_5\ddot{P} + 2\dot{H}$ . Her-

mann giebt dem Ehlite die Formel  $\text{Cu}_5\ddot{\text{P}} + 3\text{H}$ , Kühn dagegen  $\text{Cu}_4\ddot{\text{P}} + 2\text{H}$  u. s. w. Es schien daher nothwendig, diese Mineralien von Neuem zu untersuchen.“

Nirgends finden sich die Kupfer-Phosphate in so grosser Menge und in so verschiedener äusserer Ausbildung, als zu Tagilsk, wo sie eines der wichtigsten und am häufigsten vorkommenden Kupfererze bilden. Hier finden sich die verschiedenen Arten von Pseudomalachit in den verschiedensten Formen, gehen aber so häufig in einander über, dass es sehr schwer sein dürfte, sie nach äusseren Charakteren von einander zu unterscheiden. Zu ihrer sichereren Bestimmung unternahm ich eine neue chemische Untersuchung von möglichst reinen Proben, die ich während eines halbjährigen Aufenthalts in Tagilsk gesammelt hatte. Dabei erhielt ich aber ein ganz unerwartetes Resultat, nämlich: das alle Proben von Kupfer-Phosphaten, die ich in Tagilsk gesammelt hatte, nur aus zwei verschiedenen Species bestanden: aus Ehlit und aus Libethenit, und dass die bisher beobachteten Verschiedenheiten zwischen Ehlit und Phosphorochalcit bloß in den mehr oder weniger ausgebildeten krystallinischem Zustande dieser Mineralien bestehen.

Ein feinstrahliger Ehlit, mit sammtartiger Oberfläche und einem spec. Gewicht von 4,131, bestand aus:

		Nach Abzug des Malachits bleiben:	Sauerstoff.	Proport.
Phosphorsäure	23,03	23,03	12,90	0,98
Kupferoxyd	68,13	65,22	13,15	1,00
Wasser	7,83	7,50	6,66	0,50
Kohlensäure	0,81			
Eisenoxyd	0,18			
Kieselsäure	0,11			
	<hr/> 100,09			

Ein sehr dichter Ehlit mit glatter Oberfläche und einem spec. Gewicht von 4,07 gab:

		Nach Abzug des Malachits bleiben:	Sauerstoff.	Proport.
Phosphorsäure	23,15	23,15	12,97	0,990
Kupferoxyd	68,23	64,63	13,03	1,000
Wasser	7,25	6,84	6,08	0,466
Kohlensäure	1,00			
Eisenoxyd	0,23			
	<hr/> 99,86			

Ein ganz dichter fast amorpher Ehlit mit glatter Oberfläche bestand aus:

		Nach Abzug des Malachits bleiben:	Sauerstoff.	Proport.
Phosphorsäure	22,72	22,72	12,73	0,980
Kupferoxyd	68,71	64,46	13,00	1,000
Wasser	7,30	6,82	6,06	0,466
Kohlensäure	1,18			
Kieselerde	0,33			
	<u>100,24</u>			

Ein dunkelgrüner Phosphorochalcit, aus einer dicken krystallinischen Rinde mit drusiger Oberfläche bestehend, mit einem spec. Gewicht von 4,24 gab:

		Nach Abzug des Malachits bleiben:	Sauerstoff.	Proport.
Phosphorsäure	22,39	22,39	12,52	0,96
Kupferoxyd	68,72	64,72	13,05	1,00
Wasser	7,04	6,59	5,85	0,447
Kohlensäure	1,11			
Eisenoxyd	0,33			
	<u>99,59</u>			

Endlich wurde auch zur Vergleichung mit den Tagilsker-Erzen ein Ehlit von Ehl bei Rheinbreitenbach untersucht. Derselbe bildet eine grobstrahlige, grasgrüne in Quarz eingewachsene Masse. Spec. Gewicht 4,198. Er bestand aus:

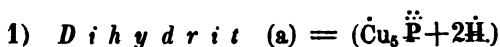
		Sauerstoff.	Proport.
Phosphorsäure	22,51	12,61	0,94
Kupferoxyd	66,55	13,42	1,00
Wasser	9,03	8,02	0,59
Kohlensäure	Spur		
Eisenoxyd	2,11		
	<u>100,00</u>		

Nach Hrn. v. Nordenskiöld's Beobachtungen kommt auch der Tagilit sehr häufig zu Tagilsk vor; doch waren die von ihm gesammelten Exemplare nicht rein genug, um analysirt werden zu können.

Aus vorstehenden Untersuchungen folgert Hr. v. Nordenskiöld, dass Ehlit und Phosphorochalcit identisch seien und die bisher beobachteten Verschiedenheiten beider Mineralien, bloß in ihrem mehr oder weniger ausgebildeten krystallinischem Zustande beständen. Er vereinigt daher nicht nur die genannten beiden Mineralien, sondern auch den Dihydrat, unter dem Namen Ehlit und giebt allen die gemeinschaftliche Formel:  $\text{Cu}_5\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{P}}} + 2\text{H}$ .

Mit diesen Ansichten kann ich mich durchaus nicht einverstanden erklären. Sie stehen im klarsten Widerspruche mit allen bisherigen Untersuchungen, selbst mit Hr. v. Nordenskiöld's eigenen, sehr genauen Analysen, und würden nur zu neuer Verwirrung führen. Auch muss ich bemerken, dass ich nirgends gesagt habe, wie Hr. v. Nordenskiöld anführt, dass der Phosphorochalcit nach der Formel  $\dot{\text{C}}\text{u}_5\ddot{\text{P}} + 2\ddot{\text{H}}$  zusammengesetzt sei. Nach meiner Ansicht, mit der auch Hr. v. Nordenskiöld's neue Analysen vollkommen übereinstimmen, besteht der Phosphorochalcit aus zwei heteromeren Molekülen, nämlich aus  $\dot{\text{C}}\text{u}_5\ddot{\text{P}} + 2\ddot{\text{H}}$  und  $\dot{\text{C}}\text{u}_5\ddot{\text{P}} + 3\ddot{\text{H}}$ , die in den verschiedensten Verhältnissen zusammenkrystallisiren können. Der Wassergehalt des Phosphorochalcits wird dadurch sehr schwankend. In allen Fällen muss jedoch die Mischung dieses Minerals der Formel:  $\dot{\text{C}}\text{u}_5\ddot{\text{P}} + 2\ddot{\text{H}} + n\dot{\text{C}}\text{u}_5\ddot{\text{P}} + 3\ddot{\text{H}}$  entsprechen. Das eine Molekül der Mischung des Phosphorochalcits ist Dihydrat =  $\dot{\text{C}}\text{u}_5\ddot{\text{P}} + 2\ddot{\text{H}}$ ; das andere dagegen ist Ehlit =  $\dot{\text{C}}\text{u}_5\ddot{\text{P}} + 3\ddot{\text{H}}$ . Beide Moleküle kommen auch isolirt in der Natur vor, und habe ich zwei zu Tagilsk gefunden. Hr. v. Nordenskiöld ist weniger glücklich gewesen; denn er hat, ausser Tagilit und Libethenit nur Phosphorochalcit zu Tagilsk beobachtet. Dagegen war das von ihm untersuchte Kupferphosphat von Ehl echter Ehlit mit der Formel:  $\dot{\text{C}}\text{u}_5\ddot{\text{P}} + 3\ddot{\text{H}}$ .

Die bisher gefundenen Sauerstoffproportionen von Dihydrat, Phosphorochalcit und Ehlit sind folgende:



a. *Krystallisirter Dihydrat.*

In kleinen smaragdgrünen Krystallen von bekannten Dimensionen. H 5. G 4,4.

	Berechn.	Gefund.	
	$\dot{\text{C}}\text{u}$	$\ddot{\text{P}}$	$\ddot{\text{H}}$
Dihydrat (a)	1	1,01	0,37
"	"	1,03	0,41

Dihydrat, Rheinbreitenbach, Arfvedson.  
Dihydrat, Tagilsk, Hermann.

b. *Amorpher Dihydrat (Prasin.)*

Berechn. Gefund.

$$\dot{\text{Cu}} \ddot{\text{P}} \ddot{\text{H}} \quad \dot{\text{Cu}} \ddot{\text{P}} \ddot{\text{H}}$$

Prasin (a) 1 1 0,40 1 0,96 0,39 Prasin, Libethen, Kühn.

2) *Phosphorochalcit* (a) =  $\dot{\text{Cu}}_5 \ddot{\text{P}} + 2\ddot{\text{H}}$ ; (b) =  $\dot{\text{Cu}}_5 \ddot{\text{P}} + 3\ddot{\text{H}}$ .

In fasrigen Massen mit drusiger Oberfläche. Auf dem frischen Bruche spangrün, an der Luft schwarzgrün anlaufend. Auch amorph, mit glatter Oberfläche. (Pseudomalachit, Kupferdiaspor) H 5. G. 4,0—4,24.

Berechn.

Gefund.

$$\dot{\text{Cu}} \ddot{\text{P}} \ddot{\text{H}} \quad \dot{\text{Cu}} \ddot{\text{P}} \ddot{\text{H}}$$
 $\frac{1}{3}$  Phosphorochalcit (3a + b) 1 1 0,45 1 0,96 0,447  
Phosphorochalcit, Tagilsk, Nordenskiöld.

 $\frac{1}{3}$  Phosphorochalcit (3a + b) 1 1 0,45 1 0,98 0,447  
Phosphorochalcit, Tagilsk, Nordenskiöld.

 $\frac{1}{3}$  Phosphorochalcit (3a + b) 1 1 0,45 1 0,99 0,446  
Phosphorochalcit, Tagilsk, Nordenskiöld.

 $\frac{1}{2}$  Phosphorochalcit (2a + b) 1 1 0,466 1 0,96 0,47  
Phosphorochalcit, Tagilsk, Hermann.

 $\frac{1}{1}$  Phosphorochalcit (a + b) 1 1 0,50 1 0,98 0,50  
Phosphorochalcit, Tagilsk, Nordenskiöld.

 $\frac{2}{1}$  Phosphorochalcit (a + 2b) 1 1 0,53 1 1,01 0,54  
Phosphorochalcit, Rheinbreitenbach, Hermann.

 $\frac{6}{1}$  Phosphorochalcit (a + 6b) 1 1 0,57 1 0,97 0,57  
Phosphorochalcit, Tagilsk, Hermann.

 $\frac{6}{1}$  Phosphorochalcit (a + 6b) 1 1 0,57 1 1,00 0,57  
Phosphorochalcit, Libethen, Kühn.
3) *Ehlit* (b) =  $\dot{\text{Cu}}_5 \ddot{\text{P}} + 3\ddot{\text{H}}$ .

In breitstrahligen Aggregaten; auch amorph. Grasgrün, an der Luft nicht anlaufend.

Berechn.

Gefund.

$$\dot{\text{Cu}} \ddot{\text{P}} \ddot{\text{H}} \quad \dot{\text{Cu}} \ddot{\text{P}} \ddot{\text{H}}$$
 $\text{Ehlit (6)}$  1 1 0,60 1 0,94 0,59 Ehlit, Ehl, v. Nordenskiöld.

 $\text{Ehlit (6)}$  1 1 0,60 1 0,04 0,60 Ehlit, Ehl, v. Bergemann.

 $\text{Ehlit (6)}$  1 1 0,60 1 0,98 0,65 Ehlit, Tagilsk, Hermann.



Die von Kühn und Rhodius für den Phosphorochalcit gefundene Proportion:  $\text{Cu}_6\overset{\ddot{\text{P}}}{\text{P}} + 3\text{H}$  scheint nicht zu existiren. Diese Abweichung wurde wahrscheinlich durch beigemengten Malachit bewirkt. Sollte sich aber die Existenz eines so zusammengesetzten Minerals wirklich bestätigen, so müsste es aus der Phosphorochalcitgruppe ausgeschieden werden und als eine eigenthümliche, wahrscheinlich mit dem Klinoklas isomorphe Verbindung betrachtet werden.

Endlich war auch das von Rhodius untersuchte Mineral von Rheinbreitenbach mit der Formel  $\text{Cu}_4\overset{\ddot{\text{P}}}{\text{P}} + 2\text{H}$  kein echter Ehlit, sondern blättrigstrahliger Libethenit.

---

## XLV.

### Ueber Neftedegil, Baikerit und Asphalt.

Von

**R. Hermann.**

#### 1) Ueber Neftedegil.

Kürzlich wurde mir von der Kaiserlichen naturforschenden Gesellschaft zu Moskau eine Probe Neftedegil von der Insel Tschelekän zugestellt, um diese Substanz näher zu untersuchen, und ihre bisher noch problematische chemische Natur auszumitteln.

Der Neftedegil wurde bereits von Herrn Staatsrath Eichwald in seiner Reise nach dem Caspischen Meere erwähnt und später von Herrn Akademiker von Bär in seinen Caspischen Studien in Bezug auf Vorkommen und Bildung ausführlich beschrieben.

Herr von Bär sagt über diesen Gegenstand im Bulletin der Kaiserlichen Akademie der Wissenschaften zu St. Petersburg, Tome XV, No 12 u. 13, folgendes:

„Wir besuchten auch die Naphtha-Insel, Tschelekän bei den tatarischen Völkern genannt. Ein Produkt aus

der Naphtha, welches die Turkmenen Nefstedegil nennen, sollte angekauft und dessen Anwendung für praktische Zwecke versucht werden. Der Nefstedegil wurde bisher nur in die Länder der Ostküste des Caspischen Meeres, besonders nach Buchara verführt; in Russland hatte er keine Anwendung gefunden. Neuerdings wurde aber diese Substanz zum Ueberziehen von Boten und anderen Gegenständen, welche dem Wasser ausgesetzt sind, sehr empfohlen. Der Turkmene Keder-Chan ist jetzt der einzige Besitzer von Naphtha-Brunnen, aus denen der Nefstedegil gewonnen wird. Er behauptet 100,000 Pud jährlich liefern zu können und mehr noch, wenn es verlangt wird. Die Stücke, die ich sah, bestanden theils aus grossen Blöcken von  $\frac{3}{4}$  bis 1 Arschin Länge und derselben Breite und Höhe, theils aus kleineren unregelmässigen Stücken. An der Oberfläche der ersteren war eine Kruste von Sand oder Erde bemerkbar, die von der Art der Zubereitung herrührt. Nach der Entfernung der äusseren unreinen Schicht war die Masse sonst ganz gleichförmig in sich, schwarz, brüchig in grossen Massen, zwar weniger als Wachs, aber von derselben Bruchform. Bei geringer Erwärmung und mässigem Drucke gab die Masse nach und wurde bei fortgesetzter Erwärmung durch die Hand sehr formbar. Sie schien durchaus die Eigenschaften eines mit geringen Quantitäten von Fett oder Oel gemischten Wachses zu haben. Ich konnte nicht umhin sie für identisch mit einer Substanz zu erklären, die man bei Baku aus der Erde gräbt und dort Kir nennt. Der Name Kir wird aber von den Tataren zweierlei Substanzen gegeben. Kir nennt man nämlich ein künstliches Gemisch dieser Naphtha mit erdigen Theilen, womit man sehr allgemein die flachen Dächer deckt, um die Häuser vor dem Eindringen des Regens zu schützen. Die erdige Beimengung vermehrt nicht nur die Masse, sondern giebt ihr auch mehr Härte und Widerstandskraft. Der natürliche Kir dagegen wird in der Provinz Baku an verschiedenen Stellen aus der Erde gegraben. Ich habe Kir-Gruben ein paar Werst südlich von Baku in einem Thale, nicht weit vom Meeresufer, gesehen. Er bildete hier eine Schicht von

mehreren Fussen Dicke, bedeckt mit einigen Fuss Steppboden, aber so viel ich sehen konnte, von keiner Gesteinschicht. Ausser einer Beimischung von Erde, die er besonders oben und unten hatte, besteht er wesentlich aus einer schwarzen, ziemlich festen, wachsähnlichen Substanz. Es scheint mir diese Masse wesentlich dieselbe, die bei den Naphthaquellen als Residuum der Naphtha zurückbleibt. Ausser den Naphthabrunnen, welche benutzt werden, giebt es nämlich in dieser Provinz hunderte, vielleicht tausende von Quellen, die nicht benutzt werden. Ganz abgesehen von dem dünnen Naphtha-Ueberzuge, der sich auf vielen Salsen und Schlamm-Auswürfen zeigt, giebt es andere, welche einen etwas reichlicheren Naphthaerguss geben, der aber den Naphthapächtern nicht lohnt, weil die Naphtha entweder mit Thon zugleich ausgeworfen wird oder nur dann und wann in kleinen Mengen hervortritt oder sehr dick ist. Es kommt nur auf die Bodenverhältnisse und auf die Stoffe an, die mit der Naphtha zugleich zu Tage kommen, ob sie, einer Bodenrinne folgend, in Form eines kleinen Flüsschens oder vielmehr als Ueberzug eines kleinen Flüsschens von ausgeworfenem Wasser weiter schwimmt, oder ob sie um die Ausflussöffnung herum an der Oberfläche eines flachen Thonkegels erhärtet. In letzterem Falle wird sie steinhart, so dass man auf einem solchen Hügelchen wie auf einem Gletscher herum gehen kann, ohne dass die Füsse einen Eindruck hinterliessen. Aber auch die weiter fliessende Naphtha erhärtet zuletzt zu einer festen Masse oder richtiger, es bleibt nach Verflüchtigung des Steinöls eine feste Masse zurück, welche ursprünglich im Steinöle aufgelöst war, und die rohe Naphtha bildete. Ich habe am Abhange eines Berges, der im Jahre 1852 eine grosse Schlammeruption mit Feuer hatte, ein kleines Flüsschen gesehen, das wie ein Lavastrom sich dahin zog und mit dicker, noch nicht ganz erhärteter Naphtha ausgefüllt war. Es scheint mir also, dass dieser Rückstand nichts anderes ist, als die Substanz, welche unter dem Namen von Kir gegraben wird und dass die grossen Kirgruben, welche man durch Schürfe ausbeutet, vorweltliche Naphtha-Ansammlungen sind. Jetzt

werden in der Provinz Baku jährlich 250,000 Pud Naphtha gewonnen. Allerdings ist bei weitem die grösste Quantität dieser Naphtha völlig flüssig. Viel weniger, 4000 Pud ungefähr, wird von einer dicken Naphtha gewonnen, welche mehr schmierig als flüssig ist. Dennoch wird man zugeben, dass zu einer Zeit, in welcher diese Gabe aus dem Innern der Erde gar nicht gesammelt wurde, bedeutende Lager der nicht flüchtigen Bestandtheile der Naphtha sich bilden mussten. Es ist auch sehr möglich, dass ehemals viel mehr dicke Naphtha hervorfloss als jetzt. Auf diese Vermuthung leitet die Insel Tschelekän, wo die Naphtha im Allgemeinen dicker ist, als in der Provinz Baku. Weisse Naphtha kennt man in Tschelekän gar nicht und die schwarze Naphtha ist dicker, weniger flüssig als die zu Baku, daher auch niedriger im Preise, ja zum Theil so dick, wie in den Keder-Chan'schen Brunnen, dass man dadurch auf den Gedanken gekommen ist, das Steinöl zu verflüchtigen und die feste Beimengung, das Nefstedegil, besonders zu gewinnen. Ist nun der Sublimationsprocess, welcher die Naphtha producirt, ursprünglich ein anderer auf der Insel Tschelekän als auf der Apscheran'schen Halbinsel? Bezweifeln kann ich aber nicht, dass der Nefstedegil vom Tschelekän mit dem Kir Baku's identisch sei.

Die Bereitung des Nefstedegils wurde mir, wie folgt, beschrieben: Die dicke, schmierige Naphtha bringt man in besonders dazu in Lehm gegrabene Gruben, oder, wenn die Reinigung noch vollständiger erreicht werden soll, in Kessel und zündet sie an. Das Steinöl verbrennt und der Kir oder Nefstedegil wird durch die Hitze völlig flüssig, wobei die beigemischten Erdtheile zu Boden fallen. Man lässt dann das Residuum erkalten und kann dann den unreinen Bodensatz abtrennen oder man giesst den noch flüssigen Nefstedegil von dem Bodensatz ab, um ihn dann abkühlen zu lassen. Dass das Steinöl verbrennt, ist nicht meine Erklärung, sondern es sind die Worte Keder-Chans, der ganz gut russisch spricht.

Der geologische Bau der Insel Tschelekän wird sehr deutlich, wenn man die südliche Landspitze, welche die ehemals selbstständige Insel Derwitsch bildete, herum

nach der Westküste segelt. Man sieht hier die Höhe der Insel jäh abgerissen und der Abriss zeigt ungemein deutliche Schichten, die im Osten in schwächerem Winkel östlich, im Westen in stärkerem Winkel nach Westen einschliessen, in der Mitte mit schwachen Undulationen erhoben sind. Diese Schichten bestehen aus Thon, der so wenig Festigkeit hat, dass er wohl mehr auf den Namen Schieferthon als Thonschiefer Anspruch machen dürfte. Er ist so brüchig, dass er, so weit er trocken liegt, nicht nur beim geringsten Drucke bricht, sondern sehr leicht ganz zerfällt. So sanken wir auf einem Fussstege, den wir auf einem Absatze hinaufstiegen und der doch sicher nicht oft betreten wird, da er keineswegs zu dem gewöhnlichen Landungsplatze führt, bis über das Knie in einen losen Thonstaub. Sucht man, um die Ermüdung zu vermeiden, benachbarte Bruchstücke der Schichten zu erreichen, so bricht ein Theil derselben unter dem Fusse gleich so vielfach, dass man die Bildung jenes Staubes vor Augen hat. Diese Schichten sind häufig von dünnen Gängen von Neftedegil durchzogen. Aehnliche Gänge müssen aber, wenn auch seltener, in viel grösserer Mächtigkeit vorkommen, denn man findet am Meeresstrande grosse Blöcke, die vorherrschend aus Neftedegil bestehen. Oben auf dieser Höhe findet man eine Menge Naphthabrunnen und zwar meistens auf dem Gipfel kleiner Kegel. Der Sand liegt hier nur ganz oberflächlich, in einer dünnen Schicht aufgeweht. Die ausgetrocknete und eingeschrumpfte Naphtha bildet häufig um die Brunnen herum ein hartes Pflaster, aus flachen Stücken bestehend. In anderen niedrigeren Gegenden ist der Sand mächtiger, doch scheint er überall nur ein späteres Geschenk des Meeres, das ihn auswarf und seine Vertheilung den Winden überliess, so wie es seinerseits den Sand früher durch die Winde aus der östlichen Sandwüste erhielt. Nicht ganz gleichgültig ist mir diese Bemerkung, denn sie soll den Nachweis begründen, dass die Insel Tschelekän aus einem von unten gehobenen Thonlager besteht und im Wesentlichen den gehobenen Inseln der Westküste des Caspischen Meeres gleichkommt, über die ich bei einer anderen Gelegenheit zu sprechen

haben werde, da ich viele derselben besucht habe. Auch auf Tschelekän giebt es Salsen, obgleich die Thonkegel sich mehr an den Naphthagängen gebildet zu haben scheinen. Auch hier giebt es getrocknete Sandsteinschichten, von denen ich jedoch nur dünne Bruchstücke und nicht zahlreich sah, und mächtige Bruchstücke muschelreichen Kalks, die wohl nicht weit her nach Tschelekän getragen, sondern wahrscheinlicher von Tschelekän weit herum geworfen sind. Ich sah zwar von diesen Kalkstein-Clötzen auf Tschelekän sehr wenig, aber Herr Eichwald beschreibt sie ausführlich. Der fossile Inhalt einiger scheint nach der Beschreibung so, dass ich darin den Inhalt der festen Concretionen zu erkennen glaube, die man oben an der Wolga bei Kamyschin ausgewaschen findet. Sollte diese Uebereinstimmung sich bestätigen, so wäre hier noch eine ältere Schicht durchbrochen, als sich auf den andern Inseln mir kundgegeben hat.“

So weit Herr v. Bär. Der mir zur Untersuchung übergebene Nefstedegil bestand aus Stücken von chocolatbrauner Farbe und starkem Geruche nach Steinöl. Undurchsichtig. Spec. Gewicht 0,956. Härte des Wachses. Unter 10° war die Masse spröde und zersprang beim Zerschlagen in splittrige Bruchstücke, mit matten, unebenen, feinkörnigen Bruchflächen. Bei 15° ist die Masse schon so weich, dass sie Eindrücke annimmt. Zwischen den Fingern geknetet, wurde sie so bildsam wie Wachs, war aber etwas klebriger. Bei 81° schmolz der Nefstedegil zu einer öligen Flüssigkeit, die bei langsamen Erkalten, zwar nicht immer, aber in einigen Fällen, krystallinisch wurde und eine parallelfasrige Struktur annahm. Bei rascherem Erkalten erstarrte der Nefstedegil zu einer auf der Oberfläche ebenen Masse mit feinkörnigem Bruche. Bei starker Erhitzung kommt der Nefstedegil zum Kochen und verflüchtigt sich fast vollständig, unter Zurücklassung von nur wenig Kohle und Bildung von Destillationsprodukten von eigenthümlicher chemischer Natur.

An einer Flamme erhitzt, entzündet sich der Nefstedegil nicht. Dagegen brennt er, mit einem Dochte versehen, mit klarer Flamme und ohne Rauch.

Von kochendem absoluten Alkohol wird der Nefstedegil nur wenig angegriffen. Der grösste Theil bleibt ungelöst. Beim Erkalten des Alkohols scheidet sich eine wachsähnliche Substanz in durchscheinenden Flocken ab. Nach dem Verdunsten des Alkohols, aus dem sich die wachsähnliche Substanz abgeschieden hatte, bleibt eine geringe Menge braunes Harz.

100 Theile Nefstedegil gaben auf diese Weise:

In Alkohol unlösliche wachsähnliche Substanz	66,28	Theile
In Alkohol lösliche wachsähnliche Substanz	17,77	„
Harz	13,33	„
Erdige Beimengungen	2,62	„
	100,00	

In kochendem Aether erweicht der Nefstedegil nach und nach, bleibt aber grössten Theils ungelöst.

Steinöl und Terpentinöl lösen den Nefstedegil leicht und, bis auf die erdigen Beimengungen, vollständig auf. Beim Verdunsten dieser Lösungen bleiben anfänglich gelatinöse Rückstände, die aber nach und nach zu Nefstedegil mit ganz unveränderten Eigenschaften erhärten.

Mit fetten Oelen schmilzt der Nefstedegil in jedem Verhältnisse zusammen. Nach dem Erkalten haben die Verbindungen die Consistenz der in gleichen Proportionen zusammengesetzten Wachssalben.

Mit concentrirter Schwefelsäure schmilzt der Nefstedegil zusammen, wird aber dabei unter Bildung von schwefliger Säure und Abscheidung von Kohle zersetzt.

Chlor zeigt nur geringe Einwirkung auf Nefstedegil. Lässt man Chlorgas auf fein vertheilten Nefstedegil einwirken, so wird seine chocolat-braune Farbe etwas lichter und zwar leder-braun. Beim Liegen an der Luft wird er aber nach und nach wieder dunkelbraun wie zuvor.

Erhitzt man Nefstedegil in einer Retorte bis zum Sieden, so destillirt anfänglich eine ölige Substanz über, die aber immer dickflüssiger wird und zuletzt schon im Halse der Retorte zu einer Masse von der Consistenz der Butter erstarrt. In der Retorte bleibt, neben den erdigen Beimengungen nur wenig Kohle zurück. Auch wird bei der Destillation nur wenig Gas gebildet.

100 Theile Neftedegil gaben bei dieser Operation:

Fettiges Destillat	87,79	Theile
Gas	4,58	„
Kohle	5,01	„
Erdige Beimengungen	2,62	„
	100,00	

Das fettige Destillat war etwas weicher wie Butter, hatte einen unangenehmen brenzlichen Geruch und eine graue Farbe. Es war ein Gemenge von Brandölen mit einer eigenthümlichen Substanz, die grosse Aehnlichkeit mit Paraffin hatte, sich aber doch vom ihm unterschied. Diese Substanz kam in ihren Eigenschaften ganz mit der überein, die Malaguti bei der Destillation von Ozokerit erhielt und Ozokeritwachs nannte, und die nach der Formel  $\text{C}_H$  zusammengesetzt war. Da aber diese Substanz kein Wachs ist, so habe ich sie *Keron* genannt.

Man kann das Keron auf verschiedene Weise von beigemengten Brandölen scheiden, nämlich:

1) Auf mechanischem Wege. Das Keron bildet nämlich mit den Brandölen keine chemische Verbindung; denn wenn man diese Substanzen zusammenschmilzt, so löst sich zwar das Keron in der Wärme in den Brandölen auf, scheidet sich aber bei der Abkühlung im krystallinischen Zustande wieder ab und kann nun durch mechanische Mittel, nämlich durch Fliesspapier, welches die Oele einsaugt, oder durch Ausgiessen von den Oelen getrennt werden.

2) Durch Schütteln mit kaltem Aether. Das Keron ist in kaltem Aether unlöslich, während die Brandöle davon gelöst werden. Nach dem Verdunsten des Aethers bleiben die Brandöle zurück und können nun durch fractionirte Destillationen in ein sehr flüchtiges Oel und in ein weniger flüchtiges Oel geschieden werden.

3) Durch wiederholtes Auskochen mit 10 Theilen Alkohol von 80 p. C. und Abkühlen des Gemenges. Das Keron ist in kochendem Alkohol von 80 p. C. nur sehr wenig löslich und scheidet sich beim Abkühlen vollständig ab. Die Brandöle dagegen bleiben im Alkohol gelöst. Destillirt man diese alkoholische Lösung der Brandöle, so verflüchtigt sich das flüchtigere Oel mit den Dämpfen des Weingeistes. In der Retorte bleibt ein dickes braunes



Oel, welches bei 10° noch flüssig bleibt, sich nicht verseifen lässt und keine Fettsäuren enthält.

Auf diese Weise zerfielen 100 Theile des fettigen Destillats des Neftedegils in:

Keron	37,0
Brandöle	63,0
	<hr/>
	100,0.

Das Keron ist eine Substanz, die in ihrem äusseren Ansehen in der Mitte steht zwischen Wachs und Paraffin. Im rohen Zustande hat es, aus Neftedegil dargestellt, eine gelbe Farbe, kann aber durch wiederholte Destillation weiss erhalten werden.

Das Keron hat ein spec. Gew. von 0,893. Es schmilzt bei 67° zu einem klaren Oele, das beim Erkalten zu einer stark durchschneidenden, krystallinischen Masse erstarrt. Diese fühlt sich etwas fettig an und lässt sich zwischen den Fingern nicht kneten, sondern zerbröckelt wie Stearinsäure.

Das Keron ist ganz geruch- und geschmacklos. An einer Flamme erhitzt, entzündet sich das Keron nicht, brennt aber, mit einem Dochte versehen, mit klarer Flamme ohne allen Rauch.

Das Keron ist ein ganz indifferenten Stoff. Es röthet Lakmuspapier nicht im Geringsten und kann mit Alkalien nicht verseift werden. In kochendem absoluten Alkohol ist das Keron schwer löslich. 100 Theile kochender Alkohol lösen nur 1,104 Theile Keron auf. Beim Abkühlen dieser Lösung scheidet sich das Keron, als eine seidenglänzende krystallinische Masse ab, die so voluminös ist, dass Lösungen, die nur 1 p. C. Keron enthalten, zu einer breiigen Masse erstarren.

Nach dem Trocknen an der Luft, bildet das aus Alkohol krystallisirte Keron eine schwammige Masse von weisser Farbe und geringem Seidenglanze.

Gegen Aether verhält sich das Keron, wie gegen Alkohol.

In fetten und flüchtigen Oelen ist das Keron leicht und in jedem Verhältnisse löslich.

Erhitzt man Keron in einer Retorte mit 3 Theilen concentrirter Schwefelsäure, so wird es vollständig zersetzt, unter Entwicklung von schwefliger Säure und unter Abscheidung von Kohle. Hierbei destillirt keine Spur Paraffin über.

Durch dieses Verhalten kann das Keron leicht vom Paraffin unterschieden werden, da unter diesen Umständen das Paraffin nur wenig zersetzt werden und fast vollständig überdestilliren soll.

Aus vorstehenden Untersuchungen ergibt sich, dass der Nefstedegil identisch ist mit Ozokerit. Die Abweichungen, die beide Substanzen in Betreff der Farbe und der Bruchform zeigen, rühren offenbar von den erdigen Beimengungen und der geringen Menge von Steinöl her, die im Nefstedegil enthalten sind. Dagegen sind spec. Gew., Schmelzpunkt, Verhalten gegen Lösungsmittel und Destillationsprodukte beider Substanzen ganz gleich.

Wir hätten jetzt noch die wichtige Frage zu beantworten: „Wozu kann der Nefstedegil gebraucht werden?“

Die Beantwortung dieser Frage hängt natürlich von dem Preise ab, zu dem der Nefstedegil in den Handel kommen wird. Da aber der Nefstedegil theils in mächtigen Ablagerungen vorkommt, theils noch jetzt in solcher Menge in Steinöl gelöst aus der Erde quillt, dass Keder-Chan allein aus seinen Quellen über 100,000 Pud jährlich liefern könnte, so kann der Preis an Ort und Stelle des Vorkommens unmöglich hoch gehalten werden. Nehmen wir diesen Preis zu 50 Cop. pr. Pud an und rechnen wir für Transport bis Moskau 60 Cop. und für Spesen 40 Cop., so würde sich der Preis des Nefstedegils in Moskau zu 1 R. 50 Cop. stellen. Bei einem so niedrigen Preise würde der Nefstedegil vielseitige Anwendung finden können. Derselbe könnte nämlich das theuere Wachs, das im rohen Zustande 10 R., gebleicht sogar 20 R. pr. Pud in Moskau kostet, in allen den Fällen ersetzen, wo die braune Farbe und der Steinölgeruch nicht stören. Namentlich wäre der Nefstedegil als billiges Leuchtmaterial zu brauchen. In Chiva und Buchara werden daraus Kerzen bereitet, die billiger zu stehen kommen als Talglichter. Der Nefstedegil

liesse sich ferner, theils für sich, theils mit einer kleinen Menge Asphalt zusammengeschmolzen, anwenden, um als Anstrich zu dienen für die in Russland so allgemein gebräuchlichen Dächer aus Eisenblech. Ein solcher Anstrich würde eben so dauerhaft sein und viel billiger zu stehen kommen, als der bisher allein übliche Anstrich aus Leinölfirnis.

Nefstedegil liesse sich endlich brauchen als Ersatz des Wachses bei der Fabrikation von Wachstuch, zu vielen Pflastern, Salben und Schmieren, zum Kalfatern der Schiffe, als Aetzgrund beim Kupferstechen und Glasätzen, zum Modelliren, zu architektonischen Zwecken, als Schutz der Gebäude gegen Feuchtigkeit, als Fensterkitt, zur Fabrikation von Leuchtgas u. s. w.

## 2) Ueber Baikerit.

Kürzlich schickte mir Herr Wassily Nikititsch Rukowischnikoff eine Substanz zu näherer Untersuchung, die sich in grosser Menge, auf Klüften im Gesteine, in den Umgebungen des Baikalsee's vorfinden soll. Da diese Substanz verschieden ist von andern bisher bekannten Fossilien, so habe ich ihr den Namen *Baikerit* gegeben.

Der Baikerit hat grosse Aehnlichkeit mit Nefstedegil, ist aber etwas weicher und dunkler gefärbt. Farbe dunkel chokolatbraun. In der Kälte von der Härte des Wachses, aber schon bei 15° nicht mehr brüchig, sondern biegsam. In der Hand wird der Baikerit schneller erweicht wie Wachs und Nefstedegil und lässt sich dann leicht zwischen den Fingern kneten. Fühlt sich etwas fettig an. Hat einen nur schwachen, pflasterähnlichen Geruch, der verschieden ist von dem starken Steinölgeruche des Nefstedegils. Spec. Gewicht 0,92. Schmilzt bei 52° C. zu einer öligen Flüssigkeit, die, bei noch stärkerer Erhitzung, zum Kochen kommt und unter Bildung gleicher Produkte wie der Nefstedegil und unter Zurücklassung von nur wenig Kohle, überdestillirt.

An einer Flamme erhitzt, entzündet sich der Baikerit nicht. Mit einem Dochte versehen, brennt er mit heller

Flamme, aber unter Bildung von viel Rauch, weshalb sich der Baikerit zur Anfertigung von Kerzen nicht eignen würde.

In kochendem Aether, Steinöl und Terpentinöl löst sich der Baikerit vollständig auf.

Von kochendem Alkohol wird der Baikerit viel stärker angegriffen, als der Nefstedegil. Beim Erkalten der alkoholischen Lösung scheidet sich eine wachsähnliche Substanz in schmutzig weissen Flocken ab. Der hiervon abfiltrirte Alkohol hinterliess beim Verdunsten ein bei 15° dickflüssiges Harz. Ungelöst liess der Alkohol eine braune wachsähnliche Substanz. Erdige Beimengungen waren im Baikerit nur 0,39 p. C. enthalten.

100 Theile Baikerit gaben auf diese Weise:

In Alkohol unlösliche wachsartige Substanz	7,02	Theile
In Alkohol lösliche wachsartige Substanz	60,18	„
Dickflüssiges Harz	32,41	„
Erdige Beimengungen	0,39	„
	100,00.	

Der in Alkohol lösliche wachsartige Körper war in der Kälte spröde. Beim Drücken zwischen den Fingern erweichte er und fühlte sich dabei etwas fettig an. Dabei war er nicht knetbar; da die Stücke nicht zusammenklebten. An den Kanten stark durchscheinend. Ganz geruch- und geschmacklos. Spec. Gewicht 0,90. Schmelzpunkt 59° C. Löst sich in 100 Theilen kochenden Alkohols und scheidet sich beim Erkalten vollständig in schmutzig weissen Flocken ab.

Das Harz des Baikerits war bei 15° dickflüssig, wie Theer. Es war braun gefärbt und durchsichtig. Hatte einen sehr schwachen balsamischen Geruch und einen scharfen, dem Holztheere ähnlichen Geschmack. Bei 10° wurde es körnig krystallinisch, blieb aber dabei schmierig, wie Honig. Löste sich leicht und vollständig in Alkohol und Aether. Die alkoholische Lösung wurde bei Zusatz von Wasser milchig.

In einer Retorte zum Kochen erhitzt, wird der Baikerit zersetzt. Es destillirt eine ölige Substanz über, die zu einer Masse, von der Consistenz der Butter erstarrt und die ein Gemenge von Keron mit Brandölen ist. Dabei wird nur wenig Gas gebildet und in der Retorte bleibt

nur wenig Kohle zurück. Als Produkte der Destillation erhielt man, von 100 Theilen Baikerit:

Kohle	5,36
Gas	5,36
Brandöl	35,33
Keron	53,95
	<hr/>
	100,00.

Der Baikerit fand bisher gar keine technische Anwendung. Nur zu medicinischen Zwecken wurde er gebraucht, nämlich als ein bewährtes Hausmittel gegen rheumatische Schmerzen. Man erweicht den Baikerit durch Erwärmen und reibt damit die schmerzhaften Stellen des Körpers ein. Da aber der Baikerit bei der Destillation 53,95 p. C. Keron liefert, eine Substanz, die zur Fabrikation von Kerzen ebenso gut verwandt werden kann, wie Wachs, Paraffin und Stearinsäure, so würde ich rathen, den Baikerit zur Fabrikation von Keron zu verwenden, vorausgesetzt, dass sich der Baikerit wirklich in so grosser und unerschöpflicher Menge am Baikalsee vorfindet, wie man mir sagte. Es wäre wünschenswerth, dass darüber zuverlässige Erkundigungen eingezo-gen würden.

### 3) Ueber das Vorkommen eines grossen Lagers von Asphalt in der kleinen Tschetschna.

Als ich im Jahre 1830 den Kaukasus bereiste, um die dortigen Mineralquellen zu untersuchen, kam ich auch in die kleine Tschetschna oder den Landstrich zwischen dem Terek und dem Argun. Nicht weit vom rechten Ufer des Terek erhebt sich in dieser Gegend ein Höhenzug, aus Sandstein bestehend, der dadurch berühmt ist, dass ihm an zwei Punkten, nämlich bei Starajurt und bei Memukajurt Quellen fast kochenden Wassers entströmen. Die Hitze einzelner Wasseradern dieser Quellen steigt bis 72° R. Hat man diesen Höhenzug überschritten, so kommt man in eine grosse Ebene, die in ihrem nördlichen Theile Steppen-Charakter hat, in der Nähe des Arguns aber stark bewaldet ist. 10 Werst von der Festung Grosnaja erhebt sich aus dieser Ebene eine Gruppe von Hügeln, aus Mergel bestehend. In der Mitte dieser Hügel findet sich, in einer kesselförmigen Vertiefung, eine Naphthaquelle. Es ist dies

eine mit Holz ausgelegte Grube, in der auf einem trüben, Eisenvitriol enthaltenden Wasser, eine braune, dicke Naphtha schwimmt. Diese Flüssigkeiten werden begleitet von einem ununterbrochenen Strome von reinem Kohlenwasserstoffgase. Diese Stelle giebt täglich 20 Wedro Naphtha, aus der in einem nebenstehenden Gebäude durch Destillation Steinöl bereitet wird. Der dabei zurückbleibende Asphalt findet sogleich seine Verwendung als Brennmaterial für die Destillirapparate.

Als ich diese Naphthaquelle sah, drängte sich mir die Frage auf: Was ist aus dem im Steinöle gelösten Asphalt geworden, zu der Zeit, als die Quelle noch nicht ausgebeutet wurde? Die Lösung dieser Frage war leicht, denn von der kesselförmigen Vertiefung aus, in der die Quelle liegt, führte eine Schlucht nach der Ebene, am Fusse der Hügel. Die Naphtha konnte daher nur auf diesem Wege nach der Ebene abgeflossen sein. In der That fand sich nicht allein in dieser Schlucht, sondern auch in der Ebene, am Fusse der Hügel, ein mächtiges Asphaltlager vor. Ich habe dasselbe über eine Werst weit verfolgt, ohne sein Ende finden zu können.

Eine Probe von Asphalt von diesem Lager verhielt sich wie folgt:

Die Masse hatte eine dunkelbraune fast schwarze Farbe und roch stark nach Steinöl. Der Bruch war matt und uneben von kleinem und feinem Korne. Bei gewöhnlicher Temperatur war die Masse brüchig. In der Hand erwärmt, wurde sie weich und etwas knetbar, blieb aber dabei, wegen der starken erdigen Beimengung viel bröcklicher als Wachs und Nefstedegil. Bei stärkerer Erhitzung erweichte das Fossil zu einer elastischen Masse, kam aber nicht in gleichförmigen Fluss. An einer Flamme erhitzt entzündet es sich und brannte mit lebhafter Flamme, aber unter Bildung von viel Rauch.

In Steinöl und Terpentingöl war das Fossil, bis auf die erdigen Beimengungen, vollständig löslich.

Beim Kochen mit Alkohol entstand eine gelbe Tinktur, aus der sich beim Abkühlen keine Spur eines wachsähnlichen Stoffes abschied. Nach dem Verdunsten des Alko-

hols blieben 5 p. C. eines dickflüssigen Harzes, von der Beschaffenheit des Baikeritharzes.

Beim Behandeln des mit Alkohol ausgekochten Fossils mit Aether, lösten sich 39,80 p. C. Asphalten, das nach dem Verdunsten des Aethers als eine durchsichtige, dunkelbraune, extraktähnliche Substanz zurückblieb.

Ungelöst liess der Aether 55,20 p. C. erdige Beimengungen. Auf diese Weise zerfielen 100 Theile des fossilen Asphalts in:

Asphalten	39,80
Harz	5,00
Erdige Beimengungen	55,20
	<hr/> 100,00.

Der Destillation unterworfen, gaben 100 Theile fossiler Asphalt folgende Produkte:

Kohle	12,8
Gas	4,0
Wasser	6,4
Brandöle	21,6
Erdige Beimengungen	55,2
	<hr/> 100,0.

Das Brandöl des Asphalts hatte eine dickflüssige Consistenz, braune Farbe und einen brenzlichen Geruch. Dasselbe löste sich vollständig in einer hinreichenden Menge kochenden Alkohols. Nach der Abkühlung der Lösung schied sich ein Theil des Oels in Tropfen ab. Von Keron, Paraffin und Fettsäuren war keine Spur in diesem Oele enthalten.

Der Asphalt des oben beschriebenen Lagers wurde bisher gar nicht benutzt. Derselbe könnte aber, da er in vielen Millionen von Pudern zu Tage liegt, zur Destillation des oben erwähnten Brandöls benutzt werden. Auch würde dieser Asphalt, mit gleichen Theilen Nefstedegil zusammengesmolzen und heiss aufgetragen, einen sehr billigen und dauerhaften Anstrich für Holz und Metall geben, um diese Stoffe vor der Einwirkung der Luft und des Wassers zu schützen. Dieser Anstrich würde sich namentlich für Schiffe, Zäune und Dächer eignen. Endlich liesse sich dieser Asphalt in vielen Fällen als Brennmaterial benutzen, da er eine lebhaft Flamme giebt. Er würde daher, an Ort und Stelle, in Flammöfen zu Schmelz-

processen, zum Heizen von Dampfkesseln und zu Destillationen und zu Abdampfungen ganz gut zu brauchen sein.

Noch muss ich darauf aufmerksam machen, dass die Auffindung von ächtem Asphalt am Kaukasus den Beweis liefert, dass die Naphtha der dortigen Quellen nicht blos Nefstedegil-Naphtha ist, sondern, dass auch Asphalt-Naphtha vorkommt. Es wird dadurch zweifelhaft, ob die Kir genannte Substanz auch stets mit dem Nefstedegil identisch sei. Es wäre daher wünschenswerth, dass der Kir aus den Gruben der Umgebungen von Baku einer chemischen Untersuchung unterworfen würde, um diesen Punkt in's Klare zu bringen.

---

## XLVI.

### Untersuchung eines bei Mainz gefundenen Meteorsteins.

Von

**Ferdinand Seelheim,**

Assistent am chemischen Laboratorium zu Wiesbaden.

(Aus d. Jahrb. des Vereins für Naturkunde im Herzogthum Nassau Heft XII.)

Der Meteorstein, dessen Analyse ich nachstehend mittheile, wurde mir von Herrn Dr. Gergens in Mainz, welcher denselben aufgefunden hat, zugestellt. Herr Dr. Gergens theilte mir darüber Folgendes mit:

„Vor einigen Jahren wurde auf der Anhöhe oberhalb Mainz in der Nähe der Pariser Chaussee beim Umpflügen eines Ackers in kalkhaltigem Boden ein Stein gefunden, welchen man für Erz hielt und mir endlich zur näheren Untersuchung brachte. Dieser Stein mochte damals etwa  $3\frac{1}{2}$  Pfunde wiegen, und hatte äusserlich das Ansehen eines eisenhaltigen stark verwitterten Dolerites, hier und da mit neu entstandener Kruste kalkhaltigen Brauneisensteins überzogen. Von einer Rinde mit Ausnahme der später



durch Oxydation erzeugten, ist nichts zu bemerken; was man dafür halten könnte, ist wohl nur durch Reibung ge-  
glättet. Der Stein ist offenbar ein Bruchstück eines weit  
grösseren Meteoriten, und hatte, als er mir gebracht  
wurde, scharfkantige Ecken.

Das spezifische Gewicht des ganzen Steins betrug  
3,44. Beim Zerschlagen zeigte sich die Verwitterung bis  
in das Innere des Steins vorgedrungen, nur einzelne dichterere  
Parthieen, etwa die Hälfte der ganzen Masse, waren  
noch wenig zersetzt, dunkelbraun und zeigten dunkelstahl-  
graue metallglänzende Klümpchen von unregelmässig ge-  
flossener Gestalt und in der sehr festen dunkelbraunen  
Masse des Steines eine Menge blättrig krystallinischer  
metallischer Flitterchen. Alle metallglänzenden Parthien  
sind dem Magnete folgsam, ziehen das Eisen aber nicht  
an und erhalten in Chlorkupferlösung einen Ueberzug von  
metallischem Kupfer. Das verwitterte Silikat hat grosse  
Aehnlichkeit mit einem stark zersetzten Olivin, ist schmutzig  
gelblichbraun, die festen Körner olivengrün, körnig; hier  
und da sind einzelne weniger zersetzte Körner zu bemer-  
ken, welche durch undeutliche Blätterdurchgänge, graue  
Farbe und matten, fettigen Glasglanz einige Aehnlichkeit  
mit Labrador haben.

Die am wenigsten verwitterten dichteren Theile sind  
bräunlich-schwarz, werden nach aussen hin allmählich  
dunkelgelblichbraun; ihr Bruch ist im Grossen ziemlich  
muschlich, im Kleinen splittrig, in feinen Splitterchen an  
den dunkelsten schwarzbraunen Stellen undurchsichtig, an  
den gelblichbraunen, an welchen offenbar die Zersetzung  
schon begonnen hat, hyazinthroth durchscheinend, allent-  
halben erfüllt mit den oben beschriebenen metallischen  
Flitterchen. Es fanden sich auch einige metallische Körn-  
chen, welche die Grösse einer halben Erbse erreichten,  
in sehr unregelmässigen kaum etwas grösseren Blasen-  
räumen steckten und wie gesagt eine deutlich geflossene  
Oberfläche haben.

Diese Metallverbindung (Phosphornickeleisen) ist musch-  
lich im Bruch, spröde und in den Blasenräumen mit dünner  
lauchgrüner erdiger Rinde überzogen.

An einer Stelle des am wenigsten zersetzten Gesteines sitzen in einer kleinen Spalte sehr feine perlmutterglänzende lauchgrüne Blättchen, ähnlich dem Chloritoid; an einer anderen, in einem alten Sprunge, ein dünner Ueberzug, den ich nach Härte, Glanz und Verhalten gegen Salzsäure für später eingedrungenen Gyps halte, was bei dem Gypsgehalte des Bodens, in welchem der Stein vielleicht schon Jahrhunderte eingebettet war, nicht auffallend ist.“

Die zur Analyse verwendeten Stücke gehörten dem inneren am wenigsten zersetzten Theile an und bestanden in unbestimmt eckigen, wenig stumpfkantigen Bruchstücken mit unebener Oberfläche, auf der sich überall die theils fein eingesprengten, theils in feinen Körnern auftretenden metallglänzenden grösstentheils stahlgrauen Partikelchen zeigten.

Das specifische Gewicht ist 3,26. (Das von Herrn Dr. Gergens gefundene bezieht sich auf den ganzen Stein.) Die Härte ist ungefähr gleich der des Apatits. Vor dem Löthrohr runden sich die Kanten ab.

Was die Farbe und Durchsichtigkeit betrifft, so füge ich dem von Herrn Dr. Gergens hierüber Mitgetheilten noch hinzu, dass das Pulver, welches sich sonst nur durch eine hellere Schattirung unterscheidet, unter dem Mikroskope bei mässiger Vergrösserung hauptsächlich aus durchsichtigen und durchscheinenden Stücken von grünlichgelber bis brauner Farbe besteht, unter denen hin und wieder auch wasserhelle, sowie die unten angeführten accessoriellen Bestandtheile vorkommen.

Beim Behandeln mit Salzsäure entwickelt sich eine geringe Menge Wasserstoffgas, dem eine Spur Schwefelwasserstoff beigemischt ist, durch Bleipapier nachweisbar.

Durch diese Behandlung wird der Stein in zwei Silikate zerlegt, in ein zersetzbares, dessen Lösung etwas gelblich gefärbt ist, und nach kurzem Stehen gelatinirt, und in ein unlösliches, welches sich als graues Pulver zu Boden setzt.

Der zur quantitativen Analyse eingeschlagene Weg war folgender:

Ein Theil des feinen gut gemischten Pulvers wurde mit starker Salzsäure längere Zeit erwärmt, das Ganze im Wasserbade zur Trockne gebracht und anhaltend einer Temperatur von  $100^{\circ}$  ausgesetzt zur Abscheidung der Kieselsäure.

In der von Kieselsäure befreiten Lösung mussten zunächst Eisen, Nickel und Magnesia bestimmt werden. Nachdem vorher durch Schwefelwasserstoff unter gelinder Erwärmung kleine Mengen von Kupfer und Zinn ausgeschieden waren, wurde mit Salpetersäure oxydirt und das Eisen durch zweimaliges Fälln mit kohlensaurem Baryt und Auswaschen mit Kohlensäure haltendem Wasser vom Nickel getrennt, das Nickel nach der Entfernung des Baryts mit farblosem Schwefelammonium niedergeschlagen, in Nickeloxydul übergeführt und als solches gewogen. Im durch Eindampfen concentrirten Filtrate konnte die Magnesia, da kein Kalk vorhanden war, direct mit phosphorsaurem Natron und Ammon ausgeschieden werden.

Der nach dem Verdampfen mit Salzsäure ungelöst gebliebene Antheil wurde von der Kieselsäure des zersetzbaren Silikates durch Behandeln mit kohlensaurem Natron befreit.

Um die Gewichtsmenge der Bestandtheile des durch Salzsäure nicht zersetzbaren Silikates zu ermitteln, schien es mir am gerathensten, den ursprünglichen Stein zu benutzen.

Es wurde zu dem Ende eine Portion mit kohlensaurem Natron-Kali und Salpeter aufgeschlossen, die Schmelze mit Salpetersäure behandelt, die Kieselsäure abgeschieden und durch Anwendung desselben Verfahrens, wie bei der Analyse des löslichen Silikates, ein Niederschlag durch kohlen-sauren Baryt erhalten, der das gesammte Eisen, die Thonerde und die sogleich zu erwähnende Phosphorsäure enthielt. Nachdem derselbe in Salzsäure gelöst, und der Baryt mit Schwefelsäure ausgefällt worden war, ergab sich die Gesammtmenge dieser drei Bestandtheile als

Ammonniederschlag, dessen Eisengehalt durch Titiren mit übermangansaurem Kali, die Thonerde nach Abzug der Phosphorsäure aus der Differenz gefunden wurde.

Endlich geschah die Bestimmung des, einen Bestandtheil ausmachenden, Kalis durch Aufschliessen mit Fluorwasserstoff, Ausfällen mit reiner Kalkmilch und nach wiederholtem Fällen mit kohlen-saurem Ammon durch Ueberführung in schwefelsaures Kali.

Es bleiben jetzt noch die als fremdartige Beimengungen anzusehenden Bestandtheile übrig, deren Bestimmungsmethoden ebenfalls noch eine kurze Erwähnung finden mögen.

Für die Ermittlung des Chroms wählte ich die Methode von P. Hart durch Schmelzen mit Borax etc. (S. dies. Journ. *LXVII*, 320.) Die hierbei aus dem beigemengten Schwefelkies gebildete Schwefelsäure musste, behufs der Ueberführung der Chromsäure in chromsaures Bleioxyd, zuvor mittels Strontianlösung abgeschieden werden.

Die einen weiteren Gemengtheil ausmachende Phosphorsäure lieferte in einer durch verdünnte Salzsäure und in einer durch Königswasser erhaltenen Lösung, nach der Sonnenschein'schen Methode, hinlänglich genau übereinstimmende Resultate, so dass die Abwesenheit einer wägbaren Menge unoxydirten Phosphors hierdurch dargethan ist.

Der Schwefel ist so gut wie ganz als Schwefelkies in diesem Meteoriten enthalten, da, wenn Einfach-Schwefel-eisen vorhanden wäre, die Schwefelwasserstoffentwicklung beträchtlicher gewesen sein würde; präformirte Schwefelsäure fand sich nicht. Die Gewichtsbestimmung wurde in einer Königswasserlösung vorgenommen.

Schliesslich wurde noch der Wassergehalt durch Glühen im trocknen Luftstrome und Auffangen des Wassers im Chlorcalciumrohr ermittelt.

Die ganze Analyse führte ich mit bei 100° getrocknetem Meteorstein aus.

		Sauerstoff.	
Lösliches ge- latinirendes Silikat 52,23 p. C.	}	18,29 FeO	4,06
		2,08 NiO	0,44
		16,12 MgO	6,44
		15,74 SiO <sub>2</sub>	8,17
			} 10,94
Unlösliches Silikat 39,26 p. C.	}	13,49 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,31
		3,60 FeO	0,80
		1,21 KO	0,20
		20,96 SiO <sub>2</sub>	10,88
			} 1,00
Sonstige Bestandtheile 8,56 p. C.	}	3,86 FeS <sub>2</sub>	
		2,13 Nihaltiges Fe	
		0,46 Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
		0,60 PO <sub>5</sub>	
		1,51 HO	
		Spuren von Cu, Sn, Mn, CaO.	
		100,05.	

Berechnet man aus den Sauerstoffverhältnissen Formeln, so erhält man für das unlösliche Silikat  $2(R_2O_3, 2SiO_2) + RO, SiO_2$ . Dieser entspricht das Sauerstoffverhältniss 6 : 1 : 10.

Zieht man den kleinen Rest der Kieselsäure mit zum löslichen Silikat, so erhält man annähernd die Formel  $2RO, SiO_2$ . Dasselbe giebt sich mithin als Olivin zu erkennen. Diese Formel wird noch wahrscheinlicher, wenn man bedenkt, dass der kleine Ueberschuss von RO daher kommt, dass das Eisen hier als Oxydul berechnet ist, während doch ein kleiner Theil als Oxyd darin enthalten ist, der indessen nicht näher bestimmt werden konnte.

Der als Nickel enthaltendes Eisen aufgeführte Bestandtheil ist durch den Magneten ausgezogen. Er stellte zum Theil metallglänzende stahlgraue feine Körner, die sich beim Hämmern ganz wenig abplatten liessen, theils schwarze schwammige Massen dar, war vollständig unter Wasserstoffentwicklung in Salzsäure löslich.

Er wurde qualitativ untersucht, und bestand grösstentheils aus Eisen, aus wenig Nickel und einer Spur Phosphor.

## XLVII.

# Ueber die Trennung des Kupfers vom Zink und des Cadmiums vom Zink mittelst Schwefelwasserstoff.

Von

Rudolph Grundmann.

Es ist unter den Analytikern ein Streit der Meinungen entstanden, ob Kupfer von Zink durch Fällung des ersteren aus saurer Lösung mittelst Schwefelwasserstoff genau geschieden werden könne oder nicht. In den letzteren Jahren sind Rivot und Bouquet\*), sowie Calvert\*\*) entschieden dagegen, Spirgatis\*\*\*) ist dafür aufgetreten. Calvert meint, dass diese Trennungsmethode künftighin als ungenau durchaus verworfen werden müsse, und stützt diesen Ausspruch auf die von ihm gemachte Erfahrung, dass selbst eine grosse Menge freier Säure die Fällung des Zinkes durch Schwefelwasserstoff nicht verhüte. †)

Unter diesen Umständen unternahm ich auf Veranlassung des Herrn Professor Fresenius und unter seiner Leitung eine genaue Untersuchung dieses Gegenstandes und verband damit zugleich die weitere über die Trennung des Cadmiums von Zink mit Schwefelwasserstoff.

Das Resultat meiner Arbeit schicke ich gleich hier voraus:

*Eine Trennung von Kupfer oder Cadmium von ziemlich viel Zink gelingt durch einmalige Fällung nie ganz befriedigend, während das Ziel durch zwei- oder dreimalige Fällung unter Berücksichtigung bestimmten Säurezusatzes stets sicher zu erreichen ist.*

\*) Dies. Journ. LIV, 203.

\*\*) Dies. Journ. LXXI, 155.

\*\*\*) Dies. Journ. LVIII, 351.

†) Vgl. auch Martin in d. Journ. LXVII, 371. D. Red.

Journ. f. prakt. Chemie. LXXIII. 4.

Zu den vorzunehmenden Versuchen bereitete ich mir folgende Flüssigkeiten:

1) Eine Lösung von reinem Kupfervitriol in Wasser. Der Gehalt derselben wurde festgestellt, indem wiederholt 10 C. C. mit reiner Kalilauge gefällt, der Niederschlag ausgewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen wurde. 10 C. C. lieferten im Mittel 0,2864 Grm. Kupferoxyd.

2) Eine Lösung von reinem Chlorcadmium in Wasser. Reines kohlen-saures Cadmiumoxyd wurde mit Vermeidung eines irgend erheblichen Ueberschusses in verdünnter Salzsäure gelöst und die Lösung mit Wasser verdünnt. 10 C. C. derselben lieferten durch Fällen mit kohlen-saurem Natron, Auswaschen und Glühen im Mittel 0,4254 Grm. Cadmiumoxyd.

3) Eine Lösung von reinem Zinkvitriol in Wasser. 10 C. C. lieferten durch Fällung mit kohlen-saurem Natron, Auswaschen und Glühen im Mittel 0,2118 Grm. Zinkoxyd.

4) Wässrige Salzsäure von 1,10 spec. Gewicht.

Es kam vor Allem darauf an, diejenige Menge Säure zu ermitteln, welche nothwendig ist, um die sonst gleichzeitige Fällung des Zinks zu verhindern. Die folgende Tabelle giebt darüber Aufschluss.

## I.

Salzsäure Spec. Gew. 1,100.	Zinklösung 0,2118 Grm. in 10 C. C.	Wasser- menge.	Bemerkungen.
1 C. C.	10 C. C.	100 C. C.	In 3½ Stunden war durch Einleiten von Schwefelwasserstoff alles Zink gefällt. Eintreten der Fällung binnen 3 bis 4 Minuten.
2 ..	10 ..	100 ..	Nach 3½ stündigem Einleiten von Schwefelwasserstoff war das Zink theilweise gefällt.
3 ..	10 ..	100 ..	Nach 7 stündigem Einleiten von Schwefelwasserstoff war das Zink theilweise gefällt.
4 ..	10 ..	100 ..	Nach 9 Stunden war noch nichts gefällt.

Man ersieht aus der Tabelle, dass 4 C. C. Salzsäure bei 114 C. C. Gesammtmenge der Flüssigkeit nothwendig waren, um die Fällung des Zinks zu verhindern.

Gleichzeitig stellte ich mit der Kupfer- und der Cadmiumlösung dieselben Versuche an, deren Resultate nachstehende Tabelle ergibt.

Salzsäure Spec. Gew. 1.100.		Kupferlö- sung in 10 C. C. 0.2864 Grm.	Wasser- menge.	Bemerkungen.
1 C. C.	5 C. C.	20 C. C.		Vollständige Fällung durch Schwefelwasserstoff.
3 "	5 "	20 "		Desgl.
4 "	5 "	20 "		Desgl.
6 "	5 "	20 "		Desgl.
12 "	5 "	20 "		Desgl.

Salzsäure Spec. Gew. 1.100.		Cadmium- lösung in 10 C. C. 0.4254 Grm.	Wasser- menge.	Bemerkungen.
1 C. C.	5 C. C.	60 C. C.		Vollständige Fällung durch Schwefelwasserstoff.
2 "	5 "	60 "		Desgl.
3 "	5 "	60 "		Desgl.
3½ "	5 "	60 "		Desgl.
4 "	5 "	60 "		Keine Fällung.

Die Kupferlösung wurde, wie die Tabelle angiebt, bei einem auch noch so grossen Gehalte von Säure vollständig ausgefällt; blieb aber die Flüssigkeit nach der Fällung einige Zeit mit der Luft in Berührung, so war im



Filtrate durch Verdünnen mit Schwefelwasserstoffwasser wieder Kupfer nachzuweisen.

Anders verhielt sich die Cadmiumlösung; dieselbe wurde bei einem Gehalte von 4 C. C. Säure in 69 C. C. Gesamtmenge der Flüssigkeit nicht mehr gefällt.

Bevor ich die Resultate der Trennungsversuche angebe, will ich den dabei angewandten Gang mit wenigen Worten beschreiben.

Die Menge der Flüssigkeit betrug in jedem Falle 114 C. C., da nach der Tabelle I. ebenfalls 114 C. C. gebraucht worden sind. Es waren daher dieselben Bedingungen gegeben und man konnte voraussetzen, dass die zugefügten 4 C. C. Salzsäure hinreichen würden, die Fällung des Zinks zu verhindern.

Die Flüssigkeit wurde nun längere Zeit mit Schwefelwasserstoff behandelt, der Niederschlag von Schwefelkupfer oder Schwefelcadmium, nachdem er sich abgesetzt hatte, gesammelt, mit Schwefelwasserstoffwasser ausgewaschen und getrocknet; nachdem derselbe vollständig trocken war, wurde er vorsichtig geröstet, das Filter eingäschert und der Rückstand sammt der Filterasche in Salzsäure gelöst. Die überschüssige Säure wurde durch Eindampfen entfernt, der Rückstand mit Wasser aufgenommen, dann filtrirt und, nachdem wieder 4 C. C. hinzugesetzt worden waren, das Ganze auf 114 C. C. Flüssigkeit gebracht. Nachdem nun zum zweiten Male längere Zeit Schwefelwasserstoff eingeleitet worden war, wurde der Niederschlag gesammelt, gewaschen und getrocknet, dann wiederum verbrannt, in Salzsäure gelöst und mit chemisch-reiner Aetzkalklösung, beziehungsweise kohlen-saurem Natron, gefällt, der Niederschlag gewaschen, getrocknet, geglüht und endlich gewogen.

Aus dem ersten Filtrate wurde das Zink, nachdem der Schwefelwasserstoff durch Erhitzen verjagt worden war, mit kohlen-saurem Natron gefällt, der Niederschlag wie bekannt behandelt und gewogen. Dasselbe geschah mit dem Filtrate, welches man nach der zweiten Fällung erhielt.

*Trennung des Kupfers vom Zink.*

Angewandte Mengen.	Erhaltenes Kupferoxyd nach 2mal. Fällung.	Menge des Zinkoxyds nach der ersten Fällung.	Menge des Zinkoxyds nach der zweiten Fällung.	Gesamtmenge des Zinkoxyds.
1a. 10 C. C. Zinklös. 20 C. C. Kupferl. 4 C. C. Salzs. 80 C. C. Wasser.	0,5731 statt 0,5728 Gr.	0,2100 Gr.	0,016 Gr.	0,2116 statt 0,2118 Gr.
1b. 10 C. C. Zinklös. 20 C. C. Kupferl. 4 C. C. Salzs. 80 C. C. Wasser.	0,5732 statt 0,5728 Gr.	0,2093 Gr.	0,0020 Gr.	0,2113 statt 0,2118 Gr.
2. 20 C. C. Zinklös. 20 C. C. Kupferl. 4 C. C. Salzs. 70 C. C. Wasser.	0,5729 statt 0,5728 Gr.	0,4234 Gr.	0,0021 Gr.	0,4234 statt 0,4236 Gr.
3a. 30 C. C. Zinklös. 10 C. C. Kupferl. 2 C. C. Salzs. 72 C. C. Wasser.	0,2879 statt 0,2864 Gr.	0,6313 Gr.	0,0025 Gr.	0,6338 statt 0,6354 Gr.
3b. 30 C. C. Zinklös. 10 C. C. Kupferl. 2 C. C. Salzs. 72 C. C. Wasser.	0,2871 statt 0,2864 Gr.	0,6321 Gr.	0,0028 Gr.	0,6349 statt 0,6354 Gr.

*Trennung des Cadmiums vom Zink.*

Angewandte Mengen.	Erhaltenes Cadmiumoxyd nach 2 maliger Fällung.	Menge des Zinkoxyds nach der ersten Fällung.	Menge des Zinkoxyds nach der zweiten Fällung.	Gesamtmenge des Zinkoxyds.
1a. 10 C. C. Zinklös. 20 C. C. Cadmi- umlösung 4 C. C. Salzs. 80 C. C. Wasser.	0,8510 Gr. statt 0,8508 Gr.	0,2095 Gr.	0,0018 Gr.	0,2113 statt 0,2118 Gr.

Angewandte Mengen.	Erhaltenes Cadmiumoxyd nach 2 maliger Fällung.	Menge des Zinkoxyds nach der ersten Fällung.	Menge des Zinkoxyds nach der zweiten Fällung.	Gesamtmenge des Zinkoxyds.
1 b. 10 C. C. Zinklös. 20 C. C. Cadmi- umlösung 4 C. C. Salzs. 80 C. C. Wasser.	0,8516 statt 0,8508 Gr.	0,2080 Gr.	0,0021 Gr.	0,2101 statt 0,2118 Gr.
2 a. 20 C. C. Zinklös. 20 C. C. Cadmi- umlösung 4 C. C. Salzs. 70 C. C. Wasser.	0,8521 statt 0,8508 Gr.	0,4214 Gr.	0,0015 Gr.	0,4229 statt 0,4236 Gr.
2 b. 20 C. C. Zinklös. 20 C. C. Cadmi- umlösung 4 C. C. Salzs. 70 C. C. Wasser.	0,8519 statt 0,8508 Gr.	0,4217 Gr.	0,0013 Gr.	0,4230 statt 0,4236 Gr.
3. 30 C. C. Zinklös. 10 C. C. Cadmi- umlösung 4 C. C. Salzs. 72 C. C. Wasser.	0,4265 statt 0,4254 Gr.	0,6313 Gr.	0,0028 Gr.	0,6341 statt 0,6354 Gr.

Geht man die erhaltenen Resultate aufmerksam durch, so erkennt man, dass die Kupfer- und Cadmiumoxydbestimmungen ohne Ausnahme um ein Geringes zu hoch, die Zinkbestimmungen dagegen um etwa den gleichen Betrag zu niedrig ausgefallen sind, woraus zu ersehen, dass auch bei zweimaliger Fällung noch eine Spur Zink mit dem Schwefelkupfer und Schwefelcadmium niederfällt. Der Betrag ist aber so gering, dass der dadurch veranlasste Fehler ganz und gar in die gewöhnlichen Fehlergrenzen guter Bestimmungsmethoden fällt, so dass man wohl nur selten genöthigt sein dürfte, die Trennung durch eine dritte Fällung noch vollständiger zu machen.

## XLVIII.

### Notizen.

#### 1) Ueber den Fichtelit.

Das fossile Harz, welches schon vor 16 Jahren Bromeis unter dem Namen Fichtelit beschrieben hat, ist neuerdings von T. E. Clark zum Gegenstand einer Untersuchung gemacht (Ann. d. Chem. u. Pharm. CIII, 236).

Das Material zu den Versuchen ist ebenfalls aus jenen Torflagern bei Redwitz entnommen, in welchen grosse Massen fossiler Stämme und Zweige von Birken, Erlen und Hasel neben vorwaltenden Fichten zusammengehäuft liegen. Das fragliche Harz findet sich im Fichtenholz und zwar vorzugsweise zwischen den Jahresringen, wo es oft  $\frac{1}{10}$  Zoll dicke Schichten bildet, aber auch sonst in allen Theilen des Holzes. Theils glänzende durchsichtigte Blättchen, theils krystallinische Körnchen mit holziger Substanz gemischt ist die Form, unter welcher sich das Harz darbietet.

Behufs der Gewinnung des Harzes wurde das in feine Späne zerkleinerte Holz mit Aether mehrmals ausgekocht, der Aether abdestillirt und der Rückstand mit Alkohol versetzt, so dass Alles gelöst blieb. Da aber durch Erkalten bis 0° keine Krystalle sich abschieden, wurde zur Lösung Bleizucker gesetzt und das Filtrat von dem dabei entstehenden Niederschlag nach der Behandlung mit Schwefelwasserstoff einige Grade unter 0° abgekühlt, wobei man lange monoklinoëdrische Prismen erhielt. Diese schmelzen bei 46° C. zu einer bei 36° erstarrenden Masse, lassen sich jenseits 320° fast unzersetzt destilliren und haben, wiederholt aus Alkohol und Aether umkrystallisirt, eine Zusammensetzung, welche der Formel  $C_8H_7$  entspricht, in 100 Theilen:

				Mittel.	Berechn.
C	86,89	87,00	87,50	87,13	87,27
H	12,76	12,83	12,99	13,86	12,73

Durch wasserfreie Schwefelsäure wird der Fichtelit sofort unter Schwärzung zersetzt, durch rauchende Schwe-

felsäure unter Rothfärbung und Entwicklung schwefliger Säure gelöst, ohne jedoch eine Verbindung mit der Säure einzugehen.

Durch rauchende Salpetersäure oder deren Gemisch mit Schwefelsäure scheinen sich Nitrosubstitute zu bilden, ohne dass dieselben sich isoliren liessen.

Chlor und Brom zersetzen ebenfalls den Fichtelit unter Ausscheidung von den entsprechenden Wasserstoffsäuren, aber der Verf. hat aus den entstehenden ölartigen Produkten keine Krystalle zu erhalten vermocht und legt daher auf die Formeln von überraschend hohem Atomgewicht  $C_{30}H_{68}Cl_2$ ,  $C_{30}H_{66}Cl_4$ ,  $C_{30}H_{69}Br$  und  $C_{30}H_{68}Br_2$  keinen hohen Werth.

Der oben erwähnte, durch Bleizucker hervorgebrachte Niederschlag, welcher in Aether unlöslich ist, wurde mit Alkohol angerührt und durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Die vom Schwefelblei getrennte Lösung gab unter  $0^\circ$  Krystalle, welche bis jetzt noch nicht untersucht sind.

Unter den jetzt bekannten fossilen Harzen sind dem Fichtelit am ähnlichsten das Tekoretin von Holtegard und der Scheererit von Uznach; sie haben abgesehen von der äussern Aehnlichkeit denselben Schmelzpunkt, das Tekoretin auch denselben Siedepunkt, aber andere Zusammensetzung, so weit diese bis jetzt bekannt ist. Die andern fossilen Kohlenwasserstoffe weichen im Schmelzpunkt wesentlich davon ab, auch im Siedepunkt und eine rationelle Formel lässt sich aus den bis jetzt feststehenden analytischen Daten für sie nicht aufstellen.

## 2) *Der rosafarbige Glimmer von Goshen in Massachusetts,*

welcher gewöhnlich für Lepidolith gilt, ist nach J. W. Mallet (Sillim. Amer. Journ. XXIII, No. 68 p. 180) keineswegs ein Lithionglimmer. Der Verf. schloss durch Schmelzen mit Kalk und etwas Chlorcalcium das Mineral auf und fand die drei Alkalien in den procentigen Mengen von

9,08 Kali,  
0,99 Natron,  
0,64 Lithion.

Es ist ein Kaliglimmer, der beim Glühen nur eine Spur Wasser gab und auch nur den geringen Gehalt von 1,89 p. C. Fluorwasserstoff besass.

Der Winkel seiner beiden optischen Axen betrug zwischen  $74^{\circ}$ — $76^{\circ}$  und diese Zahl stimmt überein mit den von Silliman für den gelblich grünen Glimmer ermittelten, welcher in demselben Granitgang mit dem obigen vorkommt.

### 3) Ueber die Glycogensubstanz.

Von E. Pelouze.

(*Compt. rend. 1857. t. XLIV. (No. 26) p. 1321.*)

Ich habe versucht, ob sich die Glycogensubstanz durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure in Xyloidin wie die Stärke umwandelt. Zu dem Zwecke brachte ich 1 Grm. der vorher durch Kali gereinigten und bei  $100^{\circ}$  getrockneten Substanz mit concentrirter Salpetersäure zusammen; nach einigen Augenblicken hatte sie sich vollkommen gelöst und gab mit Wasser behandelt einen Niederschlag von Xyloidin. Das gesammelte Xyloidin wog nach dem Waschen und Trocknen 1,3 Grm., also nahezu so viel als Stärke liefern würde.

Das erhaltene Xyloidin war sehr verbrennlich, es detonirte mit Flamme beim Erhitzen auf  $180^{\circ}$ . Fällt man die Mischung der rauchenden Salpetersäure und der Glycogensubstanz nicht sogleich mit Wasser, so erhält man eine geringere Quantität Xyloidin und nach einigen Tagen ist es vollkommen verschwunden.

Behandelt man die Lebersubstanz mit verdünnter Salpetersäure und kocht damit, so wird sie in Oxalsäure umgewandelt.

Die Analyse der durch Kali gereinigten und im Wasserbade getrockneten Glycogensubstanz gab mir folgende Zahlen:

Kohlenstoff	39,8
Wasserstoff	6,1
Sauerstoff	54,1
	100,0.

entsprechend der Formel:  $C_{12}H_{12}O_{12}$ .

Die Zusammensetzung der gleichfalls mit Kali behandelten und bei 100° getrockneten vegetabilischen Stärke ist:



A. Sanson, Chef der chem. Arbeiten an der Veterinär-*schule zu Toulouse*, hat Versuche über das Vorhandensein der Glycogensubstanz in anderen Organen ausser der Leber gemacht und glaubt dieselbe in verschiedenen Organen nachgewiesen zu haben. Die gleichen Versuche gaben aber mir ganz andere Resultate. So erhielt ich z. B. bei Behandlung von Kalbslungen nach dem von Cl. Bernard beschriebenen Verfahren zur Darstellung der Glycogensubstanz eine Substanz, die auf den ersten Anblick die äusseren Eigenschaften der Glycogensubstanz zeigt, indem sie, wie diese, einen weisslichen, flockigen Niederschlag bildet, deren Verschiedenheit sich aber daraus ergab, dass sie unter den Umständen keine Glycose lieferte, unter welchen sich die Lebersubstanz in diese umwandelt. Dieser Niederschlag, den man aus der Lunge erhält, ist daher nicht identisch mit dem aus der Leber erhaltenen. Ich kann die Zusammensetzung dieser Substanz nicht mit Sicherheit angeben; sie scheint sich dem modificirten Albumin (Mulder's Proteïntrioxyd) zu nähern.

Ich habe diese nicht zuckerbildende Substanz auch in anderen Geweben, z. B. in den Muskeln, angetroffen. Sie ist durchaus nicht gleich mit der von Bernard in der Leber gefundenen Substanz.

A. Sanson theilt (a. a. O. p. 1323) im Auszuge seine Versuche über die Bildung des Zuckers im thierischen Körper mit und zieht daraus folgende Schlüsse:

1) In dem Blute, das während 48 Stunden in einem Gefässe sich selbst überlassen bleibt, ist ein gährungsfähiger Zucker vorhanden, den man im frisch aus der Ader gelassenen Blute nicht findet.

2) Da man nicht annehmen kann, dass sich der Zucker durch Lebensthätigkeit gebildet hat, so muss man annehmen, derselbe sei durch ähnliche Mittel entstanden, wie sie in den Pflanzen wirken, d. h. durch Einwirkung von Diastase auf Dextrin.

3) Folgt aus den Versuchen des Verf., dass im Blute und in allen Geweben eine dem Dextrin ähnliche Glycogensubstanz vorhanden ist.

4) Diese Thatsachen beweisen zugleich, dass das Dextrin des Blutes bei den Herbivoren durch Einwirkung des Ptyalins auf die stärkemehlartigen Körper der Nahrungsmittel entsteht, bei den Carnivoren dagegen aus dem Fleische stammt, womit sich diese nähren und in welchem es fertig gebildet vorhanden ist.

5) Dass die Leber in keinem Falle weder Zucker, noch Glycogensubstanz secernirt, und dass sie nur dazu dient, die Berührung des Dextrins mit der Diastase zu bewirken. Dieser Contact dauert in der Leber aber längere Zeit, in Folge der langsameren Circulation im hepatischen Gewebe.

Mit Bezug auf vorstehende Mittheilungen bemerkt Claude Bernard (a. a. O. p. 1325) Einiges über die Bildung der Glycogensubstanz der Leber, aus welchem sich namentlich in Beziehung auf schnelle Erkennung und Darstellung der thierischen Stärke oder der Glycogensubstanz der Leber Folgendes ergibt:

Die krystallisirbare Essigsäure giebt ein Mittel an die Hand, die Glycogensubstanz der Leber ohne Anwendung irgend eines anderen Reagens, augenblicklich zu isoliren und niederzuschlagen. Die Essigsäure scheidet selbst aus dem Gewebe der frischen Leber die stärkemehlartige Substanz mechanisch aus. Man kann sich auch der krystallisirbaren Essigsäure bedienen, um die Lebersubstanz aus einer in der Kälte filtrirten Leberabkochung zu gewinnen und direct nachweisen, ob diese Abkochung Glycogensubstanz enthält oder nicht. Versetzt man eine filtrirte Abkochung von gesunder Leber, welche Glycogensubstanz enthält, mit Essigsäure in Ueberschuss, so bildet sich ein weisslicher Niederschlag, der fast reine Glycogensubstanz ist, während die eiweissartigen Körper in der Essigsäure gelöst bleiben. In Auszügen von kranker Leber, welche keine Glycogensubstanz enthält, entsteht durch überschüssige Essigsäure gewöhnlich kein wahrnehmbarer Niederschlag.



Die krystallisirbare Essigsäure hat vor Anwendung des Alkohols den Vortheil, dass sie die Glycogensubstanz zugleich von den eiweissartigen Stoffen und dem Zucker trennt und der Niederschlag fast nur aus ersterer gebildet ist. Man kann diess leicht durch folgenden Versuch beweisen: Den Auszug einer an Glycogensubstanz reichen Leber theilt man in zwei gleiche Theile und setzt zu dem einen überschüssige krystallisirbare Essigsäure, wodurch bald ein reichlicher Niederschlag von Glycogensubstanz entsteht. Wandelt man nun durch Zusatz von ein wenig Speichel im andern Theile die Substanz in Zucker um, so wird der Auszug bald wieder durchsichtig und überschüssige Essigsäure bringt darin keinen Niederschlag hervor, was sicher beweist, dass die Ausscheidung in der ersten Portion des Auszuges eine Substanz ist, welche fähig ist, sich in Zucker umzubilden. Auszüge anderer Organe werden durch Essigsäure nicht mehr als gewöhnlich gefällt.

Man kann also mittelst Essigsäure leicht und schnell erkennen, ob die Leber oder ein anderes Gewebe Glycogensubstanz enthält oder nicht.

---

#### 4) *Doppel-Nitrosulfurete, eine neue Klasse von Salzen.*

Von Roussin.

(*Compt. rend. 1858. t. XLVI. (No. 5.) p. 224.*)

Der latente Zustand des Eisens in den blausauren Salzen ist entweder durch die Gegenwart des Cyans oder durch die besondere Art der Gruppierung der Molecüle bedingt. Roussin hält die letztere Hypothese für die einzig wahrscheinliche, denn er hat eine neue Reihe von Körpern entdeckt, in welchen dieser latente Zustand des Eisens sich im höchsten Grade wieder findet, obwohl sie keine Spur Cyan enthalten.

Wenn man tropfenweise und unter Umrühren ein lösliches Eisensalz (Oxydul oder Oxyd) zu einem Gemenge von salpetrigsaurem Alkali und Schwefelammonium fügt

und die Flüssigkeit filtrirt, nachdem sie einige Minuten gekocht hat, so scheiden sich beim Erkalten schöne prismatische, schwarze und glänzende Nadeln aus, welche die Formel haben:



Der Verf. nennt diesen Körper *Eisenbinitrosulfuret*. (*Binitrosulfure de fer*.) Er ist löslich in Wasser und Alkohol, und zerfliesst in Aetherdampf. Die Krystalle sind schiefe Prismen mit rhombischer Basis. Der Körper zersetzt sich gegen  $130^\circ$  unter Entwicklung von Stickstoffoxyd und schwelliger Säure und Zurücklassung von Schwefeleisen.

Mit Natronlauge gekocht entwickelt der Körper reichlich Ammoniak, während sich krystallinisches Eisenoxyd ausscheidet und ein neuer Körper von der Formel entsteht:



Diese neue Verbindung krystallisirt in grossen zu Trichtern vereinigten Krystallen. Sie ist sehr löslich in Wasser und Alkohol, aber unlöslich in Aether und giebt Doppelzersetzen mit Metalllösungen.

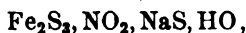
Durch Behandlung mit einer verdünnten Säure scheidet sich ein röthlicher Körper aus, der unlöslich in Wasser, aber löslich in Alkohol und Aether ist und die Formel hat:



Dieser ist das *geschwefelte Eisennitrosulfuret*. (*Nitrosulfure sulfuré de fer*.) Es zersetzt sich nach und nach unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff. Wenn es in Wasser suspendirt zum Kochen erhitzt wird, so entweicht stürmisch sämmtlicher Schwefelwasserstoff, während es sich zuletzt in ein schwarzes, schweres Pulver verwandelt, das unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether ist und die Formel hat:



Dieses Eisennitrosulfür löst sich in Schwefelnatrium und giebt ein neues Salz:



das der Verf. *Natrium-Eisennitrosulfuret* (*Nitrosulfure de fer et de sodium*) nennt.

Dieser Körper krystallisirt in rothen, prismatischen Nadeln, von ausserordentlicher Farbenintensität. Er ist

sehr löslich in Wasser, Alkohol und Aether, unlöslich in Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Mit Metalllösungen giebt er sehr vollständige Doppelzersetzen. Mehrere dieser neuen Salze zersetzen sich augenblicklich. Viele sind beständig, und wenn auch unlöslich in Wasser, doch löslich in Alkohol und in Aether. Das neue Metall tritt einfach an Stelle des Natriums.

In allen diesen Verbindungen zeigt das Eisen nicht die charakteristischen Reactionen; so sind Schwefelammonium, gelbes und rothes Blutlaugensalz, Gerbsäure, Kali, ohne Wirkung auf die Verbindungen.

Welcher Reihe sich diese neuen Salze anschliessen, werden folgende Versuche aufklären:

1) Wenn man ein Nitrosulfuret einige Minuten mit einem einfachen Cyanür (Cyankalium, Cyanquecksilber) digerirt, so verbindet sich aller Schwefel mit dem neuen Metall zu Schwefelmetall, während das Cyan das Nitrosulfuret in Nitroprussidverbindung umbildet.

2) Wenn man eine Lösung von Nitroprussidnatrium vollständig durch einen Strom von Schwefelwasserstoff zersetzt und nach dem Filtriren die Flüssigkeit verdampft, so findet man die Verbindung in Natrium-Eisennitrosulfuret umgewandelt.

3) Theilt man ein Gemenge von salpetrigsaurem Kali und Eisenchlorid in zwei Theile, und setzt zum ersten ein Alkalicyanür und filtrirt, zum andern ein Schwefelalkali und filtrirt ebenfalls, so enthält der erste Theil beträchtliche Mengen von Nitroprussidverbindung, im zweiten scheint alles umgebildet zu sein in Nitrosulfuret.

Die Doppel-Nitrosulfurete schliessen sich daher den Nitroprussidverbindungen durch eine parallele Erzeugungsweise und analoge Zusammensetzung an. Der Schwefel ersetzt darin das Cyan und spielt dieselbe Rolle wie dieses. Hierzu kommt, dass auch der latente Zustand des Eisens diese merkwürdigen Verbindungen den blausauren Verbindungen anschliesst.

5) *Ueber die Wirkung des Stickstoffs und seiner Oxyde  
auf das Bor.*

Von F. Wöhler und H. St.-Claire Deville.

(*Compt. rend. 1858. t. XLVI. (N. 4.) p. 185.*)

Wir haben gezeigt, dass sich der freie Stickstoff mit dem Bor direct verbindet bei sehr hoher Temperatur und Stickstoff-Bor bildet. Ein einfacher Versuch zeigt, wie leicht diese Absorption vor sich geht, und wie dieselbe zu Irrungen Veranlassung geben kann, wenn man versucht, das Aequivalent des Bors durch eine einfache Oxydation desselben an der Luft zu bestimmen.

Wenn man das amorphe Bor gelinde in einer Muffel erhitzt, so entzündet es sich und verbrennt vollständig, sobald man das Rösten bei niederer Temperatur fortsetzt; man erhält aber auf diese Weise nicht Borsäure, sondern ein Gemenge von Borsäure und Stickstoff-Bor. Um das zu beweisen, genügt es, das Produkt der Röstung mit Natronkalk in einer Glasröhre zu erhitzen, die mit einer in Wasser mündenden Gasentwicklungsröhre versehen ist. Das destillirte Wasser zeigt dann sehr deutlich den Geruch nach Ammoniak, und giebt überdem nach Sättigung mit Salzsäure und Fällen mit Platinchlorid das charakteristische Doppelsalz.

Die Absorption des Stickstoffs ist noch deutlicher, wenn man das Bor in Stickstoffoxydul verbrennt, es werden auch hiebei beträchtliche Mengen von Stickstoff aufgenommen. Noch leichter ist diese Fixation von Stickstoff aber unter folgenden Umständen zu bewerkstelligen:

Das amorphe Bor in einem Strome von getrockneten Stickstoffoxyd bis zum Dunkelrothglühen erhitzt, entzündet sich und verbrennt mit blendendem Lichte, wobei es sich in ein Gemenge von Borsäure und Stickstoff-Bor umwandelt. Die Masse, gewöhnlich durch ein wenig unverbranntes Bor grau gefärbt, hinterlässt bei Behandlung mit Wasser und Salpetersäure Stickstoff-Bor, das mit schmelzendem Kalihydrat behandelt reichlich Ammoniak entwickelt. Es sind die zwei Elemente des Stickstoffoxyds in Verbindung mit dem Bor getreten: 5 Aeq. des letzteren Körpers geben

mit 3 Aeq. Stickstoffoxyd 2 Aeq. Borsäure und 3 Aeq. Stickstoff-Bor (BN).

Die zwei krystallisirten Modificationen des Bors zersetzen das Stickstoffoxyd mindestens nicht bei einer Rothglühhitze, welche Glas erweicht.

Das Bor ist der einzige bekannte Körper, welcher beim Verbrennen sich gleichzeitig mit den zwei Elementen der Luft, dem Stickstoff und dem Sauerstoff verbindet.

In Bezug auf diesen letzten Ausspruch bemerkt Despretz (*Compt. rend. 1858. t. XLVI, (No. 5.) p. 189*) Folgendes:

Er habe den Stickstoff mit dem Eisen im Jahre 1829 verbunden. Das Eisen vermehrte in einigen Versuchen sein Gewicht um 11 p. C.

Die Dichtigkeit des Eisens sank dabei von 7,79 auf 6,18; die des Kupfers von 8,9 auf 5,5. Das Kupfer vermehrt sein Gewicht nur sehr wenig. Es ist wahrscheinlich, dass sich das Kobalt, das Nickel und das Zink wie das Eisen verhalten.

Ferner verbindet sich das Eisen unter verschiedenen Umständen mit Stickstoff, wenn man es der Einwirkung eines Stromes von Stickoxyd, das durch metallisches Kupfer von seinem Sauerstoff befreit ist, aussetzt.

Diese Resultate sind in mehrere chemische Werke, namentlich in das von Pelouze und Fremy aufgenommen.

---

#### 6) *Huanokin identisch mit Cinchonin.*

Die vom Apotheker A. Erdmann in Hannover unter dem Namen Huanokin als neue Basis beschriebene Substanz (*D. Journ. LXX, p. 422*) ist nach der Untersuchung von de Vrij, welcher das Material von Erdmann selbst erhielt, identisch mit Cinchonin. Die Verschiedenheiten, welche Erdmann bei Vergleichung seines Präparats mit dem gewöhnlichen Cinchonin des Handels fand, scheinen nach de Vrij daher zu rühren, dass letzteres gewöhnlich Chinidin oder Cinchonidin enthält. (*Journ. d. Pharm. et de Chim. Novbr. 1857.*)

---

## XLIX.

## Ueber das Amylglykol.

Von  
Ad. Würtz.

(*Compt. rend. 1858. t. XLVI, (No. 5.) p. 244.*)

In mehreren Mittheilungen, die ich in letzterer Zeit machte, lenkte ich die Aufmerksamkeit der Chemiker auf eine neue Klasse organischer Verbindungen, welche ich Glykole genannt habe.

Diese Verbindungen nähern sich durch die Gesamtheit ihrer Eigenschaften den gewöhnlichen Alkoholen, ohne mit diesen etwa gleich zu sein. Sie unterscheiden sich durch den charakteristischen Umstand, dass sie, um neutrale Aether zu bilden, sich mit den Elementen von 2 Aeq. einer einbasischen Säure verbinden, d. h., dass sie *zwei-atomisch* sind. Ich bin nun im Stande anzugeben, dass jedem einbasischen Alkohol ein Glykol entspricht.

Die Glykole, welche ich bis jetzt erhalten habe, sind folgende vier:

Gewöhnliches Glykol  $C_4H_6O_4$  correspondirend mit dem gewöhnlichen Alkohol  $C_4H_6O_2$ ,

Propylglykol  $C_6H_8O_4$  correspondirend mit dem Propylalkohol  $C_6H_8O_2$ ,

Butylglykol  $C_8H_{10}O_4$  correspondirend mit dem Butylalkohol  $C_8H_{10}O_2$ ,

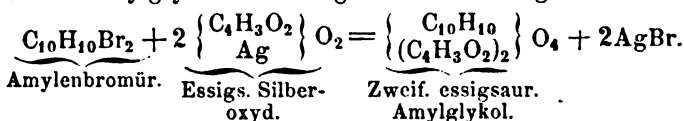
Amylglykol  $C_{10}H_{12}O_4$  correspondirend mit dem Amylalkohol  $C_{10}H_{12}O_2$ .

Man sieht, dass die Glykole sich in ihrer Zusammensetzung von den gewöhnlichen Alkoholen, mit denen sie correspondiren, nur durch den Mehrgehalt von 2 Aeq. Sauerstoff unterscheiden.

Ich habe sie alle durch Synthese erhalten; das Glykol mit dem ölbildenden Gase,  $C_4H_4$ , das Propylglykol mit dem Propylen,  $C_6H_6$ , das Butylglykol mit dem Butylen,  $C_8H_8$ , das Amylglykol mit dem Amylen,  $C_{10}H_{10}$ .

Was das Amylglykol speciell betrifft, so erwähne ich über dessen Darstellung und Analyse Folgendes:

Um es zu erhalten, wandelte ich das Amylen in Bromür,  $C_{10}H_{10}Br_2$  um, und liess dieses dann auf essigsaures Silberoxyd reagiren. Es bildet sich zweifach essigsaures Amylglykol nach folgender Gleichung:



Das *zweifach essigsaure Amylglykol* ist eine farblose, neutrale Flüssigkeit, unlöslich in Wasser und mit der grössten Leichtigkeit durch Alkalien spaltbar in Essigsäure und Amylglykol. Es enthält\*)

	Gefunden.		Berechn.	
Kohlenstoff	57,03	57,18	$C_{16}$	57,44
Wasserstoff	9,02	9,06	$H_{16}$	8,51
Sauerstoff			$O_8$	34,05
				100,00.

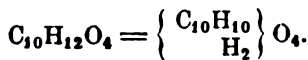
Das essigsaure Amylglykol spaltet sich bei Behandlung mit der genügenden Menge trocknen und pulverisirten Kalihydrats genau in essigsaures Kali und in Amylglykol. Letztere Verbindung ist flüchtig und kann durch Destillation im Oelbade abgeschieden werden.

Das reine *Amylglykol* ist eine vollkommen farblose, sehr dicke und bitter schmeckende Flüssigkeit. Sie wird bei  $-15^\circ$  noch nicht fest, wird aber so zähflüssig, dass man das Gefäss, worin es sich befindet, umwenden kann, ohne dass es ausfliesst. Es besitzt kein Rotationsvermögen. Seine Dichte ist bei  $0^\circ$  gleich 0,987; es siedet bei  $177^\circ$  und destillirt unverändert über. Es ist zu bemerken, dass sein Siedepunkt unter dem des Propylglykols liegt, das bei  $192^\circ$  übergeht und also unter dem Punkte bei dem Glykol selbst siedet. Diese Thatsachen zeigen eine Ausnahme

---

\*) Ich habe schon früher (D. Journ. Bd. LXX, p. 303.) eine Analyse dieser Verbindung gegeben. Zu vorstehenden Analysen wurde Substanz verwandt, die über  $200^\circ$  destillirte. Sie enthielt eine geringe Menge einfach essigsaures Amylglykol, wodurch die Zahl des Wasserstoffs etwas erhöht wurde.

von dem Gesetze der Siedepunkte. Die Zusammensetzung des Amylglykols ist ausgedrückt durch die Formel:



Diese Formel ergibt sich aus der folgenden Analyse:

	Gef.	Berechn.
Kohlenstoff	57,77	C <sub>10</sub> 57,69
Wasserstoff	11,67	H <sub>12</sub> 11,53
Sauerstoff		O <sub>4</sub> 30,78
		100,00.

Das Amylglykol ist in Wasser, Alkohol und Aether in allen Verhältnissen löslich.

Wenn man es nach dem Mengen mit Platinschwarz der Luft aussetzt, so säuert es sich rasch. Die sich bildende Säure giebt ein in Wasser und Alkohol sehr lösliches Kalksalz, das wahrscheinlich C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub> enthält. Nach dieser Zusammensetzung würde diese Säure eine neue mit der Milchsäure homologe sein.

Salpetersäure greift das Amylglykol mit ausserordentlicher Heftigkeit an. Die Produkte der Reaction sind Oxalsäure und eine syrupartige Säure, deren Kalksalz sehr löslich in Wasser und in Alkohol, unlöslich in Aether ist. Die Säure ist verschieden von Milchsäure.

---

## L.

### Neue Derivate des Nelkenöls.

Von

**Aug. Cahours.**

*(Compt. rend. 1858. t. XLVI, (No. 5) p. 220.)*

In einer neueren Abhandlung über das Salicylhydrür (*D. Journ. Bd. LXXI, p. 337.*) habe ich gezeigt, dass durch Einwirkung dieses Körpers auf die Chlorüre der organischen Radicale Substanzen entstehen, welche die vollkommenste Isomerie zeigen mit den entsprechenden aus der



Benzoësäure entstehenden Körpern, aber sich vollkommen durch ihre Neutralität davon unterscheiden. Nicht nur dass diese Körper sich nicht mit den Alkalien vereinigen und irgend eine Spaltung erleiden, so widerstehen sie auch der Wirkung des festen Kalis und wasserfreien Baryts.

In der Absicht, die Körper, deren Isomerie erwiesen ist, vergleichend zu untersuchen, habe ich die Nelkensäure (saurer Theil des Nelken- und Pimentöls) einer aufmerksamen Prüfung unterworfen. Die Säure zeigt nach der Untersuchung Dumas' und einer neueren von Stenhouse die gleiche Zusammensetzung mit der Cuminsäure.

Die Chlorüre der organischen Radicale greifen die Nelkensäure bei gelindem Erwärmen an; man beobachtet wie bei der mit ihr isomeren Verbindung eine reichliche Entwicklung von Chlorwasserstoffsäure, erhält aber keine Doppelsäure; es bilden sich krystallisirte Körper, unlöslich in concentrirter und warmer Kalilauge, aber vollständig zersetzbar durch festes Kalihydrat, wobei Nelkensäure und die dem angewendeten Chlorür entsprechende Säure frei wird. Die Nelkensäure bildet also ebenso wie das Salicylhydrür durch seine Reaction auf die organischen Chlorüre Verbindungen, die isomer, aber nicht identisch mit denjenigen sind, welche die Cuminsäure giebt und welche durch vollkommene Neutralität charakterisirt sind.

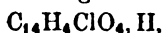
Während nämlich beim Salicylhydrür die Elemente der Verbindung so innig zusammengetreten sind, dass man sie nicht wieder durch die Reagentien abscheiden kann, so folgen die Verbindungen, welche durch die Einwirkung der Nelkensäure auf die organischen Chlorüre sich bilden, den Gesetzen für die Aether, die fetten Körper, die Amide, die Glucoside u. s. w.

Da das Salicylhydrür fähig ist mit den Basen bestimmte Verbindungen sowie Substitutionsderivate durch Einwirkung des Chlors und Broms zu bilden, so sieht man nicht ein, warum die Produkte der Einwirkung dieser Körper auf die Chlorüre der organischen Radicale eine vollständige Neutralität zeigen, wenn man nicht annimmt, dass in beiden Fällen nicht derselbe Wasserstoff ersetzt wird.

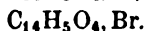
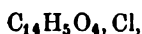
Da nur ein Aequivalent Wasserstoff des Salicylhydrürs durch Metalle ersetzbar ist, während die anderen Aequivalente durch Chlor oder seine Analoga substituirt werden können, so lässt sich die Zusammensetzung des Produkts auf folgende Art ausdrücken:



Nehmen wir an, dass das Chlor und das Brom aus der Substanz die Verbindungen bilden kann:

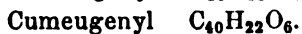
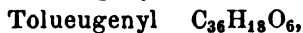
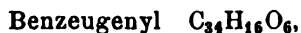


so begreift man leicht, dass diese Derivate dieselbe Rolle wie der ursprüngliche Körper spielen, was nicht der Fall sein würde, wenn ihre Zusammensetzung durch die Formel ausgedrückt wäre:



Wenn daher derselbe Wasserstoff durch die Gruppen Acetyl, Benzoyl, Cumyl etc. ersetzt wäre, so wäre kein Grund, wesshalb die Funktionen der neuen Verbindungen nicht vollkommen analog sein sollten.

Die Nelkensäure verhält sich gegen diese Radicale genau wie das Salicylhydrür, sie liefert eine Reihe bestimmter Verbindungen, welche durch folgende Formeln repräsentirt werden:



etc.

Diese Verbindungen, welche mit der grössten Leichtigkeit krystallisiren, sind völlig neutral und erleiden keine Veränderung durch ein längeres Kochen mit verdünnter Kalilauge oder wässriger Salzsäure. Beim Erhitzen mit Kalihydrat aber spalten sie sich, indem sie die Elemente des Wassers aufnehmen und die Nelkensäure, sowie Benzoëssäure, Toluylsäure, Cuminsäure etc. regeneriren. Dieselbe Wirkung zeigt concentrirte Schwefelsäure. Die Art der Erzeugung dieser Verbindungen und ihre so eben erwähnte Spaltung nähert sie den eigentlichen Aethern.

Wenn man in einer Säure den durch Metalle ersetzbaren Wasserstoff durch Methyl, Aethyl oder eine andere Gruppe ersetzt, so erhält man neutrale Produkte. So erhält man mit der Essigsäure:

Normale Säure	$C_4H_3O_4, H,$
Metallsalz	$C_4H_2O_4, M,$
Essigsäures Methyl	$C_4H_3O_4, Me,$
Essigsäures Aethyl	$C_4H_3O_4, Ae.$

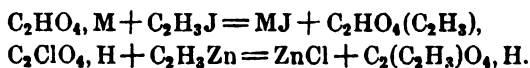
Wenn man dagegen den Wasserstoff des Radicals selbst ersetzt, erhält man saure Produkte, z. B. normale Essigsäure, Monochlor-, Bichlor-, Trichloressigsäure.

Diese Substitutionen einfacher Körper oder gewisser Gruppen an Stelle des Wasserstoffs in organischen Verbindungen, je nach der besonderen Form, unter welcher dieser Wasserstoff in der organischen Verbindung vorhanden ist, geben Veranlassung zu den merkwürdigsten Fällen von Isomerie, während die chemischen Funktionen der Derivate in gewissen Fällen auf das vollständigste differiren.

So bei der Methyl-Ameisensäure und Essigsäure. Beide isomere Körper kann man betrachten als Derivate der Ameisensäure durch Substitution eines Aeq. Wasserstoff durch ein Aeq. Methyl, mit dem Unterschiede, dass in dem ersten Falle das durch Methyl ersetzte Aequivalent Wasserstoff das basische, während es im zweiten das Wasserstoff-Aequivalent des Radicals ist. Man kann demnach die Constitution dieser verschiedenen Produkte auf folgende Weise ausdrücken:

Normale Ameisensäure	$C_2HO_4, H,$
Methyl-Ameisensäure	$C_2HO_4, (C_2H_3),$
Essigsäure	$C_2(C_2H_3)O_4, H.$

Da man die zweite dieser Verbindungen durch Einwirkung des Jodwasserstoffäthers auf ameisen-saure Salze erhält, so wird man wahrscheinlich die dritte durch Einwirkung der Chlorameisensäure auf Zinkmethyl erhalten können. Es ist in der That:



Durch die Wirkung der Chlorameisensäure, deren Existenz man mit Recht in den chloroxykohlen-sauren

Aethern annehmen kann, auf das Zinkäthyl, Zinkamyl etc. würde man alsdann alle die anderen Glieder der Ameisensäurereihe erhalten.

Die sehr zahlreichen und so verschiedenen organischen Verbindungen, die nach Art der Alkohole fähig sind, den Wasserstoff gegen binäre oder tertiäre Gruppen auszutauschen, um den Aethern analoge Körper zu bilden, würden indessen nicht zu den Alkoholen gerechnet werden können.

---

## LI.

### Ueber die zweibasigen Säuren der Reihe $C_nH_{n-2}O_8$ .

Diese durch Oxydation der Fette entstehenden homologen Säuren hatten bekanntlich noch einige Lücken in ihrer Reihe und ein zweifelhaftes Glied darunter, wesshalb C. Wirz (*Ann. d. Chem. u. Pharm. CIV*, 257.) eine neue Untersuchung über diesen Gegenstand angestellt hat. Das Resultat derselben ist, dass die mehrfach in ihrer Existenz bezweifelte Lipinsäure  $C_{10}H_8O_8$  und das eine der fehlenden Glieder von der Zusammensetzung  $C_{18}H_{16}O_8$  aufgefunden wurden.

Das Material zur Darstellung der Säuren gewann der Verf. durch Zersetzen der Natronseife des Cocosöls mit Schwefelsäure, Abdestilliren der flüchtigen<sup>1</sup>, fetten Säuren und Behandlung der erstarrten, fetten Säuren des Rückstands mit dem dreifachen Gewicht käuflicher Salpetersäure. Die erste Einwirkung in der Wärme war nicht heftig, es destillierte mit rothen Dämpfen ein die Respirationsorgane stark reizender Körper mit über; später blähte sich unter steter Erneuerung der Salpetersäure die Masse auf, es bildete sich immer mehr einer dicken öligen Masse und nach etwa zweimonatlicher Digestion erstarrte die Masse beim Erkalten zu einem Krystallbrei. Die Salpetersäure wurde möglichst abdestillirt, der Retorteninhalte in Wasser gelöst, die dabei sich abscheidende, dicke, ölige

Masse entfernt und die gelbe Lösung der allmählichen Krystallisation unterworfen, nachdem sie zuvor durch mehrmaliges Eindampfen von der Salpetersäure möglichst befreit war.

Der erste Krystallblei wurde von der gelben Mutterlauge frei gewaschen und umkrystallisirt; er bildete weiche lose Körner. Eben so der Anschluss aus der Mutterlauge des Umkrystallisirten. Es wurde das Produkt für Korksäure gehalten. Die ursprüngliche Mutterlauge, vereinigt mit der von der letzten Operation der Korksäure, gab Krusten von Körnern und Warzen und dieses wiederholte sich mehrfach, bis zuletzt eine syrupdicke, gelbbraune, nicht mehr krystallisirende Masse hinterblieb.

Die einzelnen Krystallanschüsse wurden mit Wasser gewaschen und zuletzt aus gelinde erwärmten Alkohol umkrystallisirt und es liessen sich dann folgende äusserliche Unterschiede machen: 1) Krusten aus einzelnen Körnern von der Grösse eines Stecknadelknopfs. 2) Krusten aus grösseren halbkugeligen Wärczchen. 3) Harte halbdurchscheinende Warzen, flach auf der Oberfläche der Flüssigkeit, nach unten halbkugelig zunehmend.

Um die verschiedenen Krystallisationen rein zu sondern, wurde eine Probe jeder einzelnen in das Ammoniak-salz und von diesem aus in's Silbersalz verwandelt, und wenn dieses sich als Gemenge auswies, die Säureportion so lange umkrystallisirt, bis das fractionirte Silbersalz mit einer einfachen Formel übereinstimmte. Auf diese Art wurde zunächst ermittelt, dass die bisher als Korksäure betrachtete erste Krystallisation ein Gemenge war. Es fand sich darin eine neue Säure, vom Verf. *Lepargylsäure* genannt, um daran zu erinnern, dass sie, wie die Pelargonsäure  $C_{18}$  enthält. Diese Säure bildet kleine runde harte Körnchen, die nach dem Schmelzen kleinstrahlig erstarren, geringere Löslichkeit als die Korksäure besitzen und bei  $150^{\circ}$  C. zu schmelzen beginnen. Ihre Zusammensetzung ist, bei  $100^{\circ}$  C. getrocknet,  $C_{18}H_{16}O_8$ , in 100 Th.:

			Berechnet.
C	56,6	56,6	57,4
H	8,6	8,6	8,5

Das Silbersalz ist feucht, am Licht leicht veränderlich und besteht aus  $C_{18}H_{14}Ag_2O_8$ . Das Barytsalz, durch Absättigung mit kohlen-saurem Baryt gewonnen, ist eine porcellanartige Masse  $C_{18}H_{14}Ba_2O_8$ .

Silbersalz.

	Gef.	Berechn.	Barytsalz.	Berechn.
C	26,4	26,3	Ba. 42,3	42,2
H	3,5	3,4		42,2
Ag	53,7	53,8		42,4

100 Th. Wasser von  $18^\circ$  C. lösten 0,46 Th. Säure. Der Gehalt wurde durch Titiren mit Natronlauge ermittelt.

Der Aethyläther ist eine gelbliche nach Reinetten riechende Flüssigkeit, leichter als Wasser und nicht destillirbar; er enthielt 63,7 p. C. Kohlenstoff und 9,9 p. C. Wasserstoff, die Rechnung verlangt 63,9 C. und 9,8 H.

Als der Rest Korksäure viermal nacheinander mit Aether behandelt wurde, schied sich aus der ersten Portion eine bei  $98^\circ$  schmelzende Säure aus, deren Analyse zu der Formel  $C_{20}H_{18}O_{10}$  führte, deren Silbersalz jedoch 51,3 p. C. Silber enthielt, nicht übereinstimmend mit dieser Formel. Die Zusammensetzung der Säure stimmt mit Laurent's Azelaänsäure, welche dieser Chemiker auf dieselbe Art erhielt.

Die *Korksäure*, durch weiteres Eindampfen der Mutterlauge der Lepargylsäure erhalten, stellte einzelne, weisse, zarte Körner dar, die bei  $120^\circ$  C. zu schmelzen begannen, und bei der Analyse nachstehende Zahlen gaben. 100 Th. Wasser lösten bei  $18^\circ$  1,014 Th. Säure, und enthielten nach Ausscheiden des Ueberschusses einer heiss gesättigten Lösung noch 2,32 Th. Säure bei  $+18^\circ$ .

Die Säure.		Das Silbersalz. $C_{16}H_{12}Ag_2O_8$	
	Berechnet.		Berechnet.
C	54,50	25,2	24,74
H	8,06	3,3	3,09
		Ag 55,1	55,67

Die *Pimelinsäure* bildete Krusten einzelner länglicher Körner, die schmelzend Wasser abgeben und sich theilweis verflüchtigen in Gestalt stechender, hustenerregender Dämpfe. Schmelzpunkt  $130^\circ$  C. In 100 Th. Wasser von

18° lösten sich 2,56 Th. Säure, oder blieben gelöst nach Ausscheidung von Säure beim Erkalten 4,32 Th. Die Analyse der bei 100° getrockneten Säure führt zu der Formel  $C_{14}H_{12}O_8 + H$ , die der bis 280° erhitzten zu  $C_{14}H_{12}O_8$ .

	bei 100° Berechn.				bei 280°			Berechn.
C	49,3	49,8	49,7	51,52	51,05	51,1	52,82	52,5
H	7,4	7,4	7,6	7,40	7,60	7,4	7,62	7,5

Die Säure verflüchtigt sich nicht, sondern färbt sich bei 280° braun, die vorstehende Analyse ist mit der aus dem braunen Produkt mittelst Aether-Alkohol ausgezogenen und durch Verdunsten gewonnenen etwas gelblich gefärbten Säure angestellt.

Das Silbersalz ist weiss, wenig am Licht veränderlich und enthielt 57,7 p. C. Silber, die Rechnung verlangt 57,75 p. C.

Das Barytsalz bildet eingedampft undurchsichtige Krusten  $C_{14}H_{10}Ba_2O_8$  mit 45,8 p. C. Baryum, die Rechnung erfordert 46,4 p. C.

Die Oxypyrolsäure Arppe's ist nach dem Verf. mit der Pimelinsäure identisch.

Die *Adipinsäure* wird aus Wasser in halbkugeligen undurchsichtigen weichen Gruppen erhalten, die erhitzt schmelzen, Wasser abgeben und dann in langen Nadeln sublimiren. Schmelzpunkt 140° C. 100 Th. Wasser lösen bei 18° C. 7,73 Th. oder behalten nach dem Erkalten der gesättigten Lösung noch 8,61 Th. gelöst.

Analyse der bei 100° getrockneten (a), geschmolzenen (b), sublimirten (c), und längere Zeit unter der Luftpumpe getrockneten Säure (d).

	Berechn. nach				Berechn. nach			
	a.	$C_{12}H_{10}O_8 + H$			(b)	(c)	(d)	$C_{12}H_{10}O_8$
C	46,2	46,4	47,8	46,4	48,2	49,5	48,3	49,31
H	6,6	6,6	6,8	7,0	6,8	6,6	6,9	6,48

Das Silbersalz  $C_{12}H_8Ag_2O_8$  enthält 60,05—60,17 p. C. Silber (berechnet 60,0 p. C.)

Das Barytsalz bildet undurchsichtige Warzen  $C_{12}H_8Ba_2O_4$ ; ihm ähnlich ist das Kalksalz, dieses aber enthält 2 At. Wasser mehr.

Die *Lipinsäure* ist bisher noch nicht rein untersucht worden. Was Laurent so nennt, war nach dem Verf. eine mit Bernsteinsäure verunreinigte Lipinsäure. Diese Säure bildet durchscheinende Krusten rundlicher harter Warzen, die aus kleinen Prismen bestehen. Sie schmilzt bei  $151^\circ C.$ , giebt Wasser ab, destillirt fast ganz unzer setzt und wird bei hinlänglich wiederholter Destillation wasserfrei. Die destillirte sublimirt schon bei  $100^\circ$  in langen Nadeln. 100 Th. Wasser von  $18^\circ$  lösen 10,56 Th. Säure.

Analysen: a) bei  $100^\circ$  getrocknet, b) geschmolzen, c) einmal, d) zweimal sublimirte Säure, f) g) h) Silbersalz.

	Berechn. nach				Berechn. nach				
	a.	b.	c.	d.	$C_{10}H_8O_8$	f.	g.	h.	$C_{10}H_6Ag_2O_8$
C	44,10	44,3	46,9	47,4	45,4	17,35	16,88	16,90	17,34
H	5,95	6,2	5,6	5,1	6,0	1,93	1,76	1,73	1,73
					Ag	62,11	62,50	62,50	62,40

Das Kalksalz ist eine weisse undurchsichtige Masse  $C_{10}H_6Ca_2O_8 + 2H$ . Das Natronsalz bildet flache rhombische Prismen, die wahrscheinlich 12 At. Krystallwasser enthalten.

Die Lipinsäure ist zwar isomer mit der Pyroweinsäure, hat aber ganz andere Eigenschaften. Die erstere krystallisirt nie deutlich, ist weniger löslich und hat einen um  $41^\circ$  höheren Schmelzpunkt, ausserdem wird das Ammoniaksalz der Pyroweinsäure durch Chlorcalcium gefällt, das der Lipinsäure nicht.

Die Bernsteinsäure wurde durch die Analyse der Säure und ihres Silbersalzes als anwesend festgestellt. In der letzten Mutterlauge konnten aber die beiden niedrigsten Glieder der Reihe nicht aufgefunden werden, weder die Oxalsäure, noch auch das zwischen dieser und der Bernsteinsäure noch fehlende unbekanntes Glied.

Der oben erwähnte ölige Körper, welcher in der ursprünglichen salpetersauren Flüssigkeit sich absetzt, und mit dem von Laurent und Bromeis angeführten identisch zu sein scheint, bildet nach dem Auswaschen der ihm anhängenden Korksäure eine gelblichrothe Flüssigkeit von 1,093 spec. Gew. bei  $18^\circ C.$  von stark bitterm Geschmack und eigenthümlichen Geruch, sehr wenig in



Wasser, dagegen in Alkohol und concentrirter Salpetersäure löslich. Sie färbt sich erhitzt dunkel, stößt salpetrige Dämpfe aus und verbrennt unter Verpuffung vollständig. Ihre neutrale Lösung in Kali ist dunkelroth, in Ammoniak gelbroth, beide färben sich beim Eindampfen schwarzbraun und geben nichts Krystallisirtes. Die Fällung mit Silber-salz lieferte einen gelblich weissen, an der Luft rothbraun werdenden Niederschlag, dessen Analysen von mehrfacher Bereitung zu keiner einfachen Formel führten. Am wahrscheinlichsten leitet sich daraus der Schluss ab, dass es ein Gemenge von Nitrocaprinsäure und Nitrocaprylsäure sei. Und zu denselben Folgerungen führte die Untersuchung des Aethyläthers der Substanz. Der Verf. ist der Ansicht, dass diese Nitrosäuren das erste Oxydationsprodukt der Fette durch Salpetersäure seien, und dass erst aus ihnen durch weitere Einwirkung die andern zweibasigen Säuren, Korksäure etc., entstehen.

---

## LII.

### Ueber die Bildung des Indigblaus.

Von

Ed. Schunck.

(*Philos. Mag.* (4) XV. No. 97. p. 29.)

(Im Auszug.)

Ueber die eigenthümliche Substanz, welche der Verf. aus dem Waid (*Isatis tinct.*) dargestellt, und mit dem Namen „Indican“ belegt hat (s. dies. Journ. LXVI, 321), sind von ihm weitere Untersuchungen angestellt, deren Resultate wir nachstehend mittheilen.

Die Darstellungsmethode, welche früher (a. a. O.) angegeben ist, war nicht geeignet, grössere Quantitäten der Substanz zu liefern, und wurde desshalb dahin abgeändert, dass durch schnelles Verdampfen bei gewöhnlicher

Temperatur in flachen Gefässen mit sehr grosser Oberfläche die Zersetzung des Indicans möglichst vermieden wurde. Die Vorrichtung zur Erreichung dieses Zwecks ist durch eine Zeichnung erläutert und wir verweisen dieshalb auf das Original; vermittelst derselben konnten ungefähr 560 C. C. Wasser in 24 Stunden und 4500 C. C. Weingeist in wenigen Stunden bei 10° C. verdunstet werden. Die Bereitung des Extracts geschah, indem das Pulver der getrockneten und durch ein Haarsieb von Stengeln und Rippen befreiten Blätter mit kaltem Alkohol behandelt und die lebhaft grüne Lösung nach Zusatz von etwas Wasser in dem vorerwähnten Apparat verdampft wurde. Nach kurzer Zeit schied sich auf dem Boden der Abdampfschale ein grüner fettiger Niederschlag aus, von welchem die hellbraune Flüssigkeit abfiltrirt wurde. Das Filtrat schüttelte man mit frisch gefälltem Kupferoxyd, wodurch es grün wurde, fällte es darnach durch Schwefelwasserstoff und verdampfte das hellgelbe klare Filtrat wie vorher. Nun blieb ein brauner Syrup zurück, der durch kalten Alkohol in einen löslichen und einen braunen klebrigen unlöslichen Theil zerfiel. Die alkoholische Lösung wurde, mit ihrem zweifachen Volum Aether vermischt, einige Zeit stehen gelassen, wodurch noch einige Zersetzungsprodukte des Indicans sich abschieden, und das Filtrat davon wie früher verdampft. Es bleibt hiebei das Indican so rein als man es überhaupt erhalten kann, zurück, und ist nur durch eine sehr geringe Menge einer fettigen Materie verunreinigt. Diese lässt sich ganz vollkommen kaum wegschaffen und das eben beschriebene Verfahren des Zusatzes von Wasser zur alkoholischen Lösung, die Behandlung mit Kupferoxyd und Schwefelwasserstoff ist noch der sicherste Weg zur Erreichung jenes Zwecks.

So gewonnen ist das Indican ein durchsichtiger hellbrauner Syrup, dem das anhaftende Wasser nicht ohne Zersetzung entzogen werden kann, löslich in Wasser mit gelber Farbe, rein bitterem Geschmack und saurer Reaction; ob letztere schon von Zersetzungsprodukten herrührt oder nicht, bleibt unentschieden. Die sonstigen Eigenschaften sind früher (a. a. O.) ausführlich beschrieben.

Um die Zusammensetzung des Indicans zu ermitteln, wurde, da die Substanz selbst sich nicht zur Analyse eignet, die Bleiverbindung dargestellt. Man versetzte die Lösung des Indicans in kaltem Alkohol mit wenig alkoholischer Lösung von Bleizucker, filtrirte vom schmutzig gelben Niederschlag ab und fällte das Filtrat mit Ueberschuss der Bleisalzlösung. Der schwefelgelbe Niederschlag wurde mit Alkohol ausgewaschen, zuerst im Vacuo und dann im Wasserbad getrocknet (Analyse 1, 2.) Das Filtrat davon gab bei Zusatz von Ammoniak einen blassgelben Niederschlag, der eben so wie der vorige behandelt wurde (Analyse 3, 4.) Die Zusammensetzung derselben war in 100 Theilen:

					Nach Abzug d. Bleioxyds			
	1.	2.	3.	4.	1.	2.	3.	4.
C	20,45	15,54	19,21	18,17	50,15	49,69	48,36	47,80
H	3,06	—	2,11	2,00	5,05	—	5,31	5,26
N	0,79	0,71	0,82	0,72	1,93	2,27	2,06	1,89
O	—	—	—	—	42,87	—	44,27	45,05
Pb	59,23	68,73	60,28	61,99				

Die Bestimmung des Kohlen- und Wasserstoffs geschah mittelst Kupferoxyds und chlorsauren Kalis, die des Stickstoffs durch Glühen mit Natronkalk.

Die obigen Zahlen führen zu zwei Formeln, nämlich 1 und 2 zu  $C_{52}H_{31}NO_{34}$ , 3 und 4 zu  $C_{52}H_{33}NO_{36}$ , wie nachstehende Berechnung zeigt.

	Atome.		Atome.	
C	52	49,60	52	48,22
H	31	4,92	33	5,10
N	1	2,22	1	2,16
O	34	43,26	36	44,52

Beide Formeln unterscheiden sich nur durch ein Mehr oder Weniger von 2 At. Wasser, und beide Bleisalze liefern bei Zersetzung durch kalte verdünnte Schwefelsäure Indigblau und Indirubin, also die sichern Merkmale für die Anwesenheit des Indicans. Es ist daher wahrscheinlich, dass die erste der beiden Formeln als die nächst wahre für die Zusammensetzung des Indicans zu betrachten sei, aber für die Erklärung der Zersetzungsprodukte desselben ist es unwesentlich, welche von beiden man adoptirt.

*Indican und Säuren.* Nicht blos Schwefel- und Salzsäure zersetzen, wie früher angegeben, das Indican, sondern auch Salpetersäure, Oxalsäure, Weinsäure und Essigsäure und unter diesen veranlasst die Salpetersäure die relativ reichlichste Bildung von Indigblau, die Essigsäure aber wirkt am wenigsten. Die Zersetzungsprodukte durch Säuren sind zahlreicher und complicirter, als der Verf. bei seinen frühern Untersuchungen gefunden hatte, und bestehen aus im Wasser löslichen, darin unlöslichen und aus flüchtigen Verbindungen. Da wässerige Lösung reinen Indicans nie ohne theilweise Zerlegung verdampft werden kann und die dabei gebildeten Produkte bei Behandlung mit Säuren dieselben Zersetzungsprodukte liefern, wie reines Indican mit Säuren, nur in quantitativ anderer Menge, so zog der Verf. die Waidblätter mit kaltem Alkohol aus, verdampfte in dem oben angeführten Apparat, löste in Wasser, setzte zu dem Filtrat überschüssige Schwefelsäure und filtrirte von der dabei ausgeschiedenen grünen fettigen Masse ab. Das Filtrat durchlief stets zwei bestimmte Zersetzungsphasen, deren Produkte für sich gesammelt und untersucht wurden. Der in Wasser unlösliche Theil der Zersetzungsprodukte kann auch kürzer so erhalten werden, dass man den mit siedendem Wasser bereiteten und abgeseihten Auszug der Waidblätter mit Bleizuckerlösung vermischt, vom grünen Niederschlag abfiltrirt und das Filtrat, nachdem es mit überschüssiger Schwefelsäure versetzt ist, vom schwefelsauren Bleioxyd trennt und eine Zeitlang erhitzt.

Die klare schwefelsaure Flüssigkeit, kalt hingestellt, wird bald trübe, bedeckt sich auf der Oberfläche mit einer blauen Haut und setzt dunkle Flocken ab, deren Bildung nach 24 Stunden aufhört. Dann tritt das zweite Stadium der Zersetzung ein. Das Filtrat setzt ein braunes Pulver ab, welches beim Erhitzen der Lösung stark sich mehrte und wenig oder kein Indigblau, nur etwas Indirubin und hauptsächlich andere Körper enthält. Das saure Filtrat davon enthält die anderen in Wasser löslichen Zersetzungsprodukte, von denen später die Rede sein wird.

Die in Wasser unlöslichen Substanzen wurden auf dieselbe Art behandelt, wie Berzelius die Bestandtheile des

rohen Indigos trennte. Nach vollständigem Auswaschen mit kaltem Wasser zog man sie mit verdünnter Natronlauge zuerst kalt, dann in der Wärme so lange aus, als sich etwas löste und schied sie dadurch in einen löslichen Theil (A) und in einen unlöslichen (B.) Die braune Lösung (A) gab mit Salzsäure einen flockigen braunen Niederschlag, der mit Wasser ausgewaschen, in siedendem weingeistigen Ammoniak zu Zeiten ganz, zu Zeiten theilweis sich löste. Das etwa Ungelöste war dunkelbraun und hatte die Eigenschaften des Indihumins (s. dies. Journ. LXVI, 329.) Das Filtrat davon gab mit Essigsäure einen dunkelbraunen Niederschlag, der erst mit Alkohol, dann mit heissem Wasser ausgewaschen rothbraun erschien und vom Verf. *Indifuscin* genannt wird. Aus dem Filtrat von diesem schied sich nach Zusatz von weingeistiger Bleizuckerlösung noch etwas Indifuscin-Bleioxyd aus und aus der davon getrennten Lösung nach Zusatz von Ammoniak ein mit wenig Indifuscin veruneinigtes Indiretin-Bleioxyd. Dieses zerlegte man durch Behandeln zuerst mit Essigsäure und dann mit heisser Salzsäure und trennte es vom Indifuscin durch Lösen in Alkohol. Beim Verdampfen der alkoholischen Lösung blieb Indiretin als brüchige harzähnliche Substanz zurück, die man durch erneute Behandlung mit Alkohol reinigte.

Der in Natronlauge unlösliche Antheil der Zersetzungsprodukte des Indicans (B) war dunkelpurpurbäulich und wurde mit siedendem Alkohol behandelt. Dabei blieb fast nur Indigblau ungelöst und die bräunlich purpurfarbene Lösung, heiss abfiltrirt, gab mit Ammoniak und weingeistiger Bleizuckerlösung einen braunen Niederschlag von Bleiverbindungen des Indifuscins und anderer durch Natron nicht vollständig ausgezogenen Substanzen. Das Filtrat davon war prächtig purpurfarbig und liess nach Zusatz von überschüssiger Essigsäure, Abdestillation bis auf  $\frac{1}{6}$  seines Volums und Verdünnen mit viel Wasser alles Gelöste in Gestalt schmutzig purpurner Flocken fallen. Diese wurden zuerst mit dünner Natronlauge ausgezogen, welche nur wenig aufnahm, dann ausgewaschen und trocken mit ein wenig kaltem Alkohol behandelt, der eine eigenthüm-

liche Substanz — *Indifulvin* — löste. Diese wurde von ein wenig beigemengtem Indirubin durch Lösen in schwachem Weingeist befreit und blieb bei Verdunsten des letztern als glänzendes, röthlich gelbes Harz zurück.

Die in kaltem Alkohol unlösliche Substanz besteht wesentlich aus Indirubin, gemengt mit Indifulvin, und man kann ersteres am besten dadurch ausziehen, dass man es mit alkalischer Zinnchlorürlösung kocht, heiss filtrirt und den an der Luft gebildeten röthlichpurpurfarbigen Absatz mit Wasser auswäscht und in Alkohol löst. Die purpurne weingeistige Lösung hinterlässt reines Indirubin als dunkelbraune amorphe Masse. — Das in der Zinnchlorürlösung unlösliche braune Pulver enthält noch Indifulvin, welches mit Alkohol entfernt werden kann und dann bleibt wiederum ein Rückstand, der aus einer innigen Mischung von Indirubin und Indifulvin besteht.

Demnach sind die durch Einwirkung der Säuren auf Indican entstandenen Produkte sechs an der Zahl.

Das in Alkohol lösliche Indigblau wurde durch Reduction mittelst Traubenzucker gereinigt, und hatte alle Eigenschaften und die Zusammensetzung des aus Indigo dargestellten.

Das *Indirubin* wurde einmal, als sehr reines Indican zerlegt worden, in Gestalt langer Nadeln aus Alkohol krystallisirt erhalten, die in durchfallendem Licht roth erschienen. In Alkohol und concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit Purpurfarbe, Wasserzusatz zur schwefelsauren Lösung, veranlasst einen dunkeln Niederschlag, während die überstehende Flüssigkeit schön purpurn bleibt. Zwischen zwei Uhrgläsern kann es in purpurfarbigen Nadeln sublimirt erhalten werden, die sich eben so in Alkohol lösen und daraus krystallisiren, und dies scheint die Eigenschaft des völlig reinen Indirubins zu sein. Durch kochende Salpetersäure wird es zerlegt. In Alkalien ist es völlig unlöslich, ausser wenn dieselben eine desoxydirende Substanz, wie Zinnchlorür, Traubenzucker u. dgl. enthalten.

Die selbst aus grossen Quantitäten Indican erhaltene Menge Indirubin war zu weiterer Reinigung und Prüfung unzureichend. Aber der Verf. verschaffte sich eine reich-

lichere Ausbeute aus trocknen Blättern von *Indigofera tinctoria*, die er aus Indien erhalten hat und welche durch eine eigenthümliche grünliche Purpurfarbe und bläulichen Schimmer sich auszeichneten. Sie wurden bis zum Verlust dieses Ansehens in kochende Zinnchlorür-Natronlösung eingetaucht und die grünliche Lösung setzte man in flachen Gefässen der Luft aus. Das hierbei sich ausscheidende purpurfarbige Häutchen wurde nochmals in alkalischer Zinnchlorürlösung aufgenommen, und bei seiner nachherigen Ausscheidung mittelst Fliesspapier abgezogen, mit Aetznatron vom Fett befreit, mit Säuren und Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt. Die seidenglänzenden Nadeln waren zwischen Purpurfarbe und Chocolatebraun, gerieben metallisch glänzend, verflüchtigten sich in gelbrothen Dämpfen, und setzten sich in schönen langen Nadeln wieder an. Sie lösten sich in kalter concentrirter Schwefelsäure mit Purpurfarbe und schieden sich beim Verdünnen nicht wieder aus. Die erwärmte Lösung wird blasser und entwickelt etwas schweflige Säure, bei Absättigung mit Soda verliert sie ihre Farbe nicht, aber durch Ueberschuss von Natron oder Ammoniak. Die schwefelsaure Lösung färbt Baumwolle, Wolle und Seide schön purpurn. In kalter Salpetersäure von gewöhnlicher Concentration löst sich Indirubin mit Purpurfarbe, leichter noch und völlig beim Erwärmen, aber bei fortgesetztem Erhitzen wird die Lösung gelb. Sie hinterlässt verdampft einen braunen Rückstand, der theilweis in Wasser unlöslich ist, theils Pikrinsäure enthält. — Ein Gemisch von chromsaurem Kali und Schwefelsäure, welches Indigblau siedend leicht zersetzt, ist auf Indirubin von geringer Wirkung. — Unter Wasser mit Chlorgas behandelt, liefert das Indirubin allmählich eine blaue harzähnliche Masse, die sich in Alkohol löst und nicht krystallisirt. — Gegen Alkalien und alkalische Zinnoxidullösung verhält es sich wie das aus Indican dargestellte (s. oben); wenn die gelbe Lösung des alkalischen Zinnsalzes in ein Stück Calico getaucht wird, so nimmt dieses nachher an der Luft eine Purpurfarbe an, die weder von Säuren noch Seifen angegriffen wird. Salzsäure fällt aus solcher Lösung einen schmutzig gel-

ben Körper, der an der Atmosphäre allmählich purpurn wird. — Beim Erhitzen mit Natronkalk bilden sich Dämpfe, die nach Benzol riechen, alkalisch reagiren und sich theils zu Nadeln verdichten. — Das Indirubin wird in alkoholischer Lösung nicht durch Bleizucker und Ammoniak gefällt.

Die Analyse des Indirubins führte zu dem Resultat, dass es dieselbe Zusammensetzung wie das Indigblau hat, in 100 Theilen wurde gefunden:

C	72,78
H	4,16
N	10,50
O	12,56

### LIII.

## Ueber das Crotonöl.

Das aus den Samen von *Croton Tiglium* gepresste Oel, über dessen wirksame Bestandtheile bisher nicht ganz übereinstimmende Ansichten herrschten, hat Dr. Th. Schlippe zum Gegenstand neuer Mittheilungen gemacht. (Ann. d. Chem. u. Pharm. CV, 1.)

I. Das dazu verwandte Oel stellte der Verf. aus dem Granatillsamen dar, indem er letztere zerstampft warm presste und den Pressrückstand mit 85proc. Alkohol wiederholt im Verdrängungsapparat behandelte. Der Weingeist löste nicht das Oel, sondern verdrängte es nur und es hatten sich zwei Schichten gebildet, eine untere ölige, die auf 14 Th. Oel 1 Th. Weingeist enthielt, und eine obere dünnflüssige, die auf 23 Th. Weingeist 1 Th. Oel enthielt. Aus den mit Alkohol durchtränkten Presskuchen wurde noch eine ansehnliche Ausbeute eben solcher Flüssigkeit erhalten. Nach Verdünnen mit Wasser wurde der Weingeist abdestillirt und aus dem farblosen Wasser, auf welchem das Oel schwamm, schieden sich beim Erkalten schmutzig gelbe Krystalle aus.



Rücksichtlich des Hautreizes waren die auf verschiedene Art gewonnenen Oele von ungleicher Wirkung, das in Weingeist gelöste war das wirksamste, demnächst das unter der weingeistigen Lösung befindliche und zuletzt die beiden durch Pressen der Samen und des Presskuchens erhaltenen. Ganz entgegengesetzte Ansichten haben Piedegnal und Soubeiran, welche das gepresste und mittelst Weingeist gewonnene für gleich halten.

Das durch Pressen gewonnene Oel — das in den Apotheken gebräuchliche — war dickflüssig, bräunlich, von stark ranzigem Geruch und schied beim Abkühlen feste Fette aus. Das durch alkoholische Natronlösung von Harz und freier Säure befreite neutrale Oel war schwachgelb, fast nicht hautreizend, roch wie Senegaabsud und löste sich in 35 Th. Weingeist von 85 p. C. bei gewöhnlicher Temperatur. Es bestand nur aus neutralen Fetten.

II. Um die in den Fetten vorhandenen fetten Säuren abzuscheiden, wurde das ausgepresste Oel mit starker Natronlauge verseift, die braune Seife dreimal ausgesalzt und die nun gelbliche Seife von der fast schwarzen Unterlauge abgehoben, hierauf in Wasser nebst etwas Soda gelöst und durch Chlorcalcium gefällt. Die gewaschene gepresste, getrocknete und gepulverte Kalkseife zog man mit Aether aus und den Rückstand, welcher in Wasser zerrührt und durch Erwärmen vom Aether befreit war, zersetzte man mittelst Salzsäure im Kochen. Der erstarrte Talgkuchen wurde einmal aus warmem Weingeist krystallisirt und von der braunen Mutterlauge frei gewaschen. Hierauf löste man das Auskrystallisirte in sehr viel Weingeist und fällte fractionirt mit alkoholischer Lösung von essigsaurer Magnesia, dann mit essigsauerm Baryt, zuletzt mit Wasser und Natron. Aus den mit Wasser erwärmten und vom Alkohol befreiten Magnesia- und Barytsalzen wurden durch Salzsäure die fetten Säuren abgeschieden und diese aus Alkohol umkrystallisirt. Man erhielt endlich auf diese Art drei Säuren mit den Schmelzpunkten  $69^{\circ}$ ,  $62^{\circ}$  und  $53,8^{\circ}$ , deren Analysen die Formeln  $C_{36}H_{72}O_4$ ,  $C_{32}H_{64}O_4$ ,  $C_{28}H_{56}O_4$  ergaben, also Stearinsäure, Palmitinsäure und Myristinsäure. Bei einer Destillation des rohen Crotonöl

mit Wasser setzten sich im Kühlrohr Krystalle einer Säure ab, die an Ammoniak und Baryt gebunden und daraus durch Salzsäure frei gemacht, den Schmelzpunkt  $43,8^{\circ}$  besaßen, demnach Laurinsäure zu sein schienen.

III. Aus der ätherischen Lösung der Kalkseife (s. oben II.) wurden eine oder mehrere Säuren darzustellen versucht, die nicht zur Reihe  $C_nH_nO_4$  gehören. Nachdem der Aether bis zur Entstehung eines Niederschlags abdestillirt war, setzte man Weingeist und hierauf kohlen-saure Kalilösung zu; die gelbe Lösung der Kaliseife fällte man mit Chlorbaryum und die Barytseife zog man mit kochendem Weingeist aus. Das Filtrat schied weisse kleinblättrige Gebilde aus, die beim erneuten Kochen mit Weingeist schmolzen. Dieselben wurden abgepresst und bei  $90^{\circ}$  im Wasserstoffstrom getrocknet, wobei sie farblos blieben. Zwei Analysen zufolge enthielten sie, aus zwei Portionen der Kalkseife gewonnen, 22,9 p. C. Baryterde.

Die Barytseife, aus welcher Alkohol nichts mehr auszog, gab an Aether ein Barytsalz ab, welches nach wiederholtem Ausfällen mit Weingeist 32,12 p. C. Baryterde enthielt.

Aus einem fernern Antheil der ätherischen Kalkseifenlösung wurden nach einander noch Barytsalze erhalten, die 24,7, 23,02, 23,1 und 29,3 p. C. Baryt enthielten, woraus hervorgeht, dass wenigstens zwei Barytsalze gemengt sein mussten. Nimmt man an, die Säuren gehörten der Oelsäurereihe an, so können die beiden Salze  $BaC_{34}H_{31}O_3$  und  $BaC_{20}H_{17}O_3$  gewesen sein, deren ersteres 22,84, das letztere 32,2 p. C. Baryterde enthält. Obwohl das Crotonöl mit salpetriger Säure nicht erstarrt und zu den trocknenden Oelen gezählt wird, so folgt daraus doch nicht, dass es nicht Säuren der Reihe  $C_nH_{n-2}O_4$  enthalten könne. Denn man braucht nur wenig trocknendes Oel zu einem Oelsäureglycerid zu setzen, um die Erstarrung durch salpetrige Säure zu verhindern und dann ist es noch eine offene Frage, ob die niedrigeren Glieder der Oelsäurereihe überhaupt eben so wie die höhern gegen salpetrige Säure sich verhalten. Schliesslich spricht der Verf. die Ansicht

aus, dass das Crotonöl kein eigentlich trocknendes sei, es verdicke sich zwar und werde zähflüssig, aber nie trocken, und dieses rühre davon her, dass beim Ranzigwerden viel feste fette Säure frei werde und sich in dem Oel löse.

IV. Die schwarze Unterlage (s. oben II.) entfärbte sich beim Uebersättigen mit Weinsäure, die Flüssigkeit enthielt aber schmutziggelbe Flocken, die beim Kochen schwarze spröde Massen bildeten. Diese lösten sich nur in Weingeist oder alkalischem Wasser, erweichten bei  $114^{\circ}$ , und wirkten nicht hautreizend. Sie sind das Zersetzungsprodukt eines indifferenten krystallinischen Stoffs, der mittelst Wasser aus Crotonöl oder dem weingeistigen Auszug der Samen erhalten werden kann und sich in kalter Natronlauge mit brauner Farbe löst, beim Kochen aber damit zersetzt. Dieser Stoff ist stickstoff- und schwefelfrei und wird aus seiner Lösung in Natron durch Essig- oder Salzsäure wieder abgeschieden, löst sich jedoch in einem Ueberschuss der Fällungsmittel beim Erwärmen.

V. Destillirt man die mit Weinsäure vermischte Unterlage, so erhält man ein stark riechendes Destillat, welches eine eigenthümliche Säure enthält, der Verf. nennt sie *Crotonsäure*. Um diese rein zu gewinnen stellt man aus dem Destillat das Barytsalz dar und zersetzt dasselbe durch Phosphorsäure von  $108^{\circ}$  Siedepunkt, wobei sich ein wasserhelles öartiges Liquidum auf die Oberfläche der siedenden Flüssigkeit erhebt. Dieses ist ein Gemenge von Säuren und ihm kommt nicht die hautreizende Wirkung zu, wie Brandes behauptet, auch riecht es nicht auffallend scharf.

Mit Wasserdämpfen destillirt erstarrt es nicht bei  $-7^{\circ}$  und löst sich in viel Wasser vollständig, wenn dieses keine Salze irgend welcher Art enthält. Aus diesem Gemenge mehrerer Säuren wurde auf folgende Art die reine Crotonsäure dargestellt, man destillirte das trockne Barytsalz mit starker Weinsäurelösung und fing nur den zu Anfang übergelenden Antheil auf. Dieser wurde mit Silberoxyd behandelt und zweimal ausgekocht. Die Filtrate setzten erkaltend ein Silbersalz mit 52,6 p. C. Silber ab, und die Mutterlaugen davon gaben, im Vacuo verdampft, zwei Silbersalze von übereinstimmender Zusammensetzung, deren

Säure die reine Crotonsäure ist. Diese besteht aus  $C_3H_6O_4$  und das Silbersalz aus  $AgC_3H_5O_3$ .

			Berechnet.
C	24,57	24,40	24,87
H	2,62	2,80	2,59
Ag	55,90	56,13	55,95
O			16,59

Da die Formel der Crotonsäure ein Homologon der Oelsäure ist, so versuchte der Verf. an ihr die Spaltung mittelst schmelzenden Kalis, wonach nur Essigsäure entstehen müsste ( $C_3H_6O_4$  und  $2\dot{K}\dot{H} = 2(\dot{K}C_4H_3O_3)$  und  $2H$ ) und die Nachweisung der Essigsäure gelang vollkommen. Eine weitere Beobachtung lieferte noch stärkere Stützen für jene Annahme.

Als nämlich die Zersetzung des rohen Barytsalzes mit Weinsäure weiter fortgesetzt wurde, ging gegen Ende der Destillation eine Säure über, welche im Halse des Kühlrohrs wasserhelle Krystalle bildete. Diese wurden gewaschen und besaßen den Schmelzpunkt der Angelicasäure; das daraus dargestellte Silbersalz enthielt 53,03 p. C. Silber, das angelicasaure Silberoxyd enthält 53,18 p. C. Silber.

Es finden sich also im Crotonöl niedere Glieder der Oelsäurereihe und die Crotonsäure füllt die Lücke zwischen der Acrylsäure und der Angelicasäure aus. Alle drei haben ein ähnliches Verhalten gegen Eisenoxydsalze. Die letztern werden durch acrylsaure Salze rothbraun, durch crotonsäure braungelb, durch angelicasaure dunkelgelb gefällt. Diese beiden Säuren sind als Glyceride im Crotonöl enthalten, denn es liess sich das Glycerin in der Unterlage nachweisen.

VI. Der blasenziehende Bestandtheil des Crotonöls, welchen der Verf. *Crotonol* nennt, wurde in Gestalt eines farblosen nur schwach weingelb gefärbten terpenthinähnlichen Stoffes erhalten, der 4 p. C. vom Gewicht des Oels ausmacht und den Analysen zufolge am nächsten der empirischen Formel  $C_{18}H_{14}O_4$  entspricht, in 100 Th.:

	Mittel aus 6 Analysen.	Berechnet.
C	69,84	70,13
H	9,35	9,09
O		20,77

Man erhält es auf folgende Art: man schüttelt Crotonöl mit weingeistiger Natronlösung bis zur Milchbildung, erwärmt einige Zeit gelinde und drängt dann durch Wasserzusatz oder durch Kochsalzlösung die milchigen Theile an die Oberfläche, wo sie eine Oelschicht bilden. Dieses fette Oel entfernt man durch nasse Filtra völlig und aus dem Filtrat wird durch Wasser und Salzsäure ein zweites Oel — unreines Crotonol — abgeschieden. Dieses wird in kalter alkoholischer Lösung mit frischem Bleioxydhydrat geschüttelt, wobei ein flockiger oder schmieriger Absatz entsteht und hierauf mit viel Wasser und etwas Natron versetzt. Aus der milchig gewordenen Flüssigkeit scheidet sich allmählich, namentlich bei Zusatz von Chlorcalcium, ein klares Oel ab, welches auf einem nassen Filter gesammelt, ausgewaschen und in Aether gelöst wird. Nachdem die ätherische Lösung mit Wasser geschüttelt ist, hebt man sie ab und verdunstet den Aether im Vacuo. Dabei bleibt das oben beschriebene Crotonol zurück, welches seine normale Zähigkeit erst nach mehren Tagen erreicht.

Obwohl die scharfen Ausdünstungen des Crotonöls eine Flüchtigkeit des scharfen Stoffs verrathen, so konnte dieser doch auf keine Weise durch Destillation abgeschieden werden, weder im stark luftverdünnten Raum, noch im Kohlensäurestrom; er scheint sich vielmehr in der Wärme zu zerlegen.

Dass Crotonol durch Natronlauge beim Erhitzen zerstört wird, ist schon oben gesagt. Durch Kochen mit Wasser oder sehr verdünnter Schwefelsäure zersetzt es sich gleichfalls und liefert ein Oel, welches auf dem übergegangenem Wasser schwimmt und wie Moder riecht; im Rückstand bleibt eine schwarze harzige Masse.

Warum Crotonol mit kochendem Wasser so leicht sich

zersetzt, während Crotonöl lange mit Wasser gekocht werden kann, ehe es seine Schärfe verliert, liess sich durch Versuche nicht ausmitteln.

VII. In Bezug auf die giftigen Wirkungen der Bestandtheile des Crotonöls hat der Verf. folgende Resultate erhalten.

Die Crotonsäure, welche Pelletier, Caventon und Brandes an Vögeln tödtlich wirkend fanden, hat der Verf. an Fröschen eben so wirksam gefunden, aber nicht so an Kaninchen, diese vertrugen wiederholte Gaben von 0,1 Grm. ohne welche Belästigung. Angelicasaures Natron tödtete wie das crotonsaure Frösche in Gaben von 2 Gran trocknen Salzes. Demnach ist bei dem geringen Gehalt an dieser Säure dem Crotonöl dieserhalb keine giftige Wirkung zuzuschreiben.

Von Crotonol konnten Kaninchen 0,1 Grm. in Mandelöl nehmen, die Eingeweide des getödteten Thieres waren ganz normal. Also ist das Crotonol nur der blasenziehende, aber nicht der Stoff, welcher das heftige Purgiren bei Genuss von Crotonöl verursacht. Auch wirkten von den einzelnen Produkten der Zerlegung des Crotonöls weder das mit alkoholischer Natronlösung behandelte Oel, noch das aus dem Bleiniederschlag (s. oben VI) nach Behandlung mit Schwefelwasserstoff und Weingeist durch Verdunstung des letztern erhaltene Oel, noch auch der kryställinische Stoff (s. oben IV) auf Kaninchen purgirend und es geht daraus hervor, dass durch die Behandlung des Crotonöls mit verschiedenen Agentien der laxirende Stoff zerstört sein muss.

---

## LIV.

## Ueber Verbindungen von Kohlenwasserstoffen mit Pikrinsäure.

Von

J. Fritzsche.

*(Bullet. de St. Pétersbourg. No. 370.)*

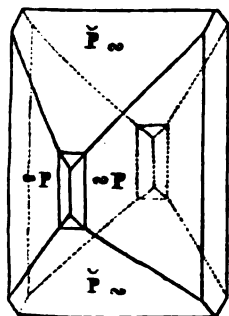
Im Verfolge einer Arbeit über verschiedene Produkte der Destillation der Steinkohle beobachtete ich eine ausgezeichnete rothe Färbung, welche zwei der festen, von mir für Kohlenwasserstoffe gehaltenen Produkte von hohem Schmelzpunkte beim Zusammenbringen mit Pikrinsäure annahmen. Als Ursache dieser Färbung erkannte ich bald die Bildung einer Verbindung der Pikrinsäure mit diesen Körpern, was mich veranlasste, auch andere Kohlenwasserstoffe in Bezug auf ihre Fähigkeit, mit Pikrinsäure Verbindungen einzugehen, zu untersuchen und ich fand in der That, dass noch mehreren anderen derartigen Körpern diese Eigenschaft zukommt. Drei solcher Verbindungen sind es, deren Untersuchung gegenwärtig beendet ist, und über welche ich meine Beobachtungen in Folgendem bekannt machen will, indem ich mir vorbehalte, diesen Gegenstand weiter zu verfolgen und bald weitere Mittheilungen darüber zu machen.

## I. Pikrinsäure und Benzin.

Reines, durch mehrmalige Krystallisation von fremden Beimengungen möglichst befreites Benzin löst schon bei der gewöhnlichen Temperatur Pikrinsäure in nicht unbedeutender Menge auf (8—10 p. C.), in viel grösserem Verhältnisse aber in der Wärme, und daher erhält man beim Erkalten einer in der Siedhitze gesättigten Lösung eine reichliche Krystallisation, welche aber nicht aus reiner Pikrinsäure, sondern aus einer Verbindung derselben mit Benzin besteht. Diese Verbindung bildet glänzende, hellgelbe Krystalle, welche, so lange sie in der Mutterlauge oder in einer mit Benzin gesättigten Atmosphäre sich be-

finden, vollkommen durchsichtig sind und bleiben, beim Liegen an der Luft aber augenblicklich durch Verdunsten von Benzin sich zu verändern beginnen. Zuerst entstehen auf den Krystallen weissgelbe, matte Flecken, diese verbreiten sich aber bald über die ganze Oberfläche, und dringen allmählich tiefer in die Krystalle ein, bis endlich aus diesen unter Beibehaltung ihrer Form alles Benzin entwichen und nur noch ein durch gelinden Druck zerfallendes Aggregat kleiner Krystalle von Pikrinsäure zurückgeblieben ist. In Folge dieses Verhaltens war es Herrn v. Sokoloff, welcher auf meine Bitte die Bestimmung der Krystallform dieser Verbindung zu übernehmen die Güte gehabt hat, unmöglich, die gut ausgebildeten Krystalle, welche ich bis zu einer Grösse von mehreren Linien im Durchmesser erhielt, zu messen, und ich muss mich daher begnügen, folgende von ihm zur Publication erhaltene Notizen darüber mitzuthemen.

„Die Krystalle gehören zum rhombischen Systeme. Am häufigsten trifft man die Combination eines verticalen Prisma  $\infty P$ , mit einem brachydiagonalen Doma  $\check{P}\infty$ , mit



der makrodiagonalen Endfläche  $\infty P\infty$ , und mit wenig entwickelten Flächen eines verticalen Prisma  $\infty Pm$  und eines spitzeren brachydiagonalen Doma  $n\check{P}\infty$ , wie dies aus der nebenstehenden Figur ersichtlich ist. Die zwei letzten Formen fehlen nicht selten gänzlich, dagegen findet sich zuweilen die brachydiagonale Endfläche  $\infty P\infty$ , und noch seltener die basische Endfläche  $oP$ .“

Bei einer so überaus leichten Zersetzbarkeit der Verbindung konnte ich nicht hoffen, genaue Resultate bei der Analyse zu erhalten, und dies ist mir auch in der That nicht gelungen; dennoch aber habe ich vollkommen brauchbare Zahlen erhalten, welche es ausser Zweifel setzen, dass die Verbindung aus gleichen Aequivalenten Benzin und Pikrinsäure besteht. Um die Krystalle möglichst von



aller aussen anhängenden Mutterlauge zu trennen, brachte ich sie in noch feuchtem Zustande in ein Glasgefäss mit eingeriebenem Stöpsel, dessen Wände mit einer mehrfachen Lage Fließpapier ausgelegt waren, und liess sie darin unter öfterem Umschütteln so lange stehen, bis sie dem Aussehen nach trocken waren, ohne jedoch die oben erwähnten matten Stellen zu zeigen. Von diesen Krystallen wurden 3,060 Grm. in einem Platintiegel so lange einer gelinden Wärme ausgesetzt, bis sie nichts mehr an Gewicht verloren, und dabei als Rückstand 2,257 Grm. oder 73,76 p. C. Pikrinsäure erhalten. Bei einer zweiten Analyse wurden 3,175 Grm. der Verbindung zuerst bei der gewöhnlichen Temperatur so lange stehen gelassen, bis alles Benzin verflüchtigt zu sein schien, und erst dann der Rückstand einer höheren Temperatur ausgesetzt, wobei 2,309 Grm. oder 72,72 p. C. Pikrinsäure erhalten wurden. Endlich wurden noch 1,507 Grm. auf dieselbe Weise behandelt und gaben 1,107 Grm. oder 73,46 p. C. Pikrinsäure als Rückstand. Das Mittel aus diesen drei Analysen beträgt 73,276 p. C., die Rechnung aber verlangt 74,594 p. C., und es ist also im Mittel nur 1,318 p. C. Benzin zu viel erhalten worden, was jedenfalls darin seinen Grund hat, dass die Krystalle etwas Mutterlauge eingeschlossen enthielten.

	In 100 Theilen:	
	Berechnet.	Gefunden.
Benzin	975,00 *)	25,406
Pikrinsäure	2862,68	74,594
	3837,68	100,000

Die Verbindung des Benzins mit der Pikrinsäure schmilzt in erhöhter Temperatur zu einer klaren Flüssigkeit von hellgelber Farbe; meine Versuche, den Schmelzpunkt derselben genau zu bestimmen, haben mich aber zu keinem sicheren Resultate geführt, und ich kann nur anführen, dass dieser Punkt zwischen 85° und 90° C. liegt. Alkohol und Aether lösen die Verbindung auf, entziehen ihr aber nicht, wie ich erwartete, das in ihnen viel leicht-

\*) Alle Berechnungen in dieser Abhandlung sind nach den Tabellen von R. Weber ausgeführt.

ter als die Pikrinsäure lösliche Benzin, und es behalten die Krystalle in diesen Lösungsmitteln ihre Durchsichtigkeit. Umkrystallisiren kann man die Verbindung aus ihnen nicht. Wasser löst schon bei der gewöhnlichen Temperatur unter Abscheidung von Benzin eine den Löslichkeitsverhältnissen entsprechende Menge Pikrinsäure aus der Verbindung auf, und zersetzt sie beim Kochen damit vollständig unter Verflüchtigung des Benzins mit den Wasserdämpfen.

## II. Pikrinsäure und Naphtalin.

Die Verbindung von Naphtalin mit Pikrinsäure erhält man sehr leicht, wenn man beide Substanzen mit Hülfe von Wärme in Alkohol löst und die Lösung erkalten lässt; sie scheidet sich dabei in goldgelben Nadeln aus, welche man ohne Gefahr einer Zersetzung auf einem Filter mit einer kleinen Menge Alkohol abspülen, und dann nach gelindem Pressen zwischen Fliesspapier an der Luft trocknen kann. Bringt man gesättigte, kalte, alkoholische Lösungen von Pikrinsäure und Naphtalin zusammen, so scheidet sich die Verbindung ebenfalls aus, nur in viel feineren Krystallen als aus der heissen Lösung. Zur Darstellung der Verbindung kann man sich auch des Benzins als Lösungsmittel bedienen.

Zur Analyse habe ich mich der aus heisser alkoholischer Lösung gewonnenen Verbindung bedient, und mich bei derselben, eben so wie bei der Analyse der Benzinverbindung, auf die Bestimmung der Pikrinsäure beschränkt. 1,500 Grm. der lufttrocknen Verbindung wurden mit verdünntem Aetzammoniak übergossen, und damit bis zum Schmelzen des abgeschiedenen Naphtalins erhitzt; nachdem hierauf die Flüssigkeit bis zum Erstarren des Naphtalins erkaltet war, wurde sie filtrirt und in einer Platinschale vorsichtig bis zur vollkommenen Trockne verdampft. Es wurden auf diese Weise 1,038 Grm. pikrinsaures Ammoniak erhalten, welche 0,966 Grm. oder 64,40 p. C. Pikrinsäure entsprechen. Die Rechnung verlangt für gleiche Aequivalente 64,15 p. C, und auch hier also hat sich, wie

beim Benzin, ein Aequivalent Pikrinsäure mit einem Aequivalente Kohlenwasserstoff verbunden.

		In 100 Theilen:	
		Berechnet.	Gefunden.
Naphtalin	1600,00	35,85	
Pikrinsäure	2862,68	64,15	64,40
	<hr/> 4462,68	<hr/> 100,00	

Die goldgelben Krystalle der Verbindung des Naphtalins mit der Pikrinsäure schmelzen bei  $+149^{\circ}$  C. zu einer klaren Flüssigkeit von tief orangegelber Farbe; es geht dabei keine Spur von Feuchtigkeit oder irgend eines anderen flüssigen Körpers weg, und es verflüchtigt sich nur ein wenig Naphtalin. Alkohol, Aether und Benzin lösen die Verbindung unverändert auf, und beim Verdunsten scheidet sie sich eben so wieder ab; Wasser dagegen entzieht bei der gewöhnlichen Temperatur den Krystallen oberflächlich Pikrinsäure. Beim Kochen mit Wasser verflüchtigt sich Naphtalin, indem die Verbindung sich langsam zersetzt, ein Theil des Naphtalins aber löst sich dabei in der Lösung der Pikrinsäure auf, und aus der kochend filtrirten Lösung setzen sich beim Erkalten feine mikroskopische Nadeln der Verbindung von Naphtalin mit Pikrinsäure ab, welche also ein wenig löslich in Wasser ist.

### III. Pikrinsäure und der Kohlenwasserstoff $C_{28}H_{10}$ .

Der Beschreibung dieser Verbindung muss ich einige vorläufige Mittheilungen aus einer Arbeit vorausschicken, welche ich bereits seit einiger Zeit über die festen Produkte der Destillation der Steinkohle unternommen habe. Das Material zu dieser Arbeit hatte ich auf folgende Weise erhalten. Eine grössere Menge des bei der Destillation des Steinkohlentheers zuletzt übergehenden schweren Oeles, welches ich vor einigen Jahren aus der Fabrik der Herren Kurtz, Cropper u. Comp. in Liverpool erhalten hatte, war längerer Zeit einer niederen Temperatur ausgesetzt gewesen und hatte dabei eine beträchtliche Menge eines festen Körpers abgesetzt. Um diesen von dem dickflüssigen Oele zu trennen, brachte ich zuerst die ganze Masse auf einen leinenen Spitzbeutel und liess sie in der Kälte möglichst abtropfen, dann aber strich ich die auf dem

Beutel zurückgebliebene schmierige, noch sehr viel von dem Oele enthaltende Masse in dünnen Lagen auf Fliesspapier, und erneuerte dieses so lange, bis endlich nach langem Liegen und vielmaligem Wechseln des Papiers das Produkt nur noch beim Drücken zusammenballte. Bei Versuchen über das Verhalten dieser Masse gegen Lösungsmittel erkannte ich bald, dass ich es mit einem Gemenge zu thun hatte, und durch Anwendung von Schwefelkohlenstoff, Benzin, Aether und Alkohol gelang es mir, dieses Gemenge in mehrere Substanzen zu zerlegen. Eine derselben erkannte ich bald als *Paraffin*, als ich aber die Charaktere der anderen mit den Beschreibungen der unter den Namen *Anthracen*, *Pyren* und *Metanaphtalin* in den Handbüchern aufgeführten Körper verglich, fand ich keinen derselben mit den meinigen übereinstimmend, und musste also annehmen, dass entweder mir die sehr schwierige Trennung derselben von einander noch nicht hinreichend gelungen sei, oder dass die beschriebenen Körper, über welche man theils nur mit sehr kleinen Mengen gearbeitet hatte, nicht rein gewesen seien. Mit dem weiteren Studium dieses Gegenstandes beschäftigt war ich so glücklich, die im Eingange erwähnten interessanten Verbindungen zweier derselben mit Pikrinsäure zu entdecken, und da ich hoffte, nun ein bequemes Mittel zur Darstellung dieser Körper in reinem Zustande und zur Bestimmung ihres Atomgewichtes gefunden zu haben, so untersuchte ich vor allen Dingen diese Verbindungen. Die eine derselben, welche ein Produkt enthält, das sich ziemlich leicht in kochendem Alkohol löst, sich aber beim Erkalten dieser Lösung grossentheils wieder in voluminösen, blättrigkrystallinischen Flocken von unbestimmbarer Form wieder ausscheidet, und dessen Schmelzpunkt ungefähr bei  $+210-220^{\circ}$  liegt, erhielt ich, als ich dieses Produkt mit einem Ueberschusse von Pikrinsäure in Alkohol, Aether oder Benzin kochend löste, beim Erkalten dieser Lösungen in Krystallnadeln von schön rother Farbe. Durch Ammoniak auf gleiche Weise wie die obige Naphtalinverbindung zersetzt gaben diese rothen Nadeln in mehreren Analysen von 57,6 bis 58,2 p. C. Pikrinsäure und von 41,4 bis 42,1

p. C. des fraglichen Körpers; die Elementaranalyse dieses Körpers zeigte mir aber, dass derselbe nicht nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehe, sondern dass in seine Zusammensetzung noch ein dritter, als Verlust bei der Analyse sich herausstellender Körper eingegangen sei. Da ich nun bei drei Analysen zu abweichende Resultate erhalten habe, um daraus eine Formel construiren zu können, und zwar namentlich: I.  $C$  88,66 p. C.,  $H$  4,76 p. C., Verlust 6,58 p. C.; II.  $C$  87,53 p. C.,  $H$  5,47 p. C., Verlust 7,0 p. C. und III.  $C$  88,17 p. C.,  $H$  5,55 p. C., Verlust 6,28 p. C.; so muss ich vermuthen, dass die untersuchte Verbindung mit Pikrinsäure noch ein Gemenge ist, und habe sie daher vorläufig zurückgelegt, bis weitere Untersuchungen diese Differenzen aufgeklärt haben werden.

Glücklicher war ich mit einem anderen aus jener Masse gewonnenen Körper, welchen es mir aber weder durch Alkohol noch durch Aether, sondern nur durch Anwendung von Benzin als Lösungsmittel mit Pikrinsäure zu verbinden gelang. Als ich diesen Körper mit überschüssiger Pikrinsäure in kochendem Benzin löste, erhielt ich beim Erkalten tiefrothbrunne Krystalle von ungefähr 2 Linien Länge und  $\frac{1}{4}$  Linie Durchmesser, welche jedoch sich nicht zu genauen Messungen eignete; mein verehrter College, Herr v. Kokscharoff, hat aber dennoch die Güte gehabt, einige Untersuchungen über die Krystallform anzustellen, und mir Folgendes Behufs der Publication darüber mitgetheilt.

„Die Krystalle sind rechtwinklige Prismen mit gerader Endfläche; das Prisma ist wahrscheinlich ein quadratisches, denn es findet sich fast an jedem Krystalle eine vertikale Fläche, welche zu der Fläche des Prisma unter einem Winkel von  $160^{\circ} 14'$  geneigt ist, was nahezu die Neigung der Fläche des achtseitigen Prisma  $\infty P2$  zu dem ersten quadratischen Prisma ist.“

Alkohol sowohl als Aether wirken zersetzend auf diese Verbindung ein, indem sie die Pikrinsäure viel leichter als den Kohlenwasserstoff lösen und daher erstere ausziehen, letzteren aber grösstentheils ungelöst zurücklassen, so dass man, mit Alkohol wenigstens, die Pikrinsäure gänz-

lich ausziehen kann. Wasser entzieht schon bei gewöhnlicher Temperatur den Krystallen der Verbindung oberflächlich Pikrinsäure, was sowohl aus der gelblichen Farbe hervorgeht, welche es annimmt, als auch aus der weissen Schicht von Kohlenwasserstoff, welche sich in Folge dieses Verhaltens allmählich auf der Oberfläche der Krystalle bildet; bei erhöhter Temperatur ist diese Einwirkung viel bedeutender, erreicht aber ihre Grenze, sobald die Schicht von Kohlenwasserstoff undurchdringlich wird. Den Schmelzpunkt der Verbindung fand ich, als ich ihn im Oelbade in einer an einem Ende zugeschmolzenen Glasröhre erhitzte, und mehrmals die Temperatur des Oelbades sowohl beim Schmelzen als auch beim Festwerden beobachtete, ungefähr bei  $+170^{\circ}$  C., während der des Kohlenwasserstoffs erst ungefähr bei  $+210^{\circ}$  C. liegt, eine Differenz, welche sich aus dem unter gleichen Verhältnissen von mir bei  $+120-125^{\circ}$  C. beobachteten Schmelzpunkte der Pikrinsäure erklärt.

Bei der Analyse habe ich zwar für die Bestimmung der Pikrinsäure und des Kohlenwasserstoffs nur annähernde Resultate erhalten, dagegen aber hat mir die Elementaranalyse sowohl der Verbindung als auch des Kohlenwasserstoffs allein so übereinstimmende und genaue Resultate gegeben, dass ich über die wahre Zusammensetzung beider nicht den geringsten Zweifel mehr haben kann. Folgendes sind die Resultate aller dieser Analysen.

I. 1,000 Grm. gaben durch Ausziehen mit Ammoniak und Sammeln des Kohlenwasserstoffs auf einem gewogenen Filter 0,440 Grm. oder 44,00 p. C. Kohlenwasserstoff, und durch Abdampfen der Flüssigkeit 0,602 Grm. pikrinsaures Ammoniak; diese entsprechen aber 0,560 Grm. oder 56,00 p. C. Pikrinsäure.

II. 1,438 Grm. auf dieselbe Weise behandelt gaben 0,625 Grm. oder 43,46 p. C. Kohlenwasserstoff und 0,873 Grm. pikrinsaures Ammoniak, welche 0,813 Grm. oder 56,54 p. C. Pikrinsäure entsprechen.

III. 0,329 Grm. des aus der Verbindung ausgeschiedenen und durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigten Kohlenwasserstoffes gaben bei der Verbrennung nach der

in meiner Abhandlung über die Zusammensetzung der Harmalaalkaloide\*) beschriebenen Methode 0,170 Grm. Wasser, welche 0,0188888 Grm. oder 5,74 p. C. Wasserstoff entsprechen. Es wurde ferner erhalten 1,132 Grm. Kohlensäure im Kaliapparate und 0,004 Grm. im Kalirohre, zusammen also 1,136 Grm. welche 0,3098212 Grm. oder 94,17 p. C. Kohlenstoff entsprechen.

IV. Von 0,420 Grm. desselben Präparates wurden auf gleiche Weise erhalten: 0,217 Grm. Wasser, welche 0,0241108 Grm. oder 5,74 p. C. Wasserstoff entsprechen; und Kohlensäure: im Kaliapparate 1,445 Grm. und im Kalirohre 0,005 Grm., zusammen also 1,450 Grm., welche 0,3954585 Grm. oder 94,15 p. C. Kohlenstoff entsprechen.

V. 0,882 Grm. der rothen Verbindung in ausgesuchten Krystallen gaben bei gleicher Behandlung 1,900 Grm. Kohlensäure im Kaliapparate und 0,006 Grm. im Kalirohre, zusammen also 1,906 Grm., welche 0,5198233 Grm. oder 58,94 p. C. Kohlenstoff entsprechen. Beim Abnehmen des Chlorcalciumrohres von der Verbrennungsröhre floss ein Tropfen des erhaltenen Wassers in letztere zurück, und da hierbei die Aussenseite des Korkes ein wenig benetzt wurde, so musste, als das Wasser in Dampf verwandelt und durch einen Gasstrom wieder in das Chlorcalciumrohr zurückgetrieben wurde, ein kleiner Verlust entstehen. Die ganze Menge des erhaltenen Wassers betrug 0,241 Grm., welche 0,0267776 Grm. oder 3,04 p. C. Wasserstoff entsprechen.

VI. Von 0,626 Grm. derselben Substanz wurden ohne allen Verlust erhalten 0,177 Grm. Wasser, welche 0,0196665 Grm. oder 3,14 p. C. Wasserstoff entsprechen; und ferner: Kohlensäure im Kaliapparate 1,347 Grm. und im Kalirohre 0,006 Grm., zusammen also 1,353 Grm., welche 0,3690036 Grm. oder 58,95 p. C. Kohlenstoff entsprechen.

Aus den Analysen V und VI ergibt sich, dass der Kohlenwasserstoff nur nach der Formel  $C_{28}H_{10}$  zusammengesetzt sein kann, wie die Vergleichung der gefundenen Zahlen mit den berechneten zeigt.

\*) *Bull. phys.-math. XII, p. 17.* — Dies. Journ. LX, p. 359.

		In 100 Theilen.	
		Berechnet.	Gefunden.
$C_{12} + 28$	3000,00	58,97	58,94
$H_8 + 10$	162,50	3,19	3,14
$N_3$	525,18	10,32	
$O_{44}$	1400,00	27,52	
	<hr/>	<hr/>	
	5087,68	100,00	

Für die Formel des Kohlenwasserstoffs sind diese Zahlen unbedingt entscheidend; ohne sie könnte die Zusammensetzung desselben noch durch manche andere Formel ausgedrückt werden, wie z. B. durch  $C_{24}H_9$ , welche 94,12 p. C. Kohlenstoff und 5,88 p. C. Wasserstoff verlangt, oder durch  $C_{30}H_{11}$ , welche 94,24 p. C. Kohlenstoff und 5,76 Wasserstoff fordert. Allein in Verbindung mit Pikrinsäure würde erstere Formel 56,54 p. C. Kohlenstoff, letztere aber 60,00 p. C. verlangen: Zahlen, welche für den vollkommen untadelhaften Gang der Analysen viel zu sehr mit den erhaltenen differiren, als dass sie einige Wahrscheinlichkeit für sich hätten.

Die für den Kohlenwasserstoff erhaltenen Zahlen stimmen ihrerseits vollkommen mit den nach der Formel  $C_{23}H_{10}$  berechneten, wie folgende Zusammenstellung zeigt.

		In 100 Theilen.	
		Berechnet.	Gefunden.
$C_{23}$	2100,00	94,38	94,16
$H_{10}$	125,00	5,62	5,74
	<hr/>	<hr/>	<hr/>
	2225,00	100,00	99,90

Ogleich ich nun auf diese Weise die Zusammensetzung des in Rede stehenden Kohlenwasserstoffes mit Bestimmtheit ausgemittelt zu haben glaube, und dabei eine Formel erhalten habe, welche keiner der bis jetzt für derartige Körper aufgestellten entspricht, so wage ich es bei dem jetzigen Standpunkte unserer Kenntnisse über die ihm verwandten und nahestehenden Körper dennoch nicht, ihn schon jetzt mit einem Namen zu belegen. Seinen Eigenschaften zufolge stimmt er in vielem mit Laurent's *Pyren* überein, unterscheidet sich aber davon wesentlich sowohl in der Zusammensetzung als auch hauptsächlich durch seinen viel höheren Schmelzpunkt. Allein auch mit dem *Anthracen* besitzt er Aehnlichkeit, und nur ein sorg-

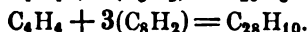
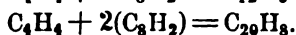


fältiges weiteres Studium aller dieser Körper, zu welchem ich die nicht unbedeutende Menge von Material, welche ich aus der obenerwähnten Masse noch zu gewinnen hoffe, bald zu benutzen gedenke, kann diese Verhältnisse aufklären.

Hier sei es mir erlaubt, noch auf einen Zusammenhang aufmerksam zu machen, in welchem der Kohlenwasserstoff  $C_{28}H_{10}$  mit Benzin und Naphtalin gedacht werden kann. Betrachtet man nämlich die Formeln:



so findet man, dass das Naphtalin sich vom Benzin durch einen Mehrgehalt von  $C_8H_2$  unterscheidet, und dass, wenn man  $C_8H_2$  der Formel des Naphtalins hinzufügt, man die des neuen Kohlenwasserstoffs erhält. Denkt man sich nun auch im Benzin den Kohlenwasserstoff  $C_8H_2$  enthalten, so würde das Benzin durch die Formel  $C_4H_4 + C_8H_2$  ausgedrückt werden können, das Naphtalin aber derselben Formel mit Verdoppelung, und der dritte Kohlenwasserstoff mit Verdreifachung des zweiten Gliedes entsprechen, wie es folgende Zusammenstellung zeigt:



Weit entfernt, diese Formeln für rationelle ausgeben zu wollen, glaubte ich doch diese Verhältnisse nicht unerwähnt lassen zu dürfen, da dergleichen Ansichten zu weiteren Schlüssen und Forschungen Veranlassung geben können.

## LV.

## Ueber die Produkte der Einwirkung der Salpetersäure auf die Phensäure\*).

Von

J. Fritzsche.

*(Bullet. de St. Pétersbourg. No. 371.)*

Im Jahre 1839 habe ich (Dies. Journ. Bd. XVI, p. 507) eine kurze Notiz über einen flüchtigen, die Eigenschaften einer Säure besitzenden Körper veröffentlicht, welchen ich in sehr geringer Menge bei der Einwirkung der Salpetersäure auf Indigo erhalten hatte. Spätere Bemühungen, diesen Körper in grösserer, zu einer Untersuchung hinreichender Menge zu erhalten, blieben fruchtlos, und ich war daher lange Zeit nicht im Stande, weitere Mittheilungen darüber zu machen. Im Jahre 1854 endlich bemerkte ich denselben charakteristischen Geruch, welcher mich zur Entdeckung jenes Körpers geführt hatte, auch bei der Einwirkung der Salpetersäure auf Phensäure, fand dass dieser Geruch von derselben Substanz herrühre, und war nun bald so glücklich, eine sichere Methode zu ihrer Darstellung in beliebiger Menge auszumitteln. Aus der Analyse sowohl der freien Säure als auch des Silbersalzes erkannte ich, dass diese Säure identisch ist mit dem Körper, welchen Professor Hofmann im Jahre 1850 in der neunten Abtheilung seiner Beiträge zur Kenntniss der flüchtigen organischen Basen unter dem Namen *Nitrophenol* als Produkt der Einwirkung von salpetriger Säure auf Anilin und von Salpetersäure auf Phenol kurz erwähnt (Dies. Journ. Bd. LIII, p. 385), dessen Zusammensetzung er durch die Formel  $C_{12} \left\{ \begin{array}{l} H_5 \\ NO_4 \end{array} \right\} O_2$  ausdrückt und

---

\*) Ich werde mich in dieser Abhandlung vorzugsweise der in Gerhardt's *Traité de Chimie organique* angenommenen Nomenclatur bedienen.

dessen weiteres Studium er sich vorbehalten hatte\*). Dieser Umstand hat mich nun zwar nicht von einer weiteren Verfolgung dieses Gegenstandes abgehalten, wohl aber veranlasst, zur Vermeidung aller Collisionen vor der Publication meiner Resultate Hofmann's weitere Mittheilungen abzuwarten. Nachdem nun jetzt Hofmann in Folge einer Besprechung bei der Versammlung der Naturforscher in Wien seine Resultate publicirt und mir die weitere Untersuchung dieses Capitels überlassen hat\*\*), schreite ich zur Publication meiner Arbeit, welche ausser der *Nitrophensäure* noch eine andere, mit ihr sich gleichzeitig bildende neue Säure kennen lehren soll.

Die Einwirkung der Salpetersäure auf die Phensäure ist schon im Jahre 1841 von Laurent studirt worden\*\*\*), welcher fand, dass dieselbe äusserst heftig ist, und dass jeder Tropfen Salpetersäure, welchen man auf Phensäure fallen lässt, ein Zischen erzeugt, wie glühendes Eisen, welches in Wasser getaucht wird. Als Produkte dieser Einwirkung erhielt Laurent die schon lange vorher bekannte, aber erst durch die Entdeckung der Phensäure hinsichtlich ihrer Constitution richtig erkannte †) *Trimitrophensäure*, und die neue *Bimitrophensäure*. Diesen beiden Substitutionsprodukten hat nun Hofmann das erste, bis dahin fehlende Glied, die (*Mono*) *Nitrophensäure* hinzugefügt, als welche sich auch ein von mir schon viel früher beobachtetes Produkt der Einwirkung der Salpetersäure auf Indigo ergeben hat. Diese drei Säuren sind aber die einzigen bis jetzt genau charakterisirten Produkte der Einwirkung der Salpetersäure auf die Phensäure. Zwar sagt Laurent in seiner ersten vorläufigen, an die Pariser Akademie gerichteten Notiz über die Phensäure, welche er

\*) S. *Quart. Journ. of the Chem. Soc.* III. p. 233. Dort ist die betreffende Abhandlung nicht als 9., sondern als 8. Abhandlung bezeichnet.

\*\*) *Ann. d. Chem. u. Pharm.* CIII, p. 347. 1857.

\*\*\*) *Ann. de Chim. et de Phys.* III, p. 200. 1841.

†) *Ann. de Chim. et de Phys.* II, p. 132. 1841.

damals noch als Kreosot bezeichnet\*), dass man daraus durch Salpetersäure nach und nach drei krystallisirte Säuren erhalte, und da er die flüchtige Nitrophensäure deshalb nicht kennen konnte, weil er zur Darstellung der Nitrokörper nicht die reine Phensäure, sondern unmittelbar das sie enthaltende, zwischen + 160—190° kochende Steinkohlenöl anwendete, wahrscheinlich auch nur deshalb die flüchtigen, bei dieser Einwirkung auftretenden Produkte unbeachtet liess, so muss ich annehmen, dass er damals schon die bereits oben erwähnte neue Säure gekannt habe, dass ihm aber, da alle weiteren Mittheilungen darüber fehlen, ihre Darstellung später nicht wieder gelungen sei. Ausser diesen Säuren erwähnt Runge\*\*) eines aus der Carbolsäure durch Salpetersäure entstehenden schwarzen Harzes, so wie eines rothbraunen, in Natronlauge mit dunkelgelbbrauner Farbe löslichen Körpers, und endlich führt auch Hofmann\*\*\*) an, dass bei der Einwirkung der Salpetersäure auf eine Lösung der Phensäure in Wasser die Flüssigkeit braun werde und Harz ausscheide.

Meinen Erfahrungen zufolge treten nun ausser allen den bereits angeführten Produkten bei der Einwirkung der Salpetersäure auf Phensäure, wenigstens unter den sogleich näher anzugebenden Umständen, noch Cyanwasserstoff und Ammoniak auf; ausserdem aber ist es mir gelungen, aus dem harzartigen Körper zwei Säuren auszuziehen, von denen die eine krystallinisch und mit der Nitrophensäure gleich zusammengesetzt, aber nicht wie diese flüchtig ist, die andere aber eine amorphe, der Humussäure in ihren Eigenschaften sehr ähnliche Masse darstellt. Ich beginne mit der Nitrophensäure, über welche ich manches, die Untersuchungen von Hofmann ergänzendes mitzutheilen habe.

---

\*) *Compt. rend.* XI, p. 124. 1840. Diese Notiz ist weder in die *Annalen der Chemie und Pharmacie*, noch in dieses Journal übergegangen.

\*\*) *Pogg. Ann.* XXXII, p. 314. 1834.

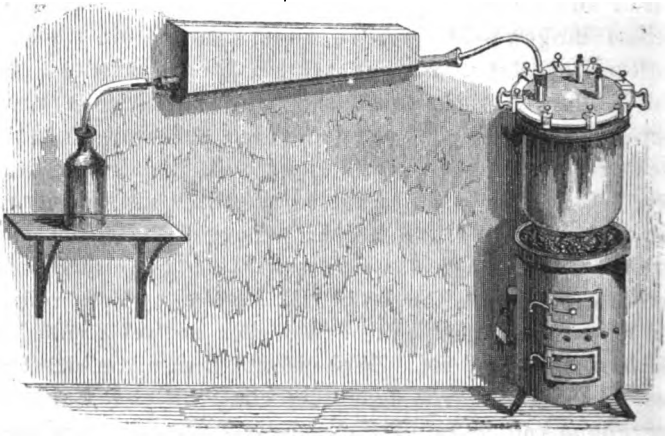
\*\*\*) *Ann. d. Chem. u. Pharm.* CIII, p. 349. 1857.

## I. Nitrophensäure.

**Wasserstoffsalz** (freie Säure). Die Darstellung dieser Säure gelingt sehr leicht und unfehlbar, wenn man 2 Th. krystallisirte oder wenigstens krystallisirt gewesene Phensäure in 100 Th. heissen Wassers löst, dieser heissen Auflösung 3 Th. rauchende Salpetersäure von 1,510 spec. Gew. (50° Baumé) hinzufügt und nun destillirt. Schon beim Eintragen der Salpetersäure findet eine reichliche Entwicklung rother Dämpfe statt, die farblose Lösung der Phensäure färbt sich braun, und wenn man die so entstandene Flüssigkeit nach der Uebersättigung mit Ammoniak der Destillation unterwirft, so erhält man als Destillat eine goldgelbe Lösung eines flüchtigen Ammoniaksalzes, aus welchem man durch Destillation mit etwas Schwefelsäure eine gelbe, öartige, mit Alkalien rothe Salze bildende Säure erhält, welche ich für ein Gemenge von Phensäure mit Nitrophensäure zu halten geneigt bin. Erhitzt man jedoch jene braune Flüssigkeit bis zum Sieden, so findet eine viel energischere Einwirkung statt, es entwickeln sich eine kleine Weile lang stürmisch rothe Dämpfe, ein harzartiger halbflüssiger Körper scheidet sich aus und Tropfen von Nitrophensäure gehen mit den Wasserdämpfen über. Im Anfange der Destillation wird die harzartige Masse gewöhnlich von den in ihr eingeschlossnen Gasblasen auf der Oberfläche der Flüssigkeit erhalten, bald aber sinkt sie zu Boden, und dann giebt sie Veranlassung zu einem stossweisen und unregelmässigen Kochen der Flüssigkeit, wodurch die Operation in Glasgefässen sehr langwierig und unangenehm wird. Ich habe deshalb die Darstellung der Nitrophensäure in einem Platingefässe vorgenommen, welches ich zu dieser und zu anderen derartigen Operationen für das chemische Laboratorium der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften habe anfertigen lassen, und dessen Beschreibung ich deshalb nicht für überflüssig halte, weil es seinem Zwecke vollkommen entspricht und mir ausgezeichnete Dienste leistet. Es besteht dieser

Apparat aus einem cylindrischen kesselartigen Gefässe von ungefähr 9 Zoll Höhe und 8 Zoll Durchmesser, mit flachem Boden und fingerbreit umgelegtem flachen Rande, welches durch einen Deckel geschlossen und in ein Destillationsgefäss umgewandelt werden kann. Dieser ein wenig gewölbte Deckel hat nahe an seinem flachen Rande, welcher auf den des Kessels passt, eine ringsum gehende, rinnenförmige Vertiefung, welche die sich auf dem Deckel verdichtende Flüssigkeit verhindern soll, zu dem zwischen den beiden Rändern liegenden Pappringe zu gelangen; in ihn sind mit Gold drei kurze, gezogene Platinröhren eingelöthet, von denen die eine von  $\frac{1}{8}$  Zoll im Durchmesser für das Dampfableitungsrohr, die zweite  $\frac{1}{2}$  Zoll weite für ein Thermometer, und die dritte eben so weite zum Nachgiessen bestimmt ist. Zwei eiserne Ringe von der Breite des Kesselrandes, von denen der eine, mit zwei Handhaben versehene von unten über den Kessel gezogen, der andere aber auf den Rand des Deckels gelegt wird, werden durch 8 mit Schrauben versehene eiserne Klammern zusammengepresst, und so ein luftdichter Verschluss hervorgebracht. So vorbereitet wird der Kessel in einen eisernen in der Mauer befestigten Ring eingehängt und durch Holzkohlen mittelst eines Ofens geheizt, welcher auf einem in der Mauer befestigten Zapfen beweglich ist, und dadurch vom Kessel mit Leichtigkeit beliebig entfernt werden kann. Als Kühlvorrichtung bediene ich mich eines gezogenen Platinrohrs von ungefähr 6 Fuss Länge und  $\frac{1}{2}$  Zoll Durchmesser, welches mit seinem oberen umgebogenen Ende mittelst eines Korkes in das weite Rohr im Deckel eingesetzt wird, und dessen gerader Theil in einer Länge von 3 Fuss durch ein kupfernes, muldenartiges, auf zwei in der Mauer befestigten Hacken hängendes Gefäss von beiläufig 6 Zoll Breite geht, in welchem das Kühlwasser durch Eiskalt gehalten wird, wobei mir allerdings unsere vortreflichen, in jedem Hause befindlichen Eiskeller sehr zu statten kommen. Endlich ist noch in der Mauer ein Klapptisch für den Recipienten befestigt, zu welchen ich gewöhnliche Medicingläser benutzte, welche durch ein auf das Kühlrohr gestecktes gläsernes Knie mit diesem verbunden werden.

Die hier beigelegte Zeichnung giebt ein Bild des ganzen Apparates, in welchem ich bis drei Unzen Phensäure auf



einmal behandelt, und im Verlaufe einer Stunde mit Leichtigkeit 3 bis 4 Pfund Flüssigkeit abdestillirt habe.

Bei der auf diese Weise ausgeführten Operation geht zuerst ziemlich viel Nitrophensäure als ölartige Tropfen über, welche bei ganz kalt gehaltenem Kühlrohre theilweise darin erstarren und sich festsetzen, weshalb ich gewöhnlich erst in der zweiten Hälfte der Destillation stark zu kühlen angefangen habe. Im Verlaufe der Operation gehen endlich keine Tropfen von Nitrophensäure mehr über, sondern eine mehr oder weniger gesättigte wässrige Lösung derselben, aus deren ersten Portionen wenigstens sich beim Erkalten bis zu 0° krystallinische Nadeln der Säure abscheiden. \*) Aus der von der Säure abfiltrirten

---

\*) Diese durch Erkalten abgeschiedenen Nadeln sind stets rein, während die in Tropfen übergegangene Säure oft eine fremdartige, orangegelbe Färbung zeigt; wenn man nach dem Abfiltriren der Flüssigkeit von der durch Erkalten festgewordenen orangegelben Säure das dieselbe enthaltende Filter zwischen Fliesspapier legt, so zieht sich beim Trocknen ein ölartiger orangefarbener Körper in das Filter ein, und die Nitrophensäure bleibt ziemlich rein mit ihrer charakteristischen hellgelben Farbe zurück.

Flüssigkeit kann man, auch wenn sie durch Erkalten nichts mehr absetzt, durch Destillation noch Nitrophensäure abscheiden, welche anfangs in Tropfen, dann aber als wässerige Lösung übergeht; meine ganze Ausbeute an dieser Säure betrug gewöhnlich gegen 20 p. C. von dem Gewichte der angewendeten Phensäure.

Wendet man ein geringeres Verhältniss von Salpetersäure zur Phensäure an, als das oben angeführte, so erhält man keine oder nur wenig feste Nitrophensäure, sondern vorzugsweise das schon obenerwähnte gelbe, auch bei 0° flüssig bleibende, ölartige Produkt, welches noch näher zu untersuchen ist. Ein grösseres Verhältniss von Salpetersäure hat bis auf einen gewissen Punkt keinen nachtheiligen Einfluss auf die Bildung der flüchtigen Nitrophensäure, allein im Rückstande erhält man dann neben der humusartigen Säure verhältnissmässig weniger von der neuen Säure, sondern vorzugsweise *Binitrophensäure*. *Trinitrophensäure* bedarf zu ihrer Bildung eines viel grösseren Ueberschusses von Salpetersäure, und ich habe sie bis jetzt aus den Produkten der Einwirkung verdünnter Salpetersäure auf Phensäure niemals abscheiden, sondern höchstens auf ihr Vorhandensein aus dem bitteren Geschmacke schliessen können.

Die bei dem oben beschriebenen Verfahren mit der Nitrophensäure zugleich übergehende wässerige Flüssigkeit enthält als Nebenprodukt Cyanwasserstoff, nach welchem sie stark riecht, und von dessen Gegenwart ich mich noch weiter durch Niederschlagen mit Silbersalzen und Behandeln des Niederschlages mit Schwefelsäure überzeugt habe. Diese Flüssigkeit enthält ferner eine oder mehrere Oxydationsstufen des Stickstoffs, und beim Stehen sieht man in ihr eine langsame Entwicklung von einzelnen Gasblasen vor sich gehen, über deren Natur ich noch keine weitere Untersuchung angestellt habe. Setzt man die Destillation sehr lange fort, so sieht man endlich, namentlich bei etwas grösserem Verhältnisse von Salpetersäure wieder ein krystallinisches Produkt im Destillate auftreten, dieses ist aber nicht *Nitrophensäure*, sondern *Binitrophensäure*, welche sich aus concentrirten Lösungen in geringer Menge



mit den Wasserdämpfen verflüchtigt; kleine Mengen dieser Säuren erhält man auch gewöhnlich als Rückstand, wenn man die Flüssigkeit, aus welcher man die Nitrophensäure durch Filtriren und nachheriges Destilliren abgeschieden hat, bei gelinder Wärme verdampft.

Der Rückstand im Destillationsgefäße, welcher aus zwei Theilen, einer rothgelben Flüssigkeit und der oben erwähnten harzartigen Masse besteht, wird bei der Beschreibung der in ihm enthaltenen neuen Säure ausführlich abgehandelt werden, hier will ich nur anführen, dass die Flüssigkeit beim Uebersättigen mit Aetzalkalien reichlich Ammoniak entwickelt. Da die Phensäure keinen Stickstoff enthält, so können dieses Ammoniak sowohl, als auch der im Destillate enthaltene Cyanwasserstoff, ihren Stickstoff nur aus der Salpetersäure entnommen haben, und einem complicirten Zersetzungsprocesse ihre Entstehung verdanken.

Die auf die obenangegebene Weise erhaltene rohe Nitrophensäure kann man auf verschiedene Weise reinigen. Entweder unterwirft man sie, nach dem Abfiltriren von der cyanwasserstoffhaltigen Flüssigkeit, einer nochmaligen Destillation mit Wasser, wobei sie viel reiner übergeht\*) und namentlich die warm übergehende, von der ausgeschiedenen Säure abfiltrirte Flüssigkeit durch Abkühlen bis 0° eine ganz reine Säure in hellgelben Nadeln absetzt; oder man lässt die von der wässerigen Flüssigkeit durch Filtriren getrennte Säure auf dem Filter trocknen, wobei das flüssige Produkt sich grossentheils in das Papier einzieht, und krystallisirt sie nun aus Alkohol um. In diesem ist sie in der Wärme sehr viel leichter löslich als bei der gewöhnlichen Temperatur, und eine bei etwas erhöhter Temperatur gesättigte Lösung setzt beim

---

\*) Die dabei zurückbleibende Flüssigkeit enthält einen noch näher zu untersuchenden orangefarbenen Körper, welcher sich daraus beim Erkalten und freiwilligen Verdampfen in ölartigen, allmählich zu Krystallnadeln erstarrenden Tröpfchen ausscheidet. Bei zu langer fortgesetzter Destillation geht er theilweise wieder mit über.

Erkalten nadelförmige Krystalle ab; löst man diese in Aether und lässt die Lösung in einem engen und hohen Cylinder freiwillig verdampfen, so erhält man zolllange und grössere Prismen, welche jedoch nur selten einzelne Individuen darstellen, sondern gewöhnlich aus einer Menge auf eine solche Weise verwachsener Krystalle bestehen, dass man ihre Form nicht bestimmen kann.

Obgleich die Nitrophensäure in ihren hauptsächlichsten Eigenschaften bereits von Hofmann beschrieben worden ist, so halte ich es doch nicht für überflüssig, hier eine vollständige Charakteristik derselben zu geben.

Die Nitrophensäure ist ein krystallinischer Körper von hellgelber, ein wenig in's Grünliche spielender Farbe, aromatischem, an gebrannten Zucker erinnerndem Geruche und süßem, aromatischen Geschmacke. Bei  $+ 45^{\circ}$  C. bildet sie ein gelbes, durchsichtiges Oel und erstarrt bei dieser Temperatur wieder zu einer krystallinischen Masse. Dieser Schmelzpunkt liegt etwas höher als der von Hofmann angegebene ( $42^{\circ}$ ), und der Erstarrungspunkt differirt sogar um  $19^{\circ}$ , was ich mir nur durch die Annahme erklären kann, dass Hofmann ein nicht ganz reines, eine Beimengung von der obenerwähnten ölartigen Säure enthaltendes Präparat zu seinen Schmelzversuchen angewendet habe. Meine Versuche sind mit ganz reiner, aus Aether krystallisirter Säure, und zwar mit einer Menge von 15 Grm., und mit einem Thermometer von Greiner jun. in Berlin ausgestellt worden, und haben übereinstimmende Resultate gegeben, gleichviel ob ich die Säure für sich oder unter Wasser schmolz. Den Kochpunkt der Säure fand ich mit demselben Thermometer bei  $+ 214^{\circ}$  C., also ganz nahe übereinstimmend mit dem von Hofmann gefundenen ( $216^{\circ}$ ).

In Wasser ist die Nitrophensäure bei der gewöhnlichen Temperatur nur sehr wenig löslich, giebt aber beim Schütteln selbst mit vollkommen von Ammoniak freiem Wasser eine deutlich gelbe Lösung, welche einen süßlich aromatischen Geschmack besitzt und blaues Lakmuspapier deutlich röthet. Bei erhöhter Temperatur nimmt ihre Löslichkeit bedeutend zu, und schon aus einer beim Schmelz-

punkte der Säure gesättigten Lösung scheiden sich beim Erkalten bis zu 0° feine, nadelförmige Krystalle aus; eine bei noch höherer Temperatur gesättigte Lösung trübt sich beim Erkalten zuerst durch Ausscheidung kleiner Tröpfchen flüssiger Säure, später aber bilden sich darin lange Krystallnadeln.

In Alkohol ist die Nitrophensäure schon bei der gewöhnlichen Temperatur leicht löslich, sehr viel leichter aber bei erhöhter Temperatur, und eine in Siedhitze gesättigte Lösung erstarrt nach dem Erkalten gänzlich zu einer aus Krystallnadeln bestehenden Masse, welche die Mutterlauge wie ein Schwamm aufgesaugt enthält. Aus verdünnteren Lösungen schießt die Säure in langen, glänzenden Nadeln an, aber messbare Krystalle konnte ich aus alkoholischen Lösungen nicht erhalten.

In Aether ist die Nitrophensäure bei der gewöhnlichen Temperatur sehr viel leichter löslich als in Alkohol und in erhöhter Temperatur nimmt diese Löslichkeit noch bedeutend zu. Aehnlich verhalten sich Benzin und Schwefelkohlenstoff.

Ueber die Krystallform der Nitrophensäure wird mein verehrter College Hr. v. Kokscharow, welcher auf meine Bitte einige messbare Krystalle zu untersuchen die Güte gehabt hat, später Mittheilungen machen.

Bei der Analyse\*) erhielt ich folgende Resultate: 0,653 Grm. aus Aether krystallisirter und dann geschmolzener Säure gaben bei der Verbrennung im Platinschiffchen: Kohlensäure 1,226 Grm. im Kaliapparate und 0,016 Grm. im Kalirohre, also im Ganzen 1,242 Grm., welche 0,3387306 Grm. oder 51,87 p. C. Kohlenstoff entsprechen; und Wasser 0,215 Grm., welche 0,0238886 Grm. oder 3,66 p. C. Wasserstoff entsprechen. Bei so gut mit der Berechnung sowohl als auch mit den von Hofmann erhaltenen Resultaten übereinstimmenden Zahlen habe ich sowohl weitere Analysen als auch die Bestimmung des Stickstoffs als überflüssig unterlassen.

---

\*) 1854 ausgeführt.

		In 100 Theilen	
		Berechnet.	Gefunden.
C <sub>12</sub>	900,00	51,80	51,87
H <sub>5</sub>	62,50	3,60	3,60
N	175,06	10,07	
O <sub>6</sub>	600,00	34,53	
	<hr/> 1737,56	<hr/> 100,00	

Durch Vereinigung mit den Basen bildet die Nitrophenensäure Verbindungen, deren Farbe entweder prächtig scharlachroth oder orangefarben ist; mehreren Salzen kommen beide Farben zu, dann aber unterscheiden sich die verschieden farbigen Salze durch den Wassergehalt. Die Verwandtschaft der Nitrophenensäure zu den Basen ist geringer als die der Kohlensäure, denn ich fand, dass sie nur in besonderen Fällen Kohlensäure auszutreiben vermag, und dass im Gegentheile, aus den Lösungen des Baryum-, Strontium- und Calciumsalzes wenigstens, beim Stehen an der Luft aus vollkommen neutralen Lösungen kleine Mengen kohlenaurer Salze sich ausscheiden. Hofmann führt an, dass, wenn man Nitrophenol mit Kali, Natron oder Ammoniak übergiesst, dasselbe sogleich in krystallinische Verbindungen von prächtig scharlachrother Farbe umgewandelt werde, dies kann ich aber hinsichtlich der Farbe nur für das Natron bestätigen, denn durch einen Ueberschuss der Base ausgeschieden erhielt ich das Kaliumsalz jederzeit orangefarben, und das Ammoniaksalz konnte ich immer nur von einer diesem Kaliumsalze gleichen Orangefarbe erhalten. Schon in meiner vorläufigen Notiz habe ich erwähnt, dass das Kaliumsalz in einer dünnen, durch Verdampfen der Lösung auf einer Glasplatte erhaltenen Schicht einen Dichroismus zeigt, indem dasselbe nur bei durchfallendem Lichte orangefarben, bei auffallendem aber blaugrün (es muss eher goldgrün genannt werden) erscheint; jetzt kann ich hinzufügen, dass dieser Dichroismus nur gewissen Flächen zukommt, und dass auch das Natriumsalz dieselbe Erscheinung, nur in geringerem Grade zeigt.

**Ammoniumsalz.** Wenn man Nitrophenensäure mit Hilfe von Wärme in Ammoniakflüssigkeit auflöst, so erstarrt diese Lösung beim Erkalten zu einer blättrigen Krystallmasse von orangeller Farbe, und es scheidet sich sogar

aus einer neutralen Auflösung, welche nur 10 p. C. des Salzes enthält, beim Erkalten viel davon aus. Durch Pressen zwischen Fliesspapier kann man das Salz in ziemlich trockenem Zustande erhalten, allein beim Liegen an der Luft fängt es, namentlich in feuchtem Zustande, augenblicklich an, Ammoniak abzugeben, und sich mit einer Rinde von Krystallen der Säure zu überziehen; allmählich entweicht alles Ammoniak vollkommen und deshalb ist diese Methode zur Darstellung der Verbindung nicht zu empfehlen. Besser gelingt es, dieses Salz in trockenem Zustande zu erhalten, wenn man in eine Lösung von Nitrophensäure in wasserfreiem Aether trocknes Ammoniakgas leitet, wobei sich das Salz in blättrigen Krystallen ausscheidet, welche man durch Filtriren, Abwaschen mit Aether und schnelles Pressen zwischen Fliesspapier als zusammengebackene, trockne, krystallinische Masse erhält. Zwei Portionen eines solchen Salzes haben sich bei mir jetzt schon länger als ein Jahr beim Aufbewahren in mit gut eingeriebenen Glasstöpseln versehenen Glasgefässen unverändert erhalten, und nur eine derselben zeigt auf ihrer Oberfläche und an den Wänden des Gefässes einige wenige, aber sehr kleine Gruppen von Krystallen der Säure.

*Kaliumsalz.* Man erhält dieses Salz, wenn man in einer Lösung von Aetzkali in 90procentigem Alkohol Nitrophensäure in Ueberschusse auflöst; bei gehöriger Concentration der Flüssigkeit krystallisirt daraus beim Erkalten das Salz in flachen Nadeln von orangerother Farbe. Beim Erhitzen bis zu + 120 bis 130° C. nimmt dieses Salz unter Wasserverlust eine tiefrothe Farbe an, welche es auch nach dem Erkalten eine Zeitlang behält, bis sie durch Anziehen von Wasser allmählich wieder in die orangerothe übergeht. Bei der Analyse gab dieses Salz folgende Resultate: 0,491 Grm. des orangerother Salzes verloren beim Erhitzen bis + 120° C. 0,023 Grm. oder 4,68 p. C. Wasser; 0,214 Grm. dieses getrockneten Salzes gaben beim Behandeln mit Salzsäure 0,090 Grm. Chlorkalium, welche 0,0472203 Grm. oder 22,07 p. C. Kalium entsprechen. Demzufolge ist das getrocknete Salz wasserfrei, und das orangerothe enthält 1 Aequivalent Wasser.

		In 100 Theilen	
		Berechn.	Gefund.
1 Aeq. Nitrophensäure — H =	1725,06	77,90	
1 „ Kalium	489,30	22,10	22,07
	2214,36	100,00	
1 Aeq. Kaliumsalz	2214,36	95,165	
1 „ Wasser	112,50	4,835	4,68
1 Aeq. wasserhaltiges Salz	2326,86	100,000	

Zur Darstellung dieses Salzes kann man sich auch der von Hofmann für das Natriumsalz angegebenen Methode bedienen, indem man die Säure zuerst mit Hilfe von etwas Aetzkali in Wasser löst, dann dieser Lösung einen grossen Ueberschuss von Aetzkali zusetzt, wodurch das Salz grösstentheils in feinen, orangefarbenen Nadeln gefällt wird, und nun durch einen mit grob gestossenem Glase halb angefüllten Trichter filtrirt, auf welchem das Salz zurückbleibt. Legt man dieses nun auf einen porösen Körper, z. B. einen Ziegelstein, so wird die noch zwischen den Krystallen befindliche Mutterlauge grösstentheils von ihm eingesogen, der Rest des den Krystallen noch anhängenden Aetzkalis zieht Kohlensäure an der Luft an, und durch Ausziehen der trocknen Masse mit 90procentigem Alkohol erhält man eine Lösung des Kaliumsalzes, welche entweder beim Erkalten oder beim Verdampfen des Alkohols ein reines Präparat liefert.

**Natriumsalz.** Auf die Bereitung dieses in Wasser sehr leicht löslichen Salzes ist alles das anwendbar, was ich vom Kaliumsalze angeführt habe; gleich dem Kaliumsalze wird es aus seiner wässerigen Lösung durch überschüssiges Aetznatron niedergeschlagen, allein nicht wie dieses in orangefarbenen, sondern in scharlachrothen Nadeln. Beim Umkrystallisiren aus 90procentigem Alkohol erhielt ich es in scharlachrothen, sehr dünnen, blattartigen Krystallen, welche beim Erhitzen bis  $+120^{\circ}$  keinen Verlust erlitten. Da dieses Salz jedenfalls dasselbe ist, dessen Analyse Hofmann mitgetheilt hat, so habe ich die Wiederholung derselben für überflüssig gehalten. Ein orangefarbenes Salz darzustellen, ist mir nicht gelungen.

**Baryumsalz.** Ich habe dieses Salz dargestellt, indem ich eine wässrige Lösung von Aetzbaryt mit einem Ueber-

schusse von Nitrophensäure in einem Destillationsgefäße so lange kochte, bis alle überschüssige Säure entwichen war und nun filtrirte; beim Erkalten der Flüssigkeit setzten sich daraus prachtvoll scharlachrothe, tafelförmige Krystalle ab, und beim allmählichen freiwilligen Verdampfen der Mutterlauge wurden noch eben solche Krystalle erhalten, deren krystallographische Beschreibung Hr. v. Kokscharow später ebenfalls mittheilen wird. In erhöhter Temperatur erleiden diese Krystalle keinen Verlust und keine Veränderung in ihrem Aussehen; die Analyse hat gezeigt, dass sie das wasserfreie Salz sind, denn 0,488 Grm. davon gaben durch Behandeln mit Salzsäure 0,245 Grm. wasserfreies Chlorbaryum, welche 0,1614623 Grm. oder 33,09 p. C. Baryum entsprechen.

	In 100 Theilen	
	Berechn.	Gefund.
1 Aeq. Nitrophensäure — H =	1725,06	66,82
1 „ Baryum	856,77	33,18
	2581,83	100,00

*Strontiumsalz.* Verfäht man bei der Darstellung dieses Salzes ganz auf die beim Baryumsalze angegebene Weise, so erhält man beim Erkalten der Flüssigkeit orangefarbene, blättrige Krystalle. Beim Verdampfen der Mutterlauge schossen neben orangefarbenen auch scharlachrothe Krystalle von anderer Form an, diese aber erwiesen sich bei der Untersuchung als Krystalle des Baryumsalzes, von einer Verunreinigung des angewendeten Aetzstrontians mit Aetzbaryt herrührend. Auf gleiche Weise erhielt ich aus den letzten Portionen der Mutterlauge des Baryumsalzes orangefarbene Krystalle, welche sich als Strontiumsalz erwiesen.

Bei der Analyse verloren 0,433 Grm. des orangefarbenen, lufttrockenen Strontiumsalzes beim Erhitzen bis + 130° C. 0,057 Grm. oder 13,16 p. C. Wasser; und 0,219 Grm. des bei + 130° C. getrockneten Salzes gaben bei der Behandlung mit Schwefelsäure 0,109 Grm. schwefelsauren Strontian, welche 0,051894 Grm. oder 23,7 p. C. entsprechen. Demzufolge ist das bei + 130° getrocknete Salz wasserfrei, und das nicht getrocknete enthält 3 Aequivalente Krystallwasser.

		In 100 Theilen	
		Berechn.	Gefund.
1 Aeq. Nitrophensäure — H =	1725,06	75,96	
1 „ Strontium	545,93	24,04	23,70
	2270,99		
1 Aeq. Strontiumsalz	2270,99	87,06	
3 „ Wasser	337,50	12,94	13,16
	2608,49	100,00	

**Calciumsalz.** Aus einer auf gleiche Weise wie beim Baryumsalze dargestellten Lösung setzten sich beim Erkalten nadelförmige Krystalle von orangefarber Farbe ab, und ein gleiches Salz erhält man auch, wenn man trocknen Aetzkalk und Nitrophensäure mit Alkohol kocht, filtrirt und erkalten lässt. Aus der wässrigen, von den orangefarbenen Krystallnadeln abfiltrirten Flüssigkeit setzten sich beim freiwilligen Verdampfen nach einiger Zeit grössere Krystalle ab, welche aus zusammengruppirten Tafeln bestanden und dunkler von Farbe erschienen. Die Analyse hat ergeben, dass die orangefarbenen Nadeln ein Aequivalent, das tafelförmige Salz aber 4 Aeq. Wasser enthält, und dass beide Salze durch Erhitzen unter Umwandlung ihrer orangefarbenen Farbe in eine rothe wasserfrei werden. 0,243 Grm. des lufttrocknen, nadelförmigen Salzes verloren beim Erhitzen bis + 130° C. 0,014 Grm. oder 5,75 p. C. Wasser. 0,264 Grm. dieses trocknen Salzes gaben bei der Behandlung mit Schwefelsäure 0,113 Grm. Gyps, welche 0,033365 Grm. oder 12,64 p. C. Calcium entsprechen, und es gaben ferner 0,200 Grm. des tafelförmigen Salzes beim Erhitzen bis + 130° C., wobei es undurchsichtig wurde, 0,038 Grm. oder 19,0 p. C. Wasser ab.

		In 100 Theilen	
		Berechn.	Gefund.
1 Aeq. Nitrophensäure — H =	1725,06	87,27	
1 „ Calcium	251,65	12,73	12,64
	1976,71	100,00	
1 Aeq. Calciumsalz	1976,71	94,61	94,25
1 „ Wasser	112,50	5,39	5,75
	2089,21	100,00	100,00
1 Aeq. Calciumsalz	1976,71	81,46	81,00
4 „ Wasser	450,00	18,54	19,00
	2426,71	100,00	100,00

**Magnesiumsalz.** Aetzmagnesia giebt beim Kochen mit Nitrophensäure eine rothe Lösung, aus welcher man durch



Eindampfen ein nadelförmig krystallisirtes Produkt erhalten kann, welches in Alkohol etwas löslich ist, und aus dieser Lösung in Krystallen erhalten werden kann. *Magnesia alba* giebt beim Kochen mit Nitrophensäure einen Theil ihrer Kohlensäure ab, allein auch bei einem grossen Ueberschusse von Säure blieb ein grosser Theil der *Magnesia* ungelöst, und es scheint mir demnach nicht unwahrscheinlich, dass man mit Hilfe der Nitrophensäure oder anderer schwacher Säuren die *Magnesia alba* in zwei Verbindungen zerlegen könne.

**Zinksalz.** Die Lösungen der Salze der Nitrophensäure bringen zwar in einer concentrirten Lösung von essigsaurem Zink einen gelben Niederschlag hervor, allein bald findet eine Ausscheidung freier Säure in Krystallen statt, und deshalb ist diese Methode nicht geeignet zur Darstellung des Salzes. Als ich aus salpetersaurem Zink durch Natron frischgefälltes und gut ausgewaschenes Zinkoxydhydrat mit überschüssiger Nitrophensäure kochte, erhielt ich eine gelbe Lösung und einen citronengelben, pulverförmigen Niederschlag. Die Lösung trübte sich beim Erkalten durch Ausscheidung freier Säure in kleinen Tropfen, welche später in Krystallnadeln sich umwandeln, und beim Verdampfen der Flüssigkeit verflüchtigte die Säure sich vollständig; der pulverförmige Niederschlag enthielt zwar etwas Nitrophensäure und verdankte ihr wahrscheinlich seine Farbe, allein er hinterliess beim Glühen mehr als 95 p. C. Zinkoxyd, und war also nicht das gewünschte Salz. Als ich einer Lösung von Zinkoxydhydrat in concentrirter Aetzammoniakflüssigkeit einen Ueberschuss einer concentrirten Lösung von Nitrophensäure in Aetzammoniak hinzusetzte, so schieden sich aus dieser Flüssigkeit beim allmählichen Verdunsten des Ammoniaks krystallinische Krusten ab; in diesen waren durch die Loupe zweierlei Krystallisationen zu erkennen, durchsichtige orangegelbe Prismen, und undurchsichtige kugelförmige Bildungen von hellerer Farbe, da es mir aber nicht gelang, eine dieser beiden Verbindungen in reinem Zustande zu erhalten, so habe ich auch keine Analyse davon angestellt.

**Kupfersalz.** Lösungen nitrophensaurer Salze bringen in einer Lösung von essigsaurem Kupfer einen gelben Niederschlag hervor, allein auch hier findet, wie beim Zinksalze, bald eine Ausscheidung krystallinischer Säure statt; durch vorsichtigen Zusatz von Ammoniak entsteht aber in dieser Flüssigkeit ein bleibender, gallertartiger Niederschlag von orangegelber Farbe. Erhitzt man ferner Kupferoxydhydrat durch Fällen von essigsaurem Kupfer mit einem geringen Ueberschusse von Ammoniak bereitet, mit Nitrophensäure und Wasser, so erhält man ebenfalls einen orangegelben, flockigen Niederschlag; dieser löste sich in Aetzammoniak zu einer grünen Flüssigkeit, welche bei allmählichem Verdunsten des Ammoniaks ein krystallinisches Produkt von dunkelschwarzgrüner Farbe absetzte, das ich aber noch weniger zur Untersuchung geeignet fand, als die auf ähnliche Weise erhaltene Zinkverbindung.

**Bleisalz.** In einer Lösung von salpetersaurem Blei bringen Lösungen nitrophensaurer Salze einen orangefarbenen Niederschlag hervor; dieser zerfällt aber bei einem Ueberschusse des Bleisalzes fast augenblicklich in Krystallnadeln von Nitrophensäure und mikroskopische Krystalle von basisch-salpetersaurem Blei, und nur bei Anwendung eines grossen Ueberschusses des nitrophensauren Salzes erhält man einen beständig orangerother Niederschlag, ohne dass freie Säure sich abscheidet. In Lösungen von essigsaurem Blei, sowohl neutralem als basischem, entstehen stets bleibende orangerothe, flockige Niederschläge, welche keine Spur einer krystallinischen Struktur zeigen, und beim Erhitzen in der Flüssigkeit zu einem scharlachrothen, ölartigen, beim Erkalten wieder festwerdenden Körper schmelzen.

**Silbersalz.** Lösungen nitrophensaurer Salze geben mit einer Lösung von salpetersaurem Silber einen tieforange-rothen Niederschlag, welcher bei concentrirteren Lösungen dem unbewaffneten Auge allerdings einigermaßen gelatinartig erscheint, wie Hofmann ihn beschreibt, allein bei der Betrachtung durch das Mikroskop jederzeit eine krystallinische Struktur zeigt, und gewöhnlich zuerst aus Nadeln besteht. Als ich eine 7 p. C. krystallisirtes salpe-

tersaures Silber enthaltende Lösung mit einem gleichen Volumen einer, eine äquivalente Menge nitrophensaures Ammoniak enthaltenden, durch Auflösen der Säure in der kleinstmöglichen Menge Aetzammoniak dargestellten Flüssigkeit mischte, gestand diese Mischung fast vollkommen zu einem Brei von mikroskopischen Krystallnadeln. Diese zeigten aber keine grosse Beständigkeit, denn nachdem sie ungefähr eine Stunde lang mit der Mutterlauge in Berührung gewesen waren, hatten sie sich vollständig in ein aus gut ausgebildeten, viel kürzeren und dickeren, aber immer noch mikroskopischen prismatischen Krystallen bestehendes Pulver umgewandelt, welches zu Boden gesunken war, einen viel geringeren Raum einnahm als vorher die Nadeln, und auch heller von Farbe erschien. Flüssigkeiten, welche nur ungefähr  $1\frac{1}{2}$  p. C. der Salze enthielten, gaben nicht augenblicklich einen Niederschlag, sondern erst nach einer Weile bildeten sich darin in reichlicher Menge lange, haarförmige Nadeln, welche sich beim Stehen gleichfalls in das eben beschriebene Krystallpulver umwandeln; beim Mischen dieser Flüssigkeiten fand aber im ersten Augenblicke durch Ausscheidung von freier Nitrophensäure eine Trübung statt, und später bildeten sich mit den Nadeln des Silbersalzes Nadeln der Säure, welche jedoch während der Umwandlung der Krystalle des Silbersalzes wieder verschwanden. Als ich dieser verdünnten, von dem Krystallpulver abfiltrirten Mutterlauge noch halb so viel Silbersalz und Lösung der Nitrophensäure zusetzte, als sie früher enthalten hatte, wobei ihr Volumen um 20 p. C. vermehrt wurde, so entstand ebenfalls Trübung und Ausscheidung von beiderlei Nadeln, aber die des Silbersalzes metamorphosirten sich, ohne dass die der Säure verschwanden. Bei Anwendung einer mehr Ammoniak enthaltenden Lösung der Nitrophensäure zu diesen Fällungen erhielt ich keine Ausscheidung von freier Säure mehr, und das nadelförmige Silbersalz schied sich bei gleicher Verdünnung der Lösungen viel langsamer in viel grössern, flachen Nadeln aus, welche auch in viel grössere Prismen sich umwandeln. Dabei konnte ich einmal, als die Umwandlung nicht vollständig erfolgt

war, aus den rückständigen Resten dieser Nadeln auf die Art und Weise schliessen, wie diese Umwandlung vor sich gegangen war. Die flachen Nadeln erscheinen, wie mir eine 300malige Vergrösserung deutlich zeigte, zuerst nur auf ihrer Oberfläche wie angefressen, später aber sind sie gleichsam leiterartig durchbrochen; die beiden Seitenränder bilden nämlich noch vollkommen zusammenhängende Leisten, werden aber nur durch Querbalken von höchst unregelmässiger Form und verschiedenartiger Gestaltung zusammengehalten, zwischen denen an den Leisten ihnen ähnliche und durch Zerfressen aus ihnen entstandene Hervorragungen zackenartig in die Mitte hineinragen. Noch später sind auch die Querbalken zerfressen und die beiden ausgezackten Seitenleisten von einander getrennt, wobei die Zacken zuweilen von geraden Linien begrenzt sind; es findet also bei dem Uebergange der einen Form in die andere jedenfalls eine allmähliche Auflösung und Wiederausscheidung an einem anderen Orte statt, es mag aber auch die Umwandlung die in der Auflösung begriffenen Nadeln gleichsam überraschen können, so dass ihre Reste an ihrer ursprünglichen Stelle mit Beibehaltung ihrer äusseren Form sich umwandeln, und was die grössere Beständigkeit der Seitenleisten betrifft, so sind vielleicht die Nadeln hohl, und also diese Leisten dicker.

Bei Anwendung eines grossen Ueberschusses von salpetersaurem Silber sah ich die Nadeln nur sehr langsam und nur zum kleinen Theile in Prismen sich umwandeln, welche dann oft an den Nadeln festsassen, und eben so fand ich, dass schon ein Zusatz von nur 3 p. C. Salpeter nicht nur die Bildung der Nadeln, sondern auch ihre Metamorphose verlangsamte.

Bei Anwendung des Kaliumsalzes oder anderer Metallsalze zu diesen Fällungen beobachtete ich niemals eine Ausscheidung freier Säure, allein es entstehen dabei anfangs ebenfalls Nadeln des Silbersalzes, deren Umwandlung in verdünnten Lösungen in ähnlicher Weise, aber vielleicht langsamer, vor sich geht wie beim Ammoniumsalze; aus 6 p. C. haltigen Lösungen erhielt ich aber einen Nieder-

schlag von kurzen, sehr feinen Nadeln, welche sich lange Zeit vollkommen unverändert in der Flüssigkeit erhielten. Als ich dieser in der Meinung, dass vielleicht die Gegenwart von Ammoniumsalzen die Umwandlung hervorrufen werde, einige Krystalle von salpetersaurem Ammoniak hinzusetzte, war ich erstaunt, augenblicklich eine vollständige Zersetzung des Silbersalzes und Umwandlung desselben in Nitrophensäurenadeln eintreten zu sehen; schwefelsaures Ammoniak bringt dieselbe Wirkung hervor, und sowohl die oben angeführten Umwandlungsreste als auch grössere Krystalle werden allmählich in Agglomerate von Säurekrystallen entweder in ihrer ganzen Masse oder doch wenigstens auf ihrer Oberfläche umgewandelt.

Aus meinen sehr zahlreichen Versuchen über alle diese Verhältnisse hat sich als Resultat für die Darstellung des Silbersalzes folgende Vorschrift als sicher zum Ziele führend ergeben. Man löse einen Theil Nitrophensäure in einem kleinen Ueberschusse von Aetzammoniak und setze dieser so viel Wasser hinzu, dass sie 100 Theile beträgt; ferner löse man 2 Theile krystallisiertes salpetersaures Silber in 100 Theilen Wasser und mische diese beiden Lösungen zusammen. Im ersten Augenblicke entsteht, wenn man nicht zu wenig Ammoniak genommen hat, weder Trübung noch Niederschlag, bald aber schiessen lange Nadeln von tiefrother Farbe an, welche fast die ganze Flüssigkeit erfüllen; allmählich treten nun zwischen diesen Nadeln orangefarbene Prismen auf, der Niederschlag senkt sich langsam zu Boden und nach einiger Zeit ist er gänzlich in eine dünne am Boden liegende Schicht körniger Krystalle umgewandelt, welche sich leicht auswaschen lassen und ein vollkommen reines Präparat sind. Es ist um so wichtiger, unmittelbar ein solches zu erhalten, als das Salz beim Umkrystallisiren theilweise zersetzt wird, denn beim Kochen mit Wasser schwärzt sich die Flüssigkeit, indem freie Säure auftritt und ein schwarzer Silberniederschlag sich abscheidet, wodurch ein bedeutender Verlust entsteht. Diese Zersetzung dauert theilweise auch noch in der kochendheiss filtrirten Lösung fort, welche klar und orangeroth durch's Filter geht, während

des Erkaltens aber deutlich dunkler wird, wesshalb auch die durch Umkrystallisiren erhaltenen Krystalle selten rein roth, sondern gewöhnlich etwas schwärzlich gefärbt sind. Dergleichen schmutzige Krystalle erhielt ich sogar aus den obenangegebenen Lösungen, wenn ich sie vor dem Zusammenmischen nur bis  $+ 50^{\circ}$  C. erwärmte.

Durch die Analyse konnte ich keine Verschiedenheit zwischen den beiden Modifikationen dieses Salzes nachweisen; keine derselben verlor beim Erhitzen Wasser. Bei der Silberbestimmung erhielt ich von 0,580 Grm. prismatischen Salzes 0,335 Grm. Chlorsilber, welche 0,252174 Grm. oder 43,48 p. C. Silber entsprechen. Bei der Verbrennung\*) gaben 1,695 Grm. desselben Salzes 0,254 Grm. Wasser, welche 0,028222 Grm. oder 1,66 p. C. entsprechen, und Kohlensäure: 1,785 Grm. im Kaliapparat, und 0,012 im Kalirohre, also zusammen 1,797 Grm., welche 0,4900958 Grm. oder 28,91 p. C. Kohlenstoff entsprechen. Bei so hinreichend mit der Berechnung übereinstimmenden Zahlen habe ich auch hier die Stickstoffbestimmung als überflüssig unterlassen.

		In 100 Theilen	
		Berechnet.	Gefunden.
C <sub>12</sub>	900,00	29,27	28,91
H <sub>4</sub>	50,00	1,63	1,66
N	175,06	5,69	
O <sub>6</sub>	600,00	19,51	
Ag	1349,66	43,90	43,48
	<u>3074,72</u>	<u>100,00</u>	

Beim freiwilligen Verdampfen einer Lösung dieses Salzes erhielt ich einmal einige messbare Krystalle, deren bereits im Februar 1855 ausgeführte Messungen Hr. v. Kokscharow zugleich mit denen der Säure und des Baryumsalzes später mittheilen wird.

**Aethylsalz.** Den Aether der Nitrophensäure habe ich dargestellt, indem ich das Silbersalz durch Jodäthyl zersetzte, das Gemenge mit Aether auszog und diesen verdampfen liess, wodurch eine braune, ölarartige Flüssigkeit erhalten wurde. Diese unterwarf ich der Destillation, wo-

\*) 1854 ausgeführt.

bei der Aether als weingelbe Flüssigkeit unzersetzt übergang, und nur einen geringen kohligen Rückstand liess. Er ist fast geruchlos, in Wasser fast unlöslich, in Alkohol und Aether aber leicht löslich. Beim Kochen mit Kalilauge wird er nur sehr schwierig zersetzt.

---

## LVI.

### Notizen.

#### 1) *Ueber die Reduction der Fehling'schen Kupferlösung durch verschiedene Substanzen.*

Die widersprechenden Angaben Rigaud's, Städeler's und Krause's einerseits und Bödeker's andererseits über die Quantitäten Kupferoxyd, welche aus einer Fehling'schen Kupferlösung durch Traubenzucker und Milchzucker reducirt werden, hat Dr. H. Schiff (Ann. der Chem. u. Pharm. CIV, 330) einer neuen Prüfung unterworfen.

Er fand, dass eine Milchzuckerlösung, welche 0,005 Grm. in 1 C. C. enthielt, auf je 10 C. C. im Durchschnitt 7,04 C. C. Fehling'sche Lösung zur Reduction bedurfte. Daraus ergibt sich in Uebereinstimmung mit der Annahme Rigaud's, Städeler's und Krause's, dass 10 Th. Milchzucker gleichwerthig sind mit 7 Th. Traubenzucker, nicht wie Bödeker fand, mit 7,5 Th.

Gleichfalls übereinstimmend mit den erstgenannten Experimentatoren fand der Verf., dass die Fehling'sche Lösung durch verdünnte Weinsäure reducirt wird, gleichgültig ob diese frisch bereitet war oder nicht. Endlich trat auch Reduction ein durch Essigsäure, Oxalsäure und sämmtliche sogenannte aromatische Säuren, dagegen nicht durch Speichel, Blutserum, Galle und Magenschleimhaut.

Die Angabe Bödeker's, dass die Fehling'sche Lösung auch durch Leucin reducirt werde, konnte der Verf. nicht bestätigen, wenigstens nicht mit einem nach Zollikofer's Verfahren dargestellten Präparat, und der Verf. lässt es dahin gestellt, woran dies gelegen.

In Bezug auf die von Scherer vorgeschlagene Murexidreaction bemerkt der Verf., dass auch das Cholestearin mit Salpetersäure und Ammoniak eine tiefrothe Färbung giebt.

---

### 2) *Siliciumoxyd als Rückstand von der Lösung des Roheisens.*

Die alte Beobachtung von Schafhäütl, dass der Rückstand von der Behandlung des Roheisens mit Salzsäure, nach dem völligen Auswaschen mit Wasser, mit Ammoniak Wasserstoff entwickle, hat durch Wöhler ihre Deutung erfahren (Ann. d. Chem. u. Pharm. CIV, 374). Es ist das ausgeschiedene aus dem Silicium des Roheisens entstandene Siliciumoxyd, welches unter Wasserstoffentwicklung sich in Kieselsäure umwandelt. Diese Eigenschaft des Siliciumeisens, bei der Zersetzung Siliciumoxyd zu bilden, kommt auch dem Siliciummangan zu.

---

### 3) *Stickstoffsilicium*

ist nach Wöhler und Deville (Ann. d. Chem. u. Pharm. CIV, 256) eine farblose, amorphe Verbindung, welche in den höchsten Hitzegraden unschmelzbar und unveränderlich, auch bei Zutritt der Luft nicht oxydirbar ist. Von Säuren wird es nicht angegriffen, ausgenommen von Flusssäure, welche es allmählich in Kieselfluorammonium verwandelt. Alkalien in Lösung sind wirkungslos. Schmelzendes Aetzalkali entwickelt Ammoniak und bildet kieselsaures Alkali. Durch rothes Bleioxyd wird Stickstoffsilicium unter Feuererscheinung und Bildung salpetriger Säure zersetzt. Durch Schmelzen mit kohlen-saurem Kali erhält man kieselsaures und cyansaures Kali, und wenn Ueberschuss an Stickstoffsilicium da ist, zugleich Cyankalium.

Das Stickstoffsilicium war dargestellt aus den Siliciumchlorüren mittelst Ammoniak.

---



#### 4) *Bildung des Salmiaks an Vulcanen.*

Für die Richtigkeit der Ansicht Bunsen's über die Bildung des Salmiaks als vulkanische Exhalation (s. dies. Journ. LVI, 54), welche durch Sart. v. Walterhausen bestritten, von Ersterem aber aufrecht erhalten war, bringt A. Ranieri (Ann. d. Chem. u. Pharm. CIV, 338) neue Belege bei. Derselbe untersuchte einen Lavastrom des Vesuvus von 1850, welcher theils über einen älteren Lavastrom vom Ausbruch 1834, theils über angebautes Land sich ergossen. Da, wo der Strom die ältere Lava bedeckte, hatten sich in ihm nur wenige Fumarolen gebildet und unter ihren Produkten fanden sich nur spärliche Spuren von Salmiak. In dem über dem angebauten Land lagernden Theil des Stroms lieferten die reichlichen Fumarolen noch nach  $1\frac{1}{2}$  Jahren Salmiak und zwar in solcher Menge, dass das Salz für Sammler einen reichlichen Gewinn abwarf.

Die geringen Mengen Salmiak in dem erstern Theil der Lava ist der Verf. geneigt, auf Rechnung der stickstoffhaltigen Substanzen zu schreiben, welche Thiere auf der alten Lava verstreut hinterliessen, doch leugnet er nicht, dass auch der Ammoniakgehalt der Luft, wiewohl sehr untergeordnet, an der Salmiakbildung Theil haben könne.

---

#### 5) *Calomelbereitung auf nassem Wege.*

Wöhler's Verfahren (s. dies. Journ. LXII, 313), welches F. Sartorius (s. dies. Journ. LXVII, 499) aufrecht erhalten hat, dürfte bei der Anwendung im Grossen darin Hindernisse finden, dass die Verdünnung der Lösung des Sublimats eine zu grosse sein soll. Es hat daher C. W. Stein (Dingler's polyt. Journ. CXLVII, 316) versucht, ob sich die Verdünnung während des Einleitens der schwefligen Säure nicht vermeiden liesse, und seine Versuche haben die Muthmassung bestätigt.

Es wurden 10 Grm. Sublimat in 220 Grm. Wasser gelöst, die kalte Lösung mit schwefliger Säure gesättigt, hierauf bis auf 2 Liter verdünnt und nun erst bis zur

Verjagung der schwefligen Säure erhitzt. Die Ausbeute betrug 8,45 Grm., die Rechnung verlangt 8,69.

Auf diese Art dürfte die Methode auch wohl im Grossen anwendbar sein, nur ist zu rathen, die Flüssigkeit nicht bis zum Kochen zu erhitzen, sondern durch mässigere Erwärmung die schweflige Säure auszutreiben.

6) *Ueber eine dem Cassius'schen Purpur analoge Silberverbindung.*

Wenn nach H. Schulz (Chem. Gaz. Novbr. 1857. No. 361. p. 401) Zinnoxidulhydrat mit Ueberschuss einer neutralen Lösung von salpetersaurem Silberoxyd digerirt wird, so wird es augenblicklich braun und nach dem Trocknen bildet es eine metallisch glänzende, bronzeähnliche fast schwarze Masse von muscheligen Bruch. Die Analyse ergab für die bei 100° getrocknete Substanz:

Verlust zwischen 100—160° C.	3,1 p. C.
„ beim Glühen	4,57 „
„ „ „ in Wasserstoff	16,59 „
Zinnoxid	55,51 „
Silber	39,6 „

Hieraus ergibt sich, wenn der Verlust bei 100—160° als Wasser, der beim Glühen als Wasser + Sauerstoff aus dem oxydirten Silber und der bei der Reduction in Wasserstoff als Wasser + Sauerstoff aus den Oxyden insgesamt genommen wird, folgende procentige Zusammensetzung

Wasser	3,1				
Sauerstoff des Silberoxyds	1,47	} od. Silber + Sauerst.	41,07	41,31 p. C. Ag <sub>2</sub> O	
Sauerstoff des Zinnoxids	12,00		Zinn + Sauerst.	55,4	53,72 „ Sn + Sn <sub>2</sub>
Silber	39,60				4,97 „ H
Zinn	43,4				100,0
	<u>99,57</u>				

die Rechnung verlangt.

und diese Zahlen entsprechen der Formel  $\overset{\Delta}{\text{Ag}}\overset{\Delta}{\text{Sn}}\overset{\Delta}{\text{Sn}}_2 + 3\text{H}$  einigermaassen.

[Es drängen sich bei dieser Annahme folgende Bedenken auf: 1) war der Verlust bei 160° blos Wasser und nicht auch schon Sauerstoff? 2) Ist es statthaft, den Glühverlust nach Abzug des Wassers = 1,47 als wirkliches

Resultat der Glühoperation zu betrachten? Man sollte meinen, dass hierbei Sauerstoff vom Zinnoxidul aufgenommen worden. D. Red.]

Das Verhalten dieser Verbindung gegen Säuren und Alkalien ist folgendes: Verdünnte Salpetersäure zieht kein Zinn aus, weder in der Kälte noch in der Wärme, in der warmen Säure löst sich Silberoxyd.

Salzsäure verwandelt das schwarze Pulver in ein blaseres, beim Kochen setzt sich metallisches Silber ab; das salzsaure Filtrat giebt mit Ueberschuss von Ammoniak einen weissen Niederschlag, der sich theilweis im Ammoniak löst, diese Lösung, mit Schwefelammonium versetzt und mit Salzsäure zerlegt, giebt einen gelben Niederschlag, das in Ammoniak Ungelöste fällt nach Lösung in Salzsäure bei Zusatz von Schwefelammonium braun.

In concentrirter kochender Schwefelsäure löst sich die Verbindung leicht auf, in verdünnter lösen sich schwefelsaures Zinnoxidul und schwefelsaures Silberoxyd, während Zinnsäure und Silber zurückbleiben.

Ammoniak zieht aus der Verbindung nur Silberoxyd aus und der Rückstand enthält Zinnoxidul, Zinnoxid und Silber, unbestimmt, ob als Metall und Oxydul oder Oxyd.

Kalilauge löst nur Zinnsäure auf.

### 7) *Platingehalt der Platinrückstände.*

Einen aus gewöhnlichen Platinrückständen bereiteten schwarzen krystallinischen Iridiumsalmiak übergossen Dr. A. Mucklé und F. Wöhler (Ann. d. Chem. u. Pharm. CIV, 368) mit einer Lösung von Cyankalium und fanden, dass das Salz eine auffallende Farbenänderung erlitt. Es wurde hell gelbbraun und die Lösung roch nach Cyanammonium oder Blausäure. Letztere wurde abgegossen, das Salz abgespült und in heissem Wasser gelöst. Es schied sich beim Erkalten in gelben glänzenden Oktaedern aus, die aus  $\text{PtCl}_2 + \left. \begin{array}{l} \text{KCl} \\ \text{NH}_4\text{Cl} \end{array} \right\}$  bestanden, in 100 Th.:

Pt	41,85	PtCl <sub>2</sub>	71,95
Cl	45,36	KCl	17,93
K	9,41	NH <sub>4</sub> Cl	10,15
NH <sub>4</sub>	3,41		<u>100,03</u>
	<u>100,03</u>		

Die davon abgegossene Flüssigkeit enthielt eine eben so grosse Menge Iridiumsesequichlorür-Doppelsalz.

Verschiedene Sorten Petersburger und Pariser Platinrückstände wurden auf Iridiumsalmiak verarbeitet und lieferten schwarze Krystalle, die sich eben so verhielten, wie die oben angeführten. In reinem Ammonium-Iridiumsesequichlorür, von Claus herrührend, konnte kein Platingehalt entdeckt werden.

Es enthält also der Platinrückstand noch ansehnliche Mengen Platin, das sich durch Königswasser nicht ausziehen lässt.

Will man den platinhaltigen Iridiumsalmiak reinigen, so ist ein Ueberschuss von Cyankaliumlösung zu vermeiden, widrigenfalls sich auch viel Platin löst. Durch vorsichtigen allmählichen Zusatz der Cyankaliumlösung, bis die gleichmässige Farbenveränderung eingetreten ist, erreicht man die Zerlegung am sichersten.

Der Einfluss des Iridiumsalmiaks auf die Farbe der gemischten Verbindungen zeigte sich, an den reinen Verbindungen geprüft, folgendermaassen:

1 Th. Iridiumsalmiak und 2 Th. Platinsalmiak schwarze undurchsichtige Krystalle.

1 Th. Iridiumsalmiak und 3 Th. Platinsalmiak bräunlich schwarz, dunkelroth durchscheinend.

1 Th. Iridiumsalmiak und 5 Th. Platinsalmiak dunkel blutroth.

1 Th. Iridiumsalmiak 7 Th. Platinsalmiak hellroth.

1 Th. Iridiumsalmiak und 9 Th. Platinsalmiak dunkelroth, die Krystalle waren grösser, als die vorigen.

---

### 8) *Nucin.*

A. Vogel und C. Reischauer (N. Repert. f. Pharm. Bd. VII, Heft 1) haben in den grünen Schalen der Wall-

nüsse einen krystallisirbaren Körper aufgefunden, welchen sie *Nucin* nennen. Aus den vorläufigen Mittheilungen entnehmen wir, dass derselbe bei 100° in langen gelben Nadeln krystallisirt, welche sich mit Ammoniak bei Luftzutritt prachtvoll roth färben. Lässt man geschälte unreife Nüsse (Ende Juni) an der Luft liegen, so bedecken sie sich stellenweise mit mikroskopisch feinen Krystallnadeln. Benetzt man eine Scheibe der Schale mit Benzol, so zeigt sich nach dem Verdunsten desselben die Peripherie mit brandgelben mikroskopischen Krystallen bedeckt. Diese Krystalle sind das *Nucin*. Als fernere characteristische Eigenschaft desselben führen die Verf. an, dass der ätherische Auszug der Nusschalen mit neutralem salpetersauren Kupferoxyd eine rothe bleibende Färbung giebt.

#### 9) Prüfung der Milch.

C. Brunner (Berner Mittheilungen u. Polytechn. Journ. 147 p. 132) schlägt eine Milchprobe vor, welche sich auf die Bestimmung des Buttergehaltes der Milch gründet.

20 Grm. Milch werden mit 10 Grm. grobem Pulver von geglühter Holzkohle vermischt, das Gemenge bei 70—80° getrocknet, alsdann in eine an dem einen Ende ausgezogene  $\frac{1}{2}$  Zoll weite, 2 Fuss lange Glasröhre gebracht, deren Oeffnung mit etwas Baumwolle lose verstopft ist. Der Inhalt wird mit etwa 30 Grm. Aether ausgezogen, das Durchgeflossene ein bis zwei Mal durchgegossen, dann mit neuen 30 Grm. Aether die Extraction vollendet und die noch in der Kohle befindliche Lösung mit einer Mischung von 1 Th. Aether und 3 Th. Alkohol verdrängt. Sämmtliche Flüssigkeiten werden in einer kleinen Porcellanschale bei gelinder Wärme verdampft und die erhaltene Butter gewogen.

Bei vergleichenden Proben mit derselben Milch ergaben sich Differenzen von 1—2 pro Mille.

Bei mehreren Proben wurde aus Milch 3,06—3,56 p. C. Butter erhalten, Rahm gab 10,63—11,02 p. C.

## LVII.

## Ueber Ozokerit, Neft-Gil und Kir.

Von

J. Fritzsche.

(Aus d. *Bullet.-de St. Pétersbourg* 376 — 377.)

Zur Zeit der Versammlung der Naturforscher und Aerzte in Wien im September 1856 wurden von der dortigen geologischen Reichsanstalt an die Mineralogen, Geologen und Chemiker neben mehreren Mineralien auch Stücke einer Substanz vertheilt, welche auf der gedruckten Etiquette folgendermassen bezeichnet war:

**Bergwachs,**  
*ausgeschmolzener Ozokerit.*  
Boryslaw, Galizien.

Geschenk von Herrn Robert D o m s , Fabrikbesitzer in Lemberg.

Ich war so glücklich, in Besitz einiger Stücke dieser interessanten Substanz zu gelangen, und als ich bald nach meiner Rückkehr nach St. Petersburg einige Versuche über ihr Verhalten gegen Lösungsmittel anstellte, beobachtete ich beim Behandeln mit Aether Erscheinungen, über welche ich in den über *Ozokerit* veröffentlichten Abhandlungen nichts angeführt fand, und welche mich zu einer weiteren Verfolgung meiner Resultate veranlassten. Ich bin nun zwar mit der Bearbeitung dieses Gegenstandes noch lange nicht zum Abschlusse gekommen, allein die grosse Aehnlichkeit des in Rede stehenden *Ozokerits* mit dem auf der Insel Tschelekän im Caspischen Meere sich findenden *Neft-Gil*, von welchem ich durch die Güte des Herrn Baron v. Tornauw ein Stück erhalten habe, lässt mich jetzt eine, wenn auch nur fragmentarische Mittheilung über diese Substanzen zweckmässig erscheinen. Ich beginne diese mit einer kurzen Charakteristik des sogenannten *Ozokerits* und knüpfe daran Beobachtungen und Erörterungen über *Neft-Gil* und *Kir*.

Der *ausgeschmolzene Ozokerit* bildet eine dunkelbraune Masse von schwachem, eigenthümlich empyreumatischem Geruche, welche leicht mit dem Nagel Eindrücke annimmt, sich zwischen den Fingern kneten und mit dem Messer leicht schneiden lässt, ohne daran zu haften. Seinen Schmelzpunkt fand ich bei ungefähr  $+ 63^{\circ}$  C. liegend, und sein specifisches Gewicht etwas leichter als Wasser. Uebergiesst man ihn mit seinem 5 — 6fachen Gewicht Aether, so löst dieser beim Schütteln damit einen Theil davon auf, indem er eine brandgelbe Farbe annimmt, lässt aber einen anderen Theil ungelöst. Dieses Ungelöste, welches sich von der Oberfläche der Substanz als höchst feine Flitter ablöst, und in der Flüssigkeit suspendirt bleibt, bildet mit letzterer ein dünnflüssiges Magma, welches sich sehr ähnlich verhält wie in Wasser aufgeschlammter Thon, indem es gleich diesem bei leisem Umschütteln ein flimmerndes Ansehen besitzt, sich nur höchst langsam klärt und beim Filtriren nur höchst langsam durch das Filter geht, weil es die Wände desselben mit einer die Flüssigkeit nur sehr langsam durchlassenden Schicht der feinvertheilten unlöslichen Substanz bedeckt.

Die ätherische Lösung besitzt eine brandgelbe Farbe und giebt beim Erkalten in einem Gemenge von Eis und Wasser sehr bald einen pulverförmigen Niederschlag; dieser erschien unter dem Mikroskope, zwischen zwei Glasplatten in der ätherischen Lösung schwimmend betrachtet, als unregelmässige, sehr feine und dünne, concentrisch zusammengruppirte Krystallblättchen, und nach dem Abfiltriren der Mutterlauge, Auswaschen mit etwas Aether und Trocknen an der Luft stellt er ein hellbräunliches, etwas klebriges und deshalb zusammenbackendes Pulver dar. Beim Kochen mit 95procentigem Alkohol schmilzt er zu einer gelblichen Masse, löst sich in geringer Menge auf und scheidet sich beim Erkalten sehr bald in weisslichen Flocken aus, welche sich bei der Betrachtung durch das Mikroskop aus sehr feinen unregelmässigen Blättchen bestehend, erwiesen; sammelt man diese auf einem Filter, so erhält man nach dem Trocknen bei der gewöhnlichen Temperatur eine höchst poröse und des-

halb sehr leichte, etwas bräunlich gefärbte Masse, welche schon beim Betrachten durch die Loupe deutlich ihre krystallinische Struktur erkennen lässt. Die von dem durch Erkälten ausgeschiedenen pulverförmigen Niederschlage abfiltrirte ätherische Lösung lässt nach dem Verdampfen des Aethers eine schmierige, fettartige Masse von gelbbrauner Farbe zurück.

Der im Aether ungelöst gebliebene Theil des *ausgeschmolzenen Ozokerits* trocknet beim Verdunsten des in ihm aufgesogenen Aethers entweder gänzlich zu einer braunschwarzen, kompakten Masse ein, welche, wenn man gehörig mit Aether ausgewaschen hatte, ziemlich brüchig und hart ist und beim Reiben mit einem harten Körper harzartigen Glanz annimmt, oder er behält theilweise seine hellbraune Farbe und ist dann an diesen Stellen porös. Gegen Alkohol verhält sich dieser Körper ganz so, wie der obenbeschriebene pulverförmige Niederschlag; es gelang mir nicht, ihn mit diesem Lösungsmittel zu erschöpfen und es blieb auch nach vielmaligem Auskochen mit grossen Mengen 90—95 procentigen Alkohols immer noch eine grosse Menge eines geschmolzenen braunschwarzen Körpers als Rückstand, welchen ich für die von Malaguti\*) mit dem Namen „*brauner Ozokerit*“ bezeichnete Substanz halte. Der Rückstand schmilzt bei ungefähr 76° C.; beim Schütteln mit Aether verhielt er sich dem *ausgeschmolzenen Ozokerite* sehr ähnlich, indem sich anfangs von seiner Oberfläche ein flitteriger Körper ablöste, dann aber die ganze Masse sich zertheilte und auch die abfiltrirte ätherische Lösung beim Erkälten einen pulverförmigen, unter dem Mikroskope aber nicht als Blätter, sondern als kugelige Massen sich darstellenden Niederschlag absetzte.

Ein eigenthümliches Verhalten zeigt der *ausgeschmolzene Ozokerit* auch gegen Benzin, in welchem sich bei der gewöhnlichen Temperatur nur ein Theil davon wirklich

---

\*) *Ann. d. Ch. et de Ph. T. 66. p. 396. 1836. Ann. der Pharmac. Bd. 23. p. 291. 1837.* In dieser Abhandlung wird Schrötter überall als Schrotter citirt.



auflost, ein anderer Theil aber als gallertartige Masse ungelöst zurückbleibt. Als ich einen Theil jenes *Ozokerits* mit drei Theilen Benzin übergoss, erhielt ich durch anhaltendes, mit gelindem Erwärmen verbundenes Schütteln ein gleichförmiges dickflüssiges Magma, welches nach dem Erkalten bis zur gewöhnlichen Temperatur zu einer Gallerte gestanden war. Durch Zusatz von noch zwei Theilen Benzin entstand ein bei der gewöhnlichen Temperatur dickflüssiges Magma, welches beim Erwärmen bis zu ungefähr 50° C. sich in eine klare Flüssigkeit verwandelte; diese konnte nun durch ein heissgehaltenes Filter filtrirt werden, und liess darauf nach dem Auswaschen mit Benzin nur eine höchst geringe Menge fremdartiger Beimengungen zurück. Die filtrirte Lösung setzte beim Erkalten bis zur gewöhnlichen Temperatur eine grosse Menge eines gallertartigen Niederschlages ab, dessen Menge sich bei weiterer Erniedrigung der Temperatur noch bedeutend vermehrte: auf einem Filter gesammelt und mit Benzin ausgewaschen, bildet er eine hellbraune Gallerte, und trocknet an der Luft zu einer braunschwarzen Masse ein, welche der obenerwähnten, beim Behandeln dieses *Ozokerits* mit Aether als Rückstand bleibenden sehr ähnlich sieht, und sich auch gegen Aether und Alkohol wie diese verhält. Die von dem gallertartigen Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit lässt nach dem Abdestilliren des Benzins eine schmierige Masse zurück, welche sich in Aether durch gelindes Erwärmen löst: aus dieser Lösung scheidet sich beim Erkalten ein ganz ähnlicher Niederschlag aus, wie aus der durch unmittelbares Behandeln des in Rede stehenden *Ozokerits* mit Aether erhaltenen Lösung, und derselbe Körper scheidet sich aus der Benzinlösung durch Zusatz von 90procentigem Alkohol in hellbräunlichen gallertartigen Flocken aus. Ganz wie Benzin verhält sich auch die weisse Naphta von Surachani bei Baku\*), von welcher ich eine Probe der gütigen Mittheilung meines verehrten Collegen Abich verdanke.

---

\*) Woskoboïnikow im russ. Bergjournale von 1827, Heft IX p. 45.

Beim Kochen des *ausgeschmolzenen Ozokerits* mit 95procentigem Alkohol erhielt ich, eben so wie Malaguti mit dem Ozokerit vom Berge Zietrisika, eine Lösung, welche beim Erkalten einen flockigen Körper absetzte, dessen äusseres Ansehen mit den obenbeschriebenen, durch Alkohol erhaltenen Präparaten vollkommen übereinstimmte.

Bei der Destillation, welche in einer Glasretorte über der Weingeistlampe mit ungefähr 20 Grm. vorgenommen und rasch zu Ende geführt wurde, gab der *ausgeschmolzene Ozokerit* ein festes, gelblichgefärbtes Produkt, dessen Schmelzpunkt ungefähr bei  $+ 50^{\circ}$  C. lag, und welches sich in Aether bei gelindem Erwärmen in reichlicher Menge löste, beim Erkalten dieser Lösung aber in einem Gemenge von Eis und Wasser sich in voluminösen Flocken wieder ausschied. Durch Sammeln auf einem Filter und Pressen zwischen Fliesspapier lieferten diese Flocken ein farbloses Produkt, welches sich in kochendem 95procentigen Alkohol in geringer Menge löste, und beim Erkalten dieser Lösung in unregelmässigen krystallinischen Blättchen anschoss, welche nach dem Trocknen ein voluminöses, blendendweisses Präparat lieferten. Dieses hat im äusseren Ansehen die grösste Aehnlichkeit mit auf gleiche Weise krystallisirtem Paraffin, unterscheidet sich aber von ihm durch seinen viel höheren Schmelzpunkt, welchen ich bei  $+ 62^{\circ}$  C. ungefähr fand, während von mir selbst aus Holztheer bereitetes Paraffin schon bei ungefähr  $+ 42^{\circ}$  C. schmolz. Einen zweiten Unterschied zwischen diesen beiden Körpern fand ich in ihrem Verhalten gegen Aether; als ich 0,5 Grm. von jedem derselben mit 5 C. C. Aether übergoss, löste sich das Paraffin mit grosser Leichtigkeit bald vollkommen auf, während von der Substanz aus dem *Ozokerit* sich bei der gewöhnlichen Temperatur nur wenig löste, das durch Erhöhung der Temperatur aber aufgelöste sich beim Erkalten bis auf die gewöhnliche Temperatur in gallertartig krystallinischen Flocken wieder ausschied und die Flüssigkeit gestehen machte. Endlich bietet auch noch das Ansehen der beiden Körper in geschmolzenem und wieder erstarrtem Zustande einige Verschiedenheiten dar, indem das Paraffin durchsichtiger und krystallinischer

ist, als die Substanz aus dem Ozokerit, welche ein mehr wachsartiges Ansehen besitzt. Wenn nun auch nach alle diesem die Verschiedenheit der beiden Substanzen, welche schon Malaguti erkannt hat, keinem Zweifel unterliegen kann, so bleibt doch noch die Frage zu entscheiden, ob das Produkt der Destillation des Ozokerits nicht identisch mit *Ceroten* ist. Eine kleine Probe dieser Substanz, welche ich der Güte ihres Entdeckers verdanke, hat mich in den Stand gesetzt, sie mit der aus dem Ozokerit zu vergleichen, und ich habe dabei zwar eine grosse Aehnlichkeit, aber keine vollkommene Gleichheit gefunden. Den Schmelzpunkt des Cerotens fand ich bei  $+ 55^{\circ}$  C. ungefähr\*) (also um  $7^{\circ}$  niedriger) und seine Löslichkeit in Aether grösser als bei der Substanz aus dem Ozokerit.\*\*)

\*) Da dieser Schmelzpunkt um einige Grade niedriger ist, als der von Brodie gefundene ( $57-58^{\circ}$ ), so muss ich anführen, wie ich die Schmelzpunkte der angegebenen Substanzen bestimmt habe. Da ich nicht hinreichend viel Substanz besass, um die Thermometerkugel in die geschmolzene Masse einzusenken, so brachte ich 0,5 Grm. von jeder Substanz in ein Probirrohr, verschloss dieses nahe oberhalb derselben durch einen Propfen von Baumwolle und senkte das so vorbereitete Rohr mit einem Thermometer zusammen in einen Kolben mit Wasser, welches durch eine Weingeistlampe erwärmt wurde. Hat man die geschmolzene Substanz in dünnen Lagen an den Wänden des Rohrs erkalten lassen, so kann man den Schmelzpunkt beobachten.

\*\*) Was die Analysen sowohl des rohen *Ozokerits* als auch der aus ihm durch Destillation erhaltenen paraffinähnlichen Substanz betrifft, so bedürfen diese einer Revision, denn sie sind nach dem alten Atomgewichte des Kohlenstoffs berechnet, wornach folgende Zahlen sich ergaben:

	Rohes Ozokerit.		Paraffinähnliche Substanz.		
	Magnus	Schrötter	Malaguti		Walter
Kohlenstoff	85,75	86,204	85,70	85,96	85,85
Wasserstoff	15,15*)	13,787	14,20	14,36**)	14,28
	100,90	90,991	99,90	100,32	100,13

\*) Diese Zahl für den Wasserstoff ist merkwürdigerweise überall falsch citirt. Malaguti trägt wahrscheinlich die Schuld davon, denn er citirt sie: 13,15; und da diese falsche Zahl sich sowohl bei Berzelius (Lehrbuch, 4. Aufl. VIII, p. 447) als bei Gerhardt (*Traité de Ch. org. IV. p. 300*) wiederfindet, so ist sie wahrscheinlich von ihm entlehnt.

\*\*) Gerhardt citirt statt dieser Zahl 14,04, was aber bei Malaguti als Resultat der Berechnung angeführt ist.

Diese schon vor beinahe einem Jahre erhaltenen Resultate, welche in vielem mit den von Malaguti bei der Untersuchung eines *Ozokerits* vom Berge Zietrisika in der Moldau erhaltenen übereinstimmen, beabsichtigte ich vor ihrer Publikation weiter zu verfolgen, sowohl um jene Frage zur vollständigen Lösung zu bringen, als auch um das Verhalten des *ausgeschmolzenen Ozokerits* mit dem des *natürlichen* zu vergleichen; nur der letztere Theil dieses Vorhabens ist aber bis jetzt zur Ausführung gekommen und zwar in Folge der oben erwähnten Mittheilung eines Stückes *Neft-gil*.

Zu dieser Vergleichung benutzte ich zwei Stücke *Ozokerit* von Slanik in der Moldau aus dem mineralogischen Museum unserer Akademie, und eine kleine Probe von demselben Fundort, welche Herr Dr. v. Rauch mir aus seiner Sammlung zur Verfügung zu stellen so gütig war. Alle diese waren zwar frei von anhängender Bergart, allein bei drei anderen Stücken von demselben Fundorte, welche ich aus dem Museum des Bergkorps zur Ansicht erhielt, und welche sämmtlich mit Bergart durchsetzt waren, hatte der *Ozokerit* ein so gleiches Ansehen mit jenem, dass kein Zweifel über ihre Identität obwalten konnte. Alle diese Stücke besaßen eine weit grössere Härte, als der *ausgeschmolzene Ozokerit*, zerbröckelten beim Schneiden mit dem Messer und liessen sich im Mörser einigermaßen zu Pulver zerreiben. Beim Uebergiessen mit Aether widerstanden alle weit hartnäckiger der auflösenden Wirkung desselben,

Berechnet man aber die bei diesen Analysen erhaltenen Mengen Kohlensäure und Wasser nach den Tabellen von Weber, so ergeben sich folgende Resultate:

	Magnus	Schrötter	Malaguti	Walter	Berechn.
Kohlenstoff	84,61	84,43	84,53	84,78	84,62 85,715
Wasserstoff	15,30	13,69	14,22	14,37	14,29 14,285
	99,91	98,12	98,75	99,15	98,91 100,000
Verlust	0,09	1,88	1,25	0,85	1,19

Es hat also bei allen diesen Analysen, mit alleiniger Ausnahmeh der von Magnus, ein bedeutender Verlust stattgefunden; gerade die Analyse von Magnus aber differirt zu bedeutend mit der Berechnung im Wasserstoff, um sie als Bestätigung der Formel  $nC_2H_2$  annehmen zu können.

allein nach gehöriger Zerkleinerung und anhaltendem, starken Schütteln mit Aether gaben auch sie ein ähnliches, in feinen Flittern in einer gelben Lösung aufgeschlammtes unlösliches Produkt, und aus der abfiltrirten Lösung schied sich beim Erkalten eine kleine Menge eines pulverförmigen, dem oben erwähnten ähnlichen Niederschlags aus. Es wurde dabei jedoch immer nur ein kleiner Theil des *Ozokerits* angegriffen, und so wurde es mir klar, dass die früheren Untersucher das charakteristische Verhalten des *ausgeschmolzenen Ozokerits* gegen Aether am *natürlichen* nicht hatten bemerken können.

Von Benzin schien der *natürliche Ozokerit* bei der gewöhnlichen Temperatur in bedeutend geringerem Grade angegriffen zu werden, als der *ausgeschmolzene*, aber die Wirkung dieses Lösungsmittels, welche ich leider nur in ganz kleinem Massstabe untersuchen konnte, gab sich bei genauerer Prüfung dennoch als eine gleiche zu erkennen. Die Oberfläche des *natürlichen Ozokerits* bedeckte sich nämlich im Benzin mit einer Schicht einer gallertartigen Substanz, welche das unter ihr liegende vor weiterer Einwirkung schützte und welche sich beim Schütteln nicht so fein vertheilte, wie beim *ausgeschmolzenen*; beim Erwärmen aber löste sich eben so wie bei diesem alles auf, und die Auflösungen beider Substanzen verhielten sich in allen wesentlichen Eigenschaften vollkommen gleich.

Die bedeutend weichere Beschaffenheit des *ausgeschmolzenen Ozokerits* veranlasste mich, die Wirkung der Wärme auf den *natürlichen* zu studiren, und ich fand, dass zwar die blosse Schmelzwärme keine wesentliche Veränderung hervorbringt, dass auch durch eine Zeit lang fortgesetzte Erhitzung bis zur Temperatur des Kochpunktes der *natürliche Ozokerit* in eine bei der gewöhnlichen Temperatur schmierige Masse umgewandelt wird, welche sich beim Schütteln mit Aether ganz dem *ausgeschmolzenen Ozokerit* ähnlich verhält. Durch den Einfluss der erhöhten Temperatur war also ein Theil des in Aether und Benzin unlöslichen in darin lösliche Substanzen umgewandelt worden, und die Zwischenlagerung dieser löslichen Theilchen zwischen die unlöslichen hatte die leichtere und feinere

Zertheilung der letzteren in den erwähnten Lösungsmitteln ermöglicht.

Aus diesem Verhalten glaube ich den Schluss ziehen zu können, dass der *ausgeschmolzene Ozokerit* von Boryslaw in Galizien aus einem härteren *natürlichen Ozokerit* durch Ausschmelzen aus der ihn enthaltenden Bergart bei einer beträchtlichen Hitze erhalten worden ist. Um dies vollkommen aufzuklären, beabsichtige ich an den gütigen Geber, Herrn Fabrikbesitzer Doms in Lemberg zu schreiben, und werde die von ihm zu erhaltenden Nachrichten über das dortige Vorkommen des *Ozokerits* nachträglich mittheilen.

Indem ich nun zu dem *Neft-gil* übergehe, halte ich es nicht für überflüssig, hier alles das zusammen zu stellen, was ich von Notizen über diese noch sehr wenig bekannte Substanz habe auffinden können. Bei den Nachforschungen darüber wurde meine Aufmerksamkeit noch auf eine andere, in Transkaukasien sich findende, und unter dem Namen *Kir* bekannte Substanz geleitet, welche mein verehrter Colleague v. Baer für identisch mit *Neft-gil* gehalten hat; da ich nun durch Mittheilung verschiedener Stücke davon in den Stand gesetzt worden bin, diese Ansicht vom chemischen Standpunkte aus zu prüfen, so will ich auch alles, was ich über den *Kir* aufgefunden habe, gemeinschaftlich mit jenem in chronologischer Reihenfolge mittheilen.

Im Bergjournale von 1827 berichtet Woskoboinikow in einer mineralogischen Beschreibung der Apscheron'schen Halbinsel, p. 22 des Octoberheftes, folgendes:

„In den Landstellen Bachtsche und Schubani sind Erde und Sand um die Naphtabrunnen herum von schwarzer verdickter Naphta durchdrungen und bilden zähe Massen von schwarzer Farbe, deren man sich zur Heizung anstatt Holz, und zum Bestreichen der flachen Dächer der Häuser bedient.“

Seite 23 heisst es bei der Beschreibung der zwischen den Dörfern Balachani und Armiani-Bulach befindlichen Quellen schwarzer Naphta:

„In der Tiefe von  $\frac{1}{2}$  bis 1 Arschin (1 Arschin =  $2\frac{1}{2}$

engl. Fuss) findet sich zwischen den Brunnen Manschalügi, Jolütschi und Jorali stellenweise eine von Naphtha durchdrungene Erde in Massen von gelber und schwarzer Farbe, welche sich als dünne, 1 bis 3 Zoll mächtige Lager horizontal mehrere Faden (1 Faden = 7 engl. Fuss) in die Länge und Breite erstrecken. Diese Erde ist locker und leicht zum feinsten Staube zerreiblich; die Gegenwart der Naphtha darin erkennt man am Brennen; sie brennt mit Flamme, lässt dabei die erdigen Theile in glühendem Zustande zurück, und wird hier zum Kochen der Speisen und zum Heizen der Wohnungen anstatt Kohlen gebraucht. Die gelbe Varietät dieser Erde schwimmt auf dem Wasser und giebt eine hinreichend heisse Flamme.“

Diese beiden Stellen, welche sich, wie ich schon jetzt anführen will, auf den Kir beziehen, finden sich nebst manchem anderen aus Woskoboïnikow's Abhandlung fast wörtlich bei Eichwald (l. c. p. 222 u. 223) wiedergegeben, aber ohne Angabe der Quelle.

Nun folgen Mittheilungen von Eichwald, welcher zwar seine Reise auf dem Kaspischen Meere schon im Jahre 1825 ausführte, dieselbe aber erst in dem 1834 erschienenen „*Periplus des Kaspischen Meeres*. Stuttgart und Tübingen“ beschrieben hat. Dort heisst es pag. 155 bei der Beschreibung von Baku: „Man belegt zwar alle Dächer mit Kir, d. h. mit einer von Naphtha durchzogenen Lehmerde, die wasserdicht ist; allein oft macht sich der Regen doch Oeffnungen und dringt selbst durch diesen Naphthamörtel, wenn er nicht alle Jahre ausgebessert wird, in das Zimmer.“

Pag. 221 heisst es bei der Beschreibung der Umgegend von Baku: „Je weiter man dagegen nordwärts zu den Naphthaquellen hinauf kommt, desto mehr verschwindet der Kalkstein, und man sieht eine schwärzliche Thonerde herrschen, die ganz von der Naphtha durchzogen ist, und die vorzüglich aus der Nähe der Naphthaquellen oder aus ihnen selbst genommen und zum Häuserdecken verführt wird. Man nennt sie dort Kir.“

Pag. 306 heisst es bei der Beschreibung der Insel

Tschelekän: „Eine Werst von diesem Brunnen\*) befindet sich ein anderer, tief in den Sand gegrabener, in dem sich die beste, feinste\*\*) Naphtha (Neft-dachil), genannt\*\*\*) ansammelt. Man findet hier nämlich oft zwischen dem Sande auch Thonschichten von grauer Farbe mächtig anstehen, die ganz von Naphtha durchdrungen werden; man gräbt diese feste Naphtha und benutzt sie zur Feuerung. Man bedient sich hier aber noch eines anderen Handgriffes, um die Naphtha von allen fremdartigen Beimischungen von Sand und Thon zu reinigen; man zündet in der Tiefe ein Feuer an; durch die Wärme verflüchtigt die Naphtha und sammelt sich in der Höhe, als geläuterte, von den fremden Beimischungen befreite Masse; sie hat dann ein schwarzes, zähes Aussehen und ist so weich, dass man sie mit dem Messer sehr gut schneiden kann; Man zieht durch sie einen Docht und macht so Lichter aus ihr; sie brennt ohne den üblen Geruch der Naphtha. Sie sammelt sich dort in einer grossen, kesselartigen Grube an und wird alsdann beim Erkalten starr; hierauf sticht man sie mit einer Schaufel aus und verführt sie besonders nach Buchara.“

Endlich heisst es noch p. 307: „An anderen Stellen ist der Thon fester, grauer, färbt ab und ist fast ganz von Naphtha durchdrungen, wodurch alsdann der Kir entsteht, dessen sich die Perser zum Dachdecken bedienen.“

Im Januarhefte des Jahres 1838 des Bergjournals befindet sich eine Abhandlung des Lieutenants Voelkner, welche den Titel führt: „Geognostischer Ueberblick des Ostufers des Kaspischen Meeres vom Astrabad'schen Meer-

---

\*) Dem Brunnen *Khara sille* (schwarzer Brunnen), welcher nach des Verfassers Worten ausserordentlich merkwürdig ist, sehr alt sein soll und schon seit 100 Jahren dieselbe reichliche Menge Naphtha, an 10 Pud täglich, giebt. Voelkner (s. später) schreibt ihn *Карасетли* (Karasetli.)

\*\*) Dieses Wort wird neuerdings (*Bull. phys. math. XV, No. 17 p. 270*) vom Verfasser für einen Druckfehler erklärt, und soll „feste“ heissen.

\*\*\*) Neft ist die russische Bezeichnung für Naphta.



busen bis zum Tük-Karagans'chen Vorgebirge im Jahre 1836.“ Daraus erschien das die Naphtha und das Steinsalz betreffende in deutscher Uebersetzung zuerst in der St. Petersburgischen Handelszeitung (1838 No. 36, 41 u. 42) unter dem Titel: „Geognostischer Bericht über die Naphtha-\*) und Salzgewinnung und den Vertrieb dieser Artikel in dem turkomannischen Gebiete, von Astrabat bis zum Vorgebirge Tjukaraga\*\*) an der Ostküste des Kaspischen Meeres. (Vom Lieutenant des Minenkorps Voelkner, abgestattet\*\*\*) im Jahre 1856“, ging aus dieser in die Annalen der Erd-, Völker- und Staatenkunde von Berghaus über (1838, VI, p. 79) und aus diesem wieder im Auszuge in das Neue Jahrbuch der Mineralogie etc. von Leonhard und Bronn (1839, p. 458), wo aber statt „geognostischer Bericht“ gesagt ist „geographischer.“ In dieser Abhandlung findet sich (p. 41 des russischen Originals) eine Notiz, welche ich hier nach der ziemlich guten Uebersetzung in den Annalen von Berghaus (l. c. p. 85) wiedergebe, mit Hinzufügung einer in allen jenen Uebersetzungen ausgelassenen Stelle über die Grösse der Klumpen des Neft-gil.

„Zwischen den verschiedenen Arten der flüssigen Naphtha findet man auch auf der Insel Tscheleken in grosser Menge Bergtheer, hier Katran oder Kir genannt. Er wird beim Kalfatern der Kirschims und zu Fackeln gebraucht, nachdem derselbe durch Schmelzen gereinigt worden. Ausserdem trifft man eine besondere Art klebriger Naphtha unter dem Naman Naphtdachil oder Nephatil†) bekannt, und nur dieser Insel eigen; sie wird, wie es scheint, in dem mineralogischen System eine neue

---

\*) So falsch ist dieses Wort in dieser Uebersetzung auch im Texte häufig geschrieben.

\*\*) Völkner schreibt: Tük-Karagan.

\*\*\*) Nicht der Bericht wurde im Jahre 1836 abgestattet, sondern die Reise 1836 ausgeführt.

†) Im russischen Originale ist dieses Wort **нептахиль** geschrieben, wäre also deutsch Neptachil zu schreiben.

Abart von Pisasphalt bilden, und man kann sie im vollen Sinne des Wortes Bergwachs nennen. Die Farbe ist schwarz, im Bruch kaffeebraun, es hat einen schwachen Glanz, lässt sich leicht mit einem Messer schneiden, und nimmt eine Politur an, giebt im natürlichen Zustande einen Naphthageruch von sich, und klebt etwas an die Hände. Die Luft hat keinen Einfluss auf dasselbe. Es lässt sich, bei derselben Temperatur wie Wachs, schmelzen, setzt mechanisch vermischte Erdtheile ab, brennt sehr klar und giebt nicht viel Russ. Gereinigt nimmt dasselbe alle physische Eigenschaften des schwarzen Waxes an.

„Man findet dasselbe in Klumpen (Nestern) von Faustgrösse bis zu einem Faden im Durchmesser, im Sande und im Lehme, unweit der Naphthaquellen, in den Gegenden von Karasetli, Jangteffe und andern Stellen der Insel; auch auf dem Boden verschiedener verlassener Brunnen, zusammen mit dem weissen Naphtha, einen unmerklichen Uebergang in dasselbe bildend. Naphdatil\*) kann mit Vortheil zur Beleuchtung gebraucht werden, und in einiger Hinsicht den Talg ersetzen.“

Als Anmerkung ist hinzugefügt: „Bei den russischen Fischern ist es unter dem Namen Steintalg bekannt.“

Aus einer dieser Uebersetzungen muss Glocker die folgende Notiz entommen haben, welche sich in seinem „Grundriss der Mineralogie etc., Nürnberg 1839“ im Nachtrage p. 900 findet: „Das Naphthadil (Nephatil, Steintalg), welches in Klumpen im Sande und Lehm in der Nähe der Naphthaquellen auf der Insel Tschelekän vorkommt, ist dem Ozokerit sehr nahe verwandt und vielleicht nicht wesentlich von ihm verschieden.“ (Diese Notiz ist dann in andere Werke übergegangen, so z. B. in das Handwörterbuch der Chemie III, p. 827.)

Endlich hat noch Hr. v. Baer im 6. Capitel seiner Caspischen Studien (*Bull. phys. math. XV, No. 12. u. 13. 1856 u. 1857*) folgende Mittheilungen über diese Substanzen gemacht:

---

\*) Im Originale steht, eben so wie oben, statt Naphtdachil: Neft-dachil.

Pag. 187. „Wir besuchten aber die *Naphtha*-Insel *Tschelkän* bei den tatarischen Völkern genannt. Ein Produkt aus der *Naphtha*, welches die Turkmenen *Nefstedegil* nennen, sollte angekauft und dessen Anwendung für praktische Zwecke versucht werden. Bis jetzt war der *Nefstedegil* nur in die Länder der Ostküste des Kaspischen Meeres, besonders nach *Buchara* verführt worden; in Russland hatte er keine Anwendung gefunden. Neuerdings war aber diese Substanz zum Ueberziehen von Böten oder andern Gegenständen, welche dem Wasser ausgesetzt sind, sehr empfohlen. *Keder-Chan* ist jetzt der einzige Besitzer von *Naphtha*-Brunnen, aus denen *Nefstedegil* gewonnen wird. Dies gab die Veranlassung, ihn mitzunehmen. Er behauptet, 100,000 Pud jährlich liefern zu können, und mehr noch, wenn es verlangt wird. Die Stücke, welche man uns brachte, bestanden theils aus grossen parallelepipedischen Blöcken von  $\frac{3}{4}$  bis 1 Arschin Länge und der halben Breite und Höhe, theils aus kleinern unregelmässigen Stücken. An der Oberfläche der erstern war eine Kruste von Sand oder Erde bemerkbar, die von der Art der Zubereitung, wie wir sehen werden, herrührte. Die kleinern waren rein. Entfernte man von jenen die Kruste, so war die übrige Masse auch völlig gleichmässig in sich, ganz schwarz, brüchig in grossen Massen, zwar weniger als Wachs, aber mit derselben Bruchform. Bei geringer Erwärmung und mässigem Drucke gab die Masse nach und wurde, bei fortgesetzter Erwärmung durch die Hand, sehr formbar. Sie schien durchaus die Eigenschaften eines mit geringen Quantitäten von Oel oder Fett gemischten Wachses zu haben. Ich konnte nicht umhin, sie für identisch mit einer Substanz zu erklären, die man bei *Baku* aus der Erde gräbt und dort *Kir* nennt. Das wollten Anfangs Einige der Anwesenden nicht zugeben. Zuletzt war, wie es schien, dieselbe Uebereinstimmung doch allgemein. Der Name *Kir* wird aber in den tatarischen Provinzen zweierlei Substanzen oder vielmehr zweierlei Modifikationen derselben Substanz gegeben. *Kir* nennt man ein künstliches Gemisch von dicker *Naphtha* oder natürlichen *Kir* mit erdigen Theilen, womit man sehr allgemein die flachen

Dächer deckt, um sie vor Regen zu schützen. Die erdige Beimischung vermehrt nicht nur die Masse, sondern giebt auch mehr Härte und Widerstandskraft. Der natürliche *Kir* wird in der Provinz *Baku* an verschiedenen Stellen aus der Erde gegraben. Ich habe *Kir*-Gruben ein Paar Werst südlich von *Baku* in einem Thale, nicht weit vom Meeresufer gesehen. Er bildet hier eine Schicht von mehreren Fuss Mächtigkeit, bedeckt von einigen Fuss Steppenboden, aber so viel ich sehen konnte, von keiner Schicht Gestein. Ausser einer Beimischung von Erde, die er besonders oben und unten hat, besteht er wesentlich aus einer schwarzen, ziemlich festen, wachsähnlichen Substanz. Ich besitze selbst ein in Form eines kleinen Ziegelsteines geschnittenes Stück aus der Mitte der Schicht, welches von erdiger Beimischung ganz rein ist. Es scheint mir diese Masse wesentlich dieselbe, die an Naphthaquellen als Residuum der Naphtha zurückbleibt. Ausser den Naphtha-Brunnen, welche benutzt werden, giebt es nämlich in dieser Provinz hunderte, vielleicht tausende von Quellen, die nicht benutzt werden. Ganz abgesehen von dem dünnen Naphtha-Ueberzuge, welcher auf vielen Salsen und Schlamm- (besser Thon-) Auswürfen sich zeigt, giebt es andere, welche einen etwas reichlichem Naphtha-Erguss geben, der aber immer noch die Ausbeute der Naphtha-Pächter nicht lohnt, weil die Naphtha entweder mit Thon zugleich ausgeworfen wird oder nur dann und wann in kleinen Mengen hervortritt oder sehr dick ist. Es kommt nur auf die Bodenverhältnisse und auf die Stoffe an, die mit der Naphtha zugleich zu Tage kommen, ob sie, einer Bodenrinne folgend, in Form eines kleinen Flüsschens oder vielmehr als Ueberzug eines kleinen Flüsschens von ausgeworfenem Wasser weiter schwimmt, oder ob sie um die Ausflussöffnung herum an der Oberfläche eines flachen Thonkegels erhärtet. In letzterem Falle wird sie steinhart, so dass man auf einem solchen Hügelchen wie auf einem Gletscher umhergehen kann, ohne dass die Füße einen Eindruck hinterliessen. Aber auch die weiter fließende Naphtha erhärtet zuletzt in eine feste Masse, oder richtiger wohl, es bleibt, nach Verflüchtigung der eigent-

lichen Naphtha, eine feste Masse zurück, welche ihr beigemischt war. Ich habe am Abhange eines Berges, der im Jahre 1852 eine grosse Schlamm-Eruption mit Feuer hatte, ein kleines Flüsschen gesehen, das wie ein Lavaström sich dahinzog und mit dicker, noch nicht ganz erhärteter Naphtha oder mit werdendem *Kir* angefüllt war. Es scheint mir also, dass dieser erhärtete Rückstand nichts anders ist, als die Substanz, welche unter dem Namen *Kir* gegraben wird, und dass die grossen *Kir*-Gruben, welche man durch eine Art Schürfen ausbeutet, vorweltliche Naphtha-Ansammlungen sind.“

Pag. 190. „Bezweifeln kann ich aber nicht, dass der *Nefstedegil* von *Tschelekän* mit dem *Kir* Baku's identisch ist. Der erstere hat allerdings mehr Naphtha-Geruch und ist auch weicher, formbarer, allein dieser Unterschied dürfte wohl daher rühren, dass er mehr Naphtha enthält als der gegrabene *Kir*, wenigstens als der, den ich kennen gelernt habe. Auch dieser liess, wie er aus der Erde kam, an den Probestücken noch einigen Naphtha-Geruch erkennen, verlor diesen aber fast vollständig und wurde härter, brüchiger, nachdem er einige Monate an der freien Luft gelegen hatte. Eben so wenig möchte ich bezweifeln, dass er eine Beimischung der unreinen Naphtha ist, welche bei der Verflüchtigung derselben zurückbleibt.“

Pag. 191. „Wir haben leider das Verfahren beim Reinigen auch nicht gesehen, weil die Arbeit eingestellt war, man beschrieb aber den sehr einfachen Process so: Die dicke, schmierige Naphtha, wie sie aus dieser Grube gewonnen wird, bringt man in besonders dazu in den Lehm gegrabene Gruben, oder wenn die Reinigung noch vollständiger erreicht werden soll, in Kessel\*), — und zündet sie an; die eigentliche Naphtha verbrennt, und der *Kir* oder *Nefstedegil* wird durch die Hitze völlig flüssig, die beigemischten Erdtheile fallen nun zu Boden. Man lässt das

---

\*) „Die oben erwähnten grossen Blöcke von *Nefstedegil* waren ohne Zweifel in Lehmgruben erstarrt, die andern werden aus den Kesseln gekommen sein.“ (Anm. des Herrn v. Baer.)

Residuum erkalten und kann dann den unreinen Bodensatz abtrennen, oder man giesst den noch flüchtigen *Nefstedegil* von seinem Bodensatz ab, um ihn dann abkühlen zu lassen.“

Pag. 192. „Diese Schichten\*) sind häufig von dünnen Gängen von jener Substanz durchzogen, die wir *Kir* genannt haben. Aehnliche Gänge müssen aber, wenn auch seltener, in viel grösserer Mächtigkeit vorkommen, denn man findet am Meeresstrande grosse Blöcke, die vorherrschend aus *Kir* bestehen, der hier, wegen der fortwährenden Berührung mit Feuchtigkeit, nicht zu der Härte gelangt, deren er fähig ist, aber doch nicht im Wasser zerrinnt, da er als eine wachsähnliche Masse dieses nicht aufnimmt.“

In diesen Citaten wird die auf Tschelekän vorkommende Substanz mit sehr verschiedenen Namen bezeichnet. Ueber die Bedeutung des dafür gebrauchten Wortes führt Herr v. Baer (l. c. p. 191) an: „*Nefstedegil* heisst, wie mir Kenner der tatarischen Sprache und des turkmenischen Dialektes sagen, geradezu: naphthalos oder naphthafrei.“ Ferner sagt darüber neuerdings Eichwald (*Bull. phys. math.* XV. No. 17, p. 269): „Die Truchmenen auf Tschelekän nennen sie (die feste Naphtha) „*Neftdä-ghil*“ und als Anmerkung fügt er hinzu: „*Neftdä-ghil* heisst im truchmenisch-türkischen Dialekte wörtlich in der *Naphtha Koth* oder *Lehm*, während *Nest-deghil* „es ist nicht *Naphtha*“ hiesse, ein Wort, das aber durchaus nicht als *Naphtha-leer* oder *Naphtha-los* zu übersetzen ist, wie mich Mirza Kazem Beg, der selbst aus Dagesthan stammt, versicherte. *Naphthalehm* heisst *Nest-ghil*, ein Wort, das wahrscheinlich am zweckmässigsten für jene Masse zu gebrauchen wäre.“

Dies hat mich veranlasst, die Sache nochmals unserem gelehrten Orientalisten Mirsa Kasem Beg vorzulegen, und von ihm bin ich autorisirt, folgendes als seine letzte Meinung mitzutheilen:

„Das arabische Wort *dachil* bedeutet in zusammengesetzten Wörtern ein *Gemenge*, das türkische Wort *degil* aber

\*) Thonschichten.

drückt eine Verneinung aus. *Neft-dachil* würde also ein Naphthagemenge bezeichnen, *Neft-degil* aber eine Substanz, die keine Naphtha ist. Das persische Wort *gil* heisst wörtlich übersetzt allerdings *Koth* oder *Schmutz*, aber in zusammengesetzten Wörtern kann es auch *etwas festes* bedeuten, und *Neft-gil* kann ganz gut übersetzt werden: *Naphtha in Stücken*, oder mit anderen Worten: *feste Naphtha*. Wenn die Substanz in der That in einer nahen Beziehung zur Naphtha steht, so ist *Neft-gil* die beste und richtigste Bezeichnung dafür.“

Da nun die in Rede stehende Substanz hinsichtlich ihrer Zusammensetzung die grösste Verwandtschaft mit der Naphtha hat, so kann man über die Wahl des Namens für sie nicht länger zweifelhaft sein. Im Deutschen würde man *Neft-gil* ganz gut durch Naphthastein wiedergeben können, allein da diese Bezeichnung zugleich auf den *Kir* passen würde, so ist es unstreitig besser, auch im Deutschen den Localnamen beizubehalten.

Das mir von Herrn Baron v. Tornauw mitgetheilte Stück *Neft-gil* besass alle in obigen Citaten angeführten Eigenschaften; es war specifisch leichter als Wasser und schmolz bei ungefähr 75° C. Beim Schütteln mit Aether löste sich davon noch weniger wirklich auf, als vom *ausgeschmolzenen Ozokerit*, allein gleich diesem zertheilte sich die ganze Masse in ein dünnflüssiges Magma, aus welchem sich die aufgeschlämmte flitterartige Substanz nur langsam und unvollständig absetzte, und welches sich nur sehr langsam filtriren liess, aber ganz denselben Körper als in Aether ungelösten Rückstand zurückliess wie der *ausgeschmolzene Ozokerit*. Aus diesem Rückstande erhielt ich durch Auskochen mit 95procentigem Alkohol ebenfalls eine hellbräunliche Substanz von krystallinischer Textur, und alles dieses setzt daher die nahe Verwandtschaft der beiden Körper, auf welche ich schon aus ihrem äusseren Ansehen geschlossen hatte, auch in chemischer Hinsicht ausser allen Zweifel. Einen Unterschied zeigen fast nur die ätherischen Auszüge, denn der des *Neft-gils* ist dunkelbraun von Farbe und setzt beim Erkälten in einem Gemenge von Eis und

Wasser nur Spuren des obenerwähnten pulverförmigen Niederschlages ab.

Bei der Destillation des *Neft-gils* erhielt ich zwar ein weniger festes Produkt als vom *ausgeschmolzenen Ozokerit*, allein da die Natur der Produkte der Destillation des Ozokerits im Allgemeinen verschieden ist, je nachdem man langsam oder rasch destillirt, so kann darauf kein Unterschied begründet werden. Bei rascher Destillation in einer Retorte über der Weingeistlampe erhielt ich ziemlich viel auch bei der gewöhnlichen Temperatur festen Produktes, während Herr H. Struve, welcher über das *Neft-gil* gleichfalls einige Versuche angestellt, und mir auf meine Bitte eine Notiz darüber zur Veröffentlichung hier mitgetheilt hat, bei langsamer Destillation vorzugsweise flüssige Produkte erhielt. Nach H. Struve enthält das *Neft-gil* ausser organischer Substanz kleine Beimengungen von kohlen saurem Kalke und von Thonerde, welche man durch Schmelzen in mit Salzsäure angesäuertem Wasser grösstentheils entfernen kann. Eine Quantität von 4 Unzen unterwarf er der Destillation in einer Glasretorte, welche im Sandbade lag und fast ganz mit Sand bedeckt war. Die schwarze Masse wurde bei  $+75^{\circ}$  C. ungefähr flüssig, bei  $+120^{\circ}$  destillirte ein wenig Naphta ab, dann aber ging bis ungefähr zum Siedepunkt des Quecksilbers nichts über, und erst als nach dem Entfernen des Thermometers die Temperatur noch höher stieg, ging die Destillation vor sich. Zuerst wurden dabei nur flüssige Oele erhalten, von welchen sich ein kleiner Theil mit dem anderen Oele nicht mischte, sondern als specifisch schwerer zu Boden sank; erst ganz gegen das Ende der Destillation wurden Produkte erhalten, welche in der Vorlage erstarrten, doch war die Menge derselben im Verhältnisse zu der des flüssigen Oeles sehr unbedeutend. Von letzterem blieben die zuerst übergegangenen Portionen noch bei  $-3^{\circ}$  C. flüssig, während die später übergegangenen bei dieser Temperatur gänzlich erstarrten.

Aus den Destillationsprodukten des *Neft-gils* erhielt ich durch Behandeln mit Aether und Auflösen des darin ungelöst gebliebenen in kochendem 95 procentigen Alkohol ein Präparat, welches von dem aus dem *ausgeschmolzenen*



*Ozokerit* auf gleiche Weise erhaltenen nicht zu unterscheiden war, und dieser Umstand liefert einen neuen Beweis für die nahe Verwandtschaft jener beiden Körper.

Gegen Benzin verhält sich das *Neft-gil* dem *ausgeschmolzenen Ozokerit* ganz analog, und wenn auch bei übrigen gleichen Verhältnissen kleine Unterschiede in der Consistenz der Auflösung und in der Masse der gallertartigen Ausscheidungen sich zeigen, so berechtigt auch dieses Verhalten mich zu dem schliesslichen Ausspruche, dass *Neft-gil* nicht wesentlich verschieden vom *Ozokerit* ist, und seiner Hauptmasse nach aus der den *Ozokerit* chakterisirenden Substanz besteht, welche sich durch ihr eigenthümliches Verhalten gegen Aether und durch ihr gallertartiges Ausscheiden aus der Lösung in Benzin auszeichnet. Als ich nach Beendigung der hier dargelegten Untersuchungen noch nach anderen Nachrichten über *Neft-gil*, als den im Periplus und den Caspischen Studien enthaltenen forschte, war ich freudig erstaunt, meine Ansicht schon von Glocker in der oben angeführten Stelle ausgesprochen zu finden; für diese wohl nur aus Völckner's Beschreibung gefolgerte Ansicht ist also nun der Beweis geliefert.

Anders verhält es sich aber mit dem *Kir*, einer schwarzbraunen, harzigen, zähen Substanz, welche sich von meinem Stücke *Neft-gil* schon durch ihr Untersinken in Wasser unterschied; die Untersuchung mehrerer Stücke dieser Substanz, sämmtlich von verschiedenen Fundorten auf der Apscheronschen Halbinsel, und unter ihnen auch der oben erwähnte kleine Ziegelstein, welche mir von meinen Collegen Abich und v. Baer zur Disposition gestellt waren, hat auf das Entschiedenste dargethan, dass dieser *Kir* mit *Neft-gil* nicht identisch ist, indem ihm die den *Ozokerit* charakterisirende Substanz gänzlich fehlt. Uebergiesst man nämlich diesen *Kir* mit Aether, so färbt sich dieser durch Auflösung einer harzigen Substanz in sehr kurzer Zeit tief braun, und durch Schütteln damit wird die Auflösung sehr bald vollendet, wobei von allen ohne Ausnahme eine sehr grosse Menge eines hauptsächlich aus Sand mit mehr oder weniger Thon bestehenden Rückstandes ungelöst blieb. Diesen sammelte ich auf einem Filter, wusch ihn mit

Aether aus und kochte ihn nun mit 95procentigem Alkohol aus; dadurch wurde zwar eine gelblich gefärbte Lösung erhalten, allein aus ihr schied sich beim Erkalten nichts aus, und beim Verdampfen des Alkohols liess sie nur eine kleine Menge einer schmierigen Substanz zurück. Die ätherische Lösung setzte beim Erkalten keine Spur eines pulverförmigen Niederschlags ab und liess beim Verdampfen des Aethers eine harzartige, klebrige Masse zurück, welche sich in kaltem Benzin leicht ohne gallertartigen Rückstand löste. Beim Auskochen des *Kirs* unmittelbar mit 95procentigem Alkohol wurde eine gelbe Lösung erhalten, welche zwar beim Erkalten sich trübte und allmählich an die Wand des Gefässes eine kleine Menge einer harzartigen Substanz in Form kleiner Tröpfchen absetzte, allein keine Spur von der aus *Neft-gil* durch Alkohol ausziehbaren Substanz enthielt.

Ob sich der *Kir* von Tschelekän, dessen Völkner als verschieden vom *Neft-gil* erwähnt, eben so verhält, vermag ich nicht zu sagen, da ich von dort keinen gesehen habe; der von der Apscheron'schen Halbinsel ist aber jedenfalls das, wofür ihn v. Baer und ich glaube auch Eichwald halten, nämlich eingetrocknete dicke, schwarze, mit Sand, Lehm und anderen Unreinigkeiten vermengte Naphta.

Mit dem Namen *Katran*, welchen Völkner als gleichbedeutend mit *Kir* anführt, wird, den Mittheilungen des Herrn Oberst Baron E. B. v. Tiesenhausen zufolge, die schlechteste, nur zur Feuerung anwendbare Sorte des *Kir* bezeichnet. Ein Stück *Katran* aus der Umgegend von Baku, welches mir von ihm zur Untersuchung überlassen wurde, verhielt sich in der That dem *Kir* ganz gleich, nur waren die erdigen und harzigen Theile nicht gleichmässig gemengt, und die ersteren walteten noch viel mehr vor als im *Kir*.

Nun bleibt mir nur noch übrig, ganz kurz die Frage über die nächste Entstehung des *Neft-gils* zu berühren. Den oben mitgetheilten Nachrichten v. Baer's und Eichwald's zufolge scheint man annehmen zu müssen, dass dasselbe ursprünglich in der Naphta von Tschelekän auf-

gelöst enthalten sei, und aus ihr entweder durch künstliche Entfernung des Auflösungsmittels erhalten werde, oder auch ohne Zuthun von Menschenhand durch freiwillige Verdampfung desselben entstehe, wodurch die Möglichkeit seines Vorkommens in Nestern, wie es Völkner angiebt, oder in Lagern u. s. w. gegeben wäre. Leider konnte ich nirgends hier Naphta von Tschelekän auftreiben wenn diese aber wirklich *Neft-gil* aufgelöst enthielte, so scheint es mir nicht unwahrscheinlich, dasselbe von einem unterirdischen Ozokeritlager abzuleiten, durch welches die Naphta ihren Weg nähme, nur müsste die Auflösung des Ozokerits einigermaassen durch Wärme unterstützt sein und durch weisse Naphta bewirkt werden, denn die Bestandtheile der schwarzen dicken Naphta, aus welcher der *Kir* entsteht, finden sich im *Neft-gil* entweder gar nicht oder doch nur in ungemein kleiner Menge vor. Diese meine Muthmassung über die nächste Entstehung des *Neft-gils* hat nun unerwartet eine Stütze gefunden in der Auffindung eines kleinen Gerölles auf Tschelekän, welches alle Eigenschaften des natürlichen Ozokerits besitzt. Herr v. Tiesenhausen, welcher gleichzeitig mit Herrn v. Baer Tschelekän besuchte, war nämlich so freundlich mir einige Gerölle zu zeigen, welche er an der Küste jener Insel einige Faden vom Ufer aufgelesen und mitgebracht hat, und unter diesen befand sich ein linsenförmiges Stück wirklicher *Ozokerit* von ungefähr 1 Zoll im Durchmesser und  $\frac{1}{4}$  Zoll Dicke. Diesen interessanten Fund war Herr v. Tiesenhausen so gütig mir zu überlassen, und ich habe durch Untersuchung eines kleinen Theiles davon seine Identität mit *Ozokerit* ausser allen Zweifel gesetzt, den Rest aber dem Mineraliencabinete unserer Akademie übergeben.

Dass das Vorkommen von *Ozokerit* nicht blos auf Tschelekän beschränkt ist, sondern auch auf der Westküste des Caspischen Meeres statthaben muss, dafür kann ich einen Beleg anführen. Herr v. Baer hat nämlich aus Baku ein Stück einer hauptsächlich aus sehr dichtem und specifisch schwerem, blaugrauen Thone bestehenden Substanz mitgebracht, welches ihm von dem dortigen Comman-

danten Oberst Hoven als ein in Folge von Nachforschungen nach *Kir* aufgefundenes Produkt der dortigen Gegend mitgetheilt worden ist. Dieses Produkt besteht aus horizontalen, von einigen vertikalen durchsetzten und nach allen Richtungen mannigfach zerspaltenen Schichten, und zerfällt beim Zerbrechen oder durch leichtes Schlagen mit dem Hammer in eine Menge kleiner, unregelmässiger flacher Stückchen; auf allen diesen findet sich ein sehr dünner, bräunlicher Ueberzug vor, welcher an einzelnen Stellen dicker ist, und sich dort bei der Betrachtung mit der Loupe deutlich als sehr kleine, unregelmässige, von einer braunen, harzartigen Substanz gebildete Flecken erkennen lässt. Durch die Behandlung dieses Produktes mit Auflösungsmitteln habe ich mich nun auf das vollkommenste überzeugt, dass jener Ueberzug von *Ozokerit* herrührt. Durch Auskochen mit Benzin erhielt ich eine gelbliche Lösung, welche nach dem Abdestilliren des grössten Theiles des Benzins beim Erkalten zu einer gallertartigen Masse erstarrte; diese auf ein Filter gebracht und mit Benzin ausgewaschen verhielt sich gegen Alkohol und Aether vollkommen so wie die den *Ozokerit* charakterisirende Substanz. Die Menge des in jenem Produkte enthaltenen *Ozokerits* ist aber überaus gering, und ich glaube, dass sie nur als Rückstand einer verdünnten Auflösung desselben in weisser Naphta betrachtet werden kann, von welcher der Thon einstmals durchdrungen gewesen ist. Leider ist der Fundort des Produktes Herrn v. Baer nicht bekannt, ich werde ihn aber zu erfahren suchen.

*Ozokerit* kommt auch in der *Kabarda* vor, von wo mir College Abich ein Stückchen mitgetheilt hat, welches zwar etwas weicher ist als der moldauische, aber sonst ihm in jeder Hinsicht gleicht.

Es ist nun höchst wünschenswerth, dass dem Vorkommen des *Ozokerits* auf Tschelekän sowohl, als auch in der Gegend von Baku, weiter nachgeforscht werde, und da man jetzt zu beabsichtigen scheint, das *Neft-gil* technisch auszubeuten, so können wir hoffentlich bald näheren Aufklärungen über alle dasselbe betreffenden Fragen ent-

gegensehen. Mich wird man durch gütige Mittheilung aller auf diesen Gegenstand bezüglichen Notizen und Materialien zu grossem Danke verpflichtet.

---

## LVIII.

### Ueber Aufnahme des Quecksilbers und dessen Verbindungen in den Körper.

Die Untersuchungen, welche Dr. C. Voit über das Verhalten des Quecksilbers und mehrerer seiner Verbindungen gegen gewisse Reagentien angestellt hat (Ann. d. Chem. u. Pharm. CIV, 341) führen ihn zu dem Schluss, dass im thierischen Organismus alle Quecksilberpräparate, sofern sie wirken, in Sublimat verwandelt werden, dass aber die eigentlich medicinische Wirkung dem Quecksilberalbuminat zukommt, und dass das Endprodukt aller Zersetzungsphasen das Quecksilberoxydalalbuminat ist, welches als die schwerst zersetzbare Verbindung am schwierigsten aus dem Körper zu entfernen ist. Die Experimente, aus denen diese Schlüsse gewonnen wurden, sind nachstehend im Wesentlichen mitgetheilt.

Das hauptsächlichste Salz für die Ueberführung unlöslicher Quecksilberverbindungen im Körper ist wohl Kochsalz, als das über alle andern in Quantität überwiegend vorhandene, doch mag man das Chlorkalium nicht ausschliessen. Vindicirt man von Haus aus den löslichen Quecksilberoxydverbindungen die unmittelbare Resorbirbarkeit, so ist die der unlöslichen Oxydverbindungen nicht minder leicht zu erwarten, da diese mit Chlornatrium sich sogleich in Sublimat umsetzen. Die unlöslichen Oxydverbindungen, so wie das Metall, schienen den meisten Forschern der Umwandlung durch Kochsalz in eine lösliche Verbindung in so fern nicht zugänglich, als die Lösung des Chlornatriums im Organismus zu verdünnt sei, um das entstandene Quecksilberchlorür in Chlorid überzuführen.

ren. (Oettingen, *de ratione qua calomelas mutetur in tractu intestinali*. Dorpat 1848.) Des Verf. Versuche aber erklären die Aufnahme des Quecksilbers aus unlöslichen Verbindungen durch Chlornatrium dennoch.

I Wird Calomel mit gesättigter Kochsalzlösung und Luft geschüttelt, so enthält die Flüssigkeit nach einigen Tagen Quecksilberoxydsalz, sie giebt mit Ammoniak, Kali und kohlensaurem Kali einen weissen Niederschlag, mit Zinnchlorür einen grauen. Eben so verhielten sich gegen die Kochsalzlösung das Jodür, *Mercur. solub. Hahnemanni* und auch das Quecksilbermetall nach 10—12 Tagen.

Wird eine Kochsalzlösung, die 1 Grm. Salz in 100 C. C. Wasser enthält, mit regulinischem Quecksilber oder Calomel 24 Stunden digerirt, so ist die Anwesenheit von Quecksilber im Filtrat kaum nachweisbar, deutlich dagegen noch bei Anwendung von Oxyd, Jodür und Jodid. Wird aber geschlagenes Blut, mit Kochsalz vermischt, während 24 Stunden mit Calomel oder Quecksilber häufig geschüttelt, so ist in dem Filtrat nach Zerstörung der organischen Substanz die Anwesenheit des Quecksilbers unzweifelhaft zu constatiren; 0,804 Grm. HgCl mit 5 Grm. NaCl und 50 Grm. Wasser gaben nach 36 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur 0,008 Grm. gelösten Sublimat, während dieselben Mengen unter Zusatz von Blut zum Wasser 0,0244 Grm. Sublimat lieferten. Diese augenscheinlich verstärkte Wirkung schreibt der Verf. einer Ozonisation zu, beim Quecksilbermetall durch dieses selbst und zugleich durch die Blutkörperchen, beim Calomel bloß durch letztere, auf deren oxydirende Wirkung auch Schönbein schon aufmerksam gemacht hat. Bei dieser Ozonisirung würde demnach ein Theil des Chlornatriums zerlegt, dessen Chlor an Calomel tritt, während das Natrium zu Natron wird.

II Es giebt aber auch noch eine zweite Substanz im Organismus, die zu einer schnellen Sublimaterzeugung verhilft, und diese ist Eiweiss. Wenn man Wasser und flüssiges Hühnereiweiss mit etwas Calomel 36 Stunden sich selbst überlässt, so wird letzterer an der Oberfläche grau und im Filtrat lässt sich nach Zerstörung des Eiweisses Quecksilber in ansehnlicher Menge nachweisen. Ganz

eben so wirkt der sauer reagirende Magensaft eines Hundes für sich oder mit 1 Grm. Kochsalz (auf 30 C. C. Saft) vermischt.

Salpetersaures Quecksilberoxydul zersetzt sich mit Eiweiss und Kochsalzlösung ebenfalls, aber es scheiden sich nur wenig Quecksilberkügelchen aus.

Nimmt man statt Eiweisses geschlagenes Blut, so ist in den vorerwähnten Fällen nur schwache oder keine Reduction zu bemerken.

Die Zersetzung, welche hierbei mit dem Calomel vor sich geht, ist, wie das Mikroskop ausweist, von Entstehung schwarzer Partikelchen (Schwefelquecksilber?) und Metallkügelchen begleitet, und es ist dies chemisch zu deuten durch die Formel  $\text{HgCl}_2, \text{NaCl}$  und  $\text{O} = 2\text{HgCl}$  und  $\text{Na}$ . Daher rührt die alkalische Reaction der Lösungen, die der Verf. constatirt hat.

III. Diese Thatsache ist so auffallend, dass man für die Beständigkeit einer Sublimatlösung in Gegenwart von Natron sich nach aufklärenden Experimenten umsehen musste und deren hat der Verf. folgende ausgemittelt.

Wenn zu einer verdünnten Sublimatlösung, die deutlich sauer reagirt, sehr vorsichtig von einer verdünnten Natronlösung tropfenweis gesetzt wird, so entsteht anfangs keine Trübung, dann Opalescenz und Absatz weisser Flocken die an der Luft gelblich und nachher röthlich werden, und bei weiterem Zusatz der Natronlösung schnell ins Gelbliche rothe übergehen, während fernerhin ein dunkelrothes Pulver fällt. Bis zu diesem Moment ist die Lösung aus der sauren Reaction, die sie bei Fällung des weisslichen Niederschlags hatte, in die neutrale übergegangen. Fügt man nun weiter Natron hinzu, so tritt alkalische Reaction ein und der rothe Niederschlag wird bleibend pomeranzengelb. Die Erklärung ist diese: der erste weisse Niederschlag, welcher bei  $100^\circ \text{C}$ . ein zartes gelbliches Pulver darstellt besteht aus  $4\text{HgCl} + 7\text{Hg}$ , entsprechend

		Berechnet.
Cl	11,13	10,94
Hg	85,09	84,75
O	3,78	4,31

Das rothbraune Pulver ist das schon anderweit bekannte Oxychlorid  $\text{HgCl} + 3\text{Hg}$ , dessen Darstellung am besten gelingt, wenn eine mit Kochsalzüberschuss versetzte Sublimatlösung durch Natron gefällt wird.

Der pomeranzengelbe Niederschlag endlich ist reines Quecksilberoxyd.

IV. Wird zu einer Sublimatlösung Kochsalzlösung gesetzt, so hört bei einer gewissen Menge die saure Reaction auf, und man kann nun bei hinreichender Verdünnung durch Natron alkalisch machen, ohne dass Fällung eintritt. Bei Zusatz von mehr Natron entstehen allmählich die Fällungen nach einander, wie vorher angeführt ist, nur scheint bei Anwesenheit einer gewissen grossen Menge Kochsalz überhaupt kein Oxyd, sondern nur das rothe Oxychlorid fällbar zu sein (nämlich bei 4 C. C. gesättigter Kochsalzlösung auf 2 C. C. bei  $14^{\circ}$  C. gesättigter Sublimatlösung). Und wenn noch viel Kochsalz vorhanden ist, während schon rothes Oxychlorid sich ausgeschieden hatte, so geht dieses durch Umschütteln wieder in das weisse Oxychlorid über.

Das Kochsalz verhindert also oder verzögert die Fällung des Sublimats durch Natron und dieses beruht auf der Bildung von Doppelchloriden, deren eines schon von Bonsdorff und Schindler auf andere Art dargestellt wurde,  $\text{NaCl} + 2\text{HgCl}$ , während das andere,  $\text{NaCl} + \text{HgCl}$ , nach J. Davy's Angabe nicht, aber nach der später anzuführenden Methode leicht zu erhalten war.

Die Löslichkeit des Sublimats in gesättigter Kochsalzlösung ist an 24 mal grösser als in Wasser und vielleicht hilft dieselbe mit zur leichtern Ueberführung aller Quecksilberverbindungen in das Chlorid.

V. Wird eine gesättigte Kochsalzlösung mit Sublimat gesättigt und hierauf wieder mit trockenem Kochsalz — denn sie nimmt dann wieder ziemlich viel davon auf — so tritt ein Moment ein, wo die ganze Flüssigkeit zu einem dicken Krystallbrei seideglänzender Nadeln,  $\text{NaCl} + 2\text{HgCl}$ , erstarrt. Diese trocknet man über Schwefelsäure, da sie bei  $100^{\circ}$  schon schmelzen. Sie sind in Wasser und



Weingeist sehr leicht löslich. Die wässrige Lösung reagiert sauer, nach Zusatz von Kochsalzlösung neutral, und verhält sich wie die Lösung, von der oben IV die Rede war. Durch zweimaliges Umkrystallisiren aus Weingeist werden die Krystalle sehr schön und rein. Analyse:

	Gefunden.	Berechnet.	Atome.
NaCl	17,98	17,76	1
Hg	60,77	60,70	2
Cl	32,27	32,32	3

Wenn der Lösung dieses Salzes noch Kochsalz zugefügt wird, so scheiden sich beim freiwilligen Verdunsten anfangs reguläre Krystalle von Chlornatrium aus, dann lange durchsichtige Prismen. Diese sind deliquescirend, reagieren neutral und bestehen aus  $\text{NaCl} + \text{HgCl}$ , in 100 Th.:

		Berechnet.	Atom.
Hg	52,07	52,02	1
Cl	36,14	35,73	2

Beim Abdampfen in der Wärme zersetzt sich das Salz leicht in Kochsalz und die erste Verbindung.

VI. Dass regulinisches Quecksilber nach längerer Zeit in concentrirter Kochsalzlösung sich löst, ist oben (I) erwähnt. Wenn dabei Luft Zutritt hat, bildet sich ein weisgraues Pulver, welches allen Reactionen nach Calomel ist; bei Luftabschluss geschieht diess nicht. Das gelöste Quecksilber ist als Chlorid vorhanden, mit dem Ueberschuss des Kochsalzes zu  $\text{NaCl} + \text{HgCl}$  vereinigt und die Lösung reagiert alkalisch in Folge des aus NaCl entstandenen Natrons.

VII. Frische graue Salbe enthielt nach dem Verf. Quecksilberkügelchen von 0,0126—0,00096 Par.-Lin. Grösse, auch unmessbar kleine. In alter Salbe werden die Kügelchen eckig, schwarz und glanzlos und die übrige Fettmasse enthält feine Körner und durchsichtige Krystalle. Die alte Salbe reagiert sauer und giebt an Aether eine sehr bemerkbare Menge einer Quecksilberverbindung ab, die nach Zerstörung des Fettes sich nachweisen lässt. Der Rückstand von der Aetherextraction giebt an Schwefelsäure keine merkbare Spur eines durch Schwefelwasserstoff fällbaren Metalls ab. Daraus schliesst der Verf., dass in alter Salbe nicht, wie Bärensprung (s. dies. Journ. L, 21)

annimmt, Quecksilberoxydul frei vorhanden sei, sondern wie Donovan (Schweigger, XXVIII, 291) behauptet, in Verbindung mit Fettsäure, wofür die hellere Farbe derselben spricht. Die kräftigere Wirkung alter Salbe soll auf dem fettsauren Oxydul beruhen, welches sich mit dem Kochsalz in Chlorür umsetzt und letzteres wird schneller in Sublimat übergeführt, als metallisches Quecksilber. Nichtsdestoweniger muss auch die Einwirkung des Kochsalzes auf das Metall einer frischen Salbe eine viel intensivere sein, als die auf das Metall in den oben angeführten Versuchen, da sich die Oberfläche des fein zertheilten Metalls in der Salbe, nach dem Durchmesser der Kügelchen und dem spec. Gewicht des Metalls berechnet, gegen 534 mal grösser herausstellt, als die Oberfläche desselben Gewichts Quecksilber in einer Kugel vereinigt. Auch scheint die Umänderung des Metalls ziemlich schnell vor sich zu gehen, da der Verf. in einer Haut, die vorher grüne, dann graue Salbe eingerieben bekam, die Metallkügelchen als solche nicht mehr zu erkennen vermochte, sondern nur eine Unzahl kleiner schwarzer Körnchen.

VIII. Quecksilberoxyd zerlegt sich in Kochsalzlösung sehr bald, fast augenblicklich tritt alkalische Reaction ein ( $\text{Hg}$  und  $\text{NaCl} = \text{HgCl}$  und  $\text{Na}$ ) und das Filtrat enthält bedeutende Mengen Quecksilber.

Quecksilberjodid löst sich leicht in überschüssigem Chlornatrium, weil Doppelverbindungen entstehen, die Lösung reagirt neutral. Höchst wahrscheinlich entsteht Sublimat und Jodkalium, wenigstens zu einem Antheil.

Die andern Oxydverbindungen, welche für sich löslich sind, zerlegen sich mit Chlornatrium augenblicklich unter Bildung von Chlorid.

Bei den Quecksilberoxydulverbindungen, die sich gleich dem Calomel schliesslich in Sublimat verwandeln, dauert die Ueberführung natürlich länger als bei den Oxydverbindungen, da zur Umsetzung Sauerstoff der Luft mitwirken muss (z. B.  $\text{HgJ}$ ,  $2\text{NaCl}$  und  $\text{O} = 2\text{HgCl}$ ,  $\text{NaJ}$  und  $\text{Na}$ ).

Der Verf. theilt daher die Quecksilberpräparate in Bezug auf ihre therapeutische Wirkung in die langsam wir-

kenden (Oxydulsalze) und schnell wirkenden (Oxydverbindungen).

IX. Das schliesslich aus allen Quecksilberpräparaten entstehende Chlorid wird im Blut zu Albuminat. Dieser in Wasser fast unlösliche Körper löst sich leicht in Ueberschuss von Eiweiss und auch von Kochsalz; letztere Lösung reagirt alkalisch und giebt beim Kochen einen flockigen Niederschlag von Eiweiss mit nur wenig Quecksilber, das Filtrat reagirt noch schwach alkalisch und enthält das meiste Quecksilber.

Der Verf. hat ermittelt, wie viel Chlornatrium zur Lösung des Albuminats erforderlich ist. Es wurde Hühnerweiweiss mit überschüssigem Sublimat gefällt, der Niederschlag ausgewaschen und mit gesättigter Kochsalzlösung versetzt, worin sich ein Theil löste. Die Lösung, mit Essigsäure gekocht, schied das Eiweiss ab, und im Filtrat wurde Chlor, Quecksilber und Natron bestimmt. In 5 C. C., welche 0,8209 bei 100° getrockneten Rückstand liessen, waren enthalten:

0,1282	Grm.	Eiweiss
0,0306	„	Quecksilber
0,3993	„	Chlor
0,2616	„	Natrium
0,0024	„	Verlust = Sauerstoff auf 0,0306 Hg.

Da alles Chlor nur ausreicht, das Natrium zu sättigen, so muss man das Quecksilber als Oxyd anwesend denken, und dann braucht 1 Th. Quecksilberoxydalbminat 4,1 Th. Kochsalz zur Lösung.

Das Quecksilberchlorid setzt sich also im Körper in Quecksilberoxyd-Eiweiss um und dieses ist die letzte und beständigste Verbindung, die der Verf. in Kochsalz gelöst lange Zeit ohne Fäulniss aufbewahren konnte, und welcher der Quecksilbergehalt zukommt, den Gorup noch in einer Leiche nachweisen konnte, welche 1 Jahr lang vor dem Absterben kein Quecksilberpräparat mehr genossen hatte.

Obwohl aber Quecksilberpräparate nach dem Bisherigen schliesslich in ein einziges Endprodukt übergehen, so ist es doch augenscheinlich nicht gleichgültig, welche Art

Präparat (oben VIII) man giebt. Ist zur Heilung einer bestimmten Krankheit eine gewisse Menge Sublimat nöthig, die auf einmal tödten würde, so vertheilt man sie oder verschafft sie allmählich durch andere Präparate. Es kommt darauf an, wie viel Sublimat sich in einer gegebenen Zeit aus einem andern Quecksilberpräparat bilden kann und darnach werden letztere in verschiedene Kategorien zerfallen.

---

## LIX.

### Einige Eigenschaften der Ackerkrume.

Die bemerkenswerthen Versuche über Absorptionsfähigkeit des Ackerbodens für Düngerbestandtheile, welche Thom. Way (*Journ. of the royal agricul. Society of England*. XXV, 313) zu dem Schluss führten, dass Thon- und Kalksilicate chemisch die löslichen Salze bänden, sie unlöslich machten und demnach ihrer weitem Verbreitung im Boden vermittelt Wasser ein Ziel setzten, haben vermöge der wichtigen Folgerungen, die sich weiter daraus ergaben, J. v. Liebig zu einer neuen Reihe von Experimenten veranlasst (*Ann. d. Chem. u. Pharm.* CV, 109), deren Resultate die bisherige gangbarste Ansicht über die Aufnahme der Mineralbestandtheile Seitens der Pflanzen unhaltbar erscheinen lassen.

Wenn auch Way's Ansichten über die Ursache der Absorptionsfähigkeit des Bodens nicht allgemein gültig sind, da z. B. reines Thonerdehydrat noch grössere absorbirende Kraft besitzt, als Thonerdesilicate, so steht doch überhaupt die Absorptionsfähigkeit der Ackerkrume oder des cultivirbaren Bodens fest und zwar, wie der Verf. durch nachstehende Versuche erhärtet, unabhängig von deren chemischer Zusammensetzung. Das Unlöslichwerden der durch den Dünger oder sonst wie zugeführten Nahrungsbestandtheile im Ackerboden führt nun nothwendig zu dem Schluss, dass die Pflanzen nicht, wie bisher, ziemlich all-

gemein angenommen wurde, ihre Nahrung aus dem Boden in Gestalt gelöster Bestandtheile erhalten, sondern dass die Wurzeln derselben in noch nicht ermittelter Art das sie umgebende Wasser befähigen, gewisse Mineralbestandtheile zu lösen, die es sonst nicht aufnimmt. Es folgt ferner, dass eine Beziehung stattfinden muss zwischen der Wurzeloberfläche, der Menge der aufgenommenen Summe der mit der Wurzeloberfläche in Berührung befindlichen absorbirbaren Mineralbestandtheile, vorausgesetzt nämlich, dass das blosse oder mit Kohlensäure angeschwängerte Regenwasser nicht im Stande sei, von den unlöslichen Salzen so viel innerhalb einer Vegetationsperiode zur Lösung zu bringen, als man zur wesentlichen Theilnahme an der Beförderung des Pflanzenwachsthum voraussetzen muss. Dass Letzteres in der That nicht der Fall sei, lehren die Analysen der Drainwasser und anderer dem cultivirbaren Boden entströmenden Gewässer.

So wie aber die mit künstlich zugeführten Mineralbestandtheilen (Dünger) bearteten Ackerkrumen sich verhalten, analog müssen es die cultivirbaren Boden für sich. Denn der Dünger, welcher identisch ist mit den im Boden vorhandenen Nahrungsbestandtheilen, ist doch nicht die Ursache, sondern die Bedingung zur Erhaltung der Fruchtbarkeit. Werden also die Düngerbestandtheile nicht in gelöster Form den Pflanzen zugeführt, so kann dieses von den ursprünglich vorhandenen Nahrungsbestandtheilen des Bodens noch weniger angenommen werden. Anders stellt sich natürlich die Art der Ernährung bei den auf dem Wasser lebenden Pflanzen, welche mit dem Boden in gar keine Berührung kommen. Davon weiter unten.

Die Versuche, welche der Verf. rücksichtlich der Absorption angestellt hat, betreffen verschiedene Bodenarten und verschiedene Salze, unter letzteren namentliche Kalisalze und Phosphate der Erden. Im Allgemeinen verfuhr man so: ein 300 C. C. Wasser fassender Stechheber wurde mit der Erde angefüllt und dann ein mehrfaches Volum der Salzlösung durchfiltriren gelassen; im Filtrat wurden die nicht absorbirten Theile quantitativ bestimmt.

Die zur Anwendung gekommenen Bodenarten waren:

A. Drei Ackererden aus Ungarn a. *Cucuritza Batrin*, b. *Alba dolina* und c. *Funtmulay*, alle drei reich an Thon, braungrau, zerrieben von unfühbarer Feinheit, mit Wasser plastisch, ohne Sand, beim Schlämmen nur wenige Körnchen gebend, die sich mit Aufbrausen in Säuren lösten; gebrannt blass ockergelb, innen schwarz, in starkem Feuer schmelzend. 1000 C. C. wogen durchschnittlich 1232 Grm.

B. Sechs Erden aus der Havannah (Tabakboden), Gemenge von Thon und Kalk, theilweise auch Sand. a. grau, b. gelb, c. roth, mager, enthält 57 p. C. kohlen-sauren Kalk, d. roth, e und f. grau.

C. Lehmboden von Bogenhausen (brauchbar zum Ziegelbrennen), giebt an Wasser kaum Spuren Kalks ab.

D. Kalkhaltiger Lehmboden von Weihenstephan.

E. Drei Sorten Kalkboden aus der Umgebung Münchens und von Schleissheim.

F. Gartenerden a. aus dem botanischen Garten Münchens, b. aus dem Hausgarten des Verf., reich an Kalk, c. aus Münchens Umgebung mit 31,8 p. C. kohlen-sauren Kalk.

G. Walderde, enthielt 30,9 p. C. verbrennliche Substanzen.

Versuche mit schwefelsaurem Kali. Je 1 C. C. der Lösung enthielt 0,001 Grm. Salz, in 1000 C. C. waren 0,541 Grm. Kali.

Es hatten absorbirt aus 1000 C. C. der Salzlösung

Bodenarten.	Kali in Grm.	in p. C. vom Gehalt d. ursprüngl. Lösung.
A.	0,5354	98,97
C.	0,518	95,7
F b.	0,525	97,04

Wurde das Filtrat ein zweites Mal auf die Erde gegeben, so verlor es seinen Kaligehalt vollständig.

Lösungen von *Salpeter* und *Chlorkalium* bürsteten schon beim ersten Durchgang durch die Erden ihren Kaligehalt

fast gänzlich ein und beim Chlormetall zeigte es sich, dass der Boden seine Absorption nur auf das Kali, nicht auf das Chlor ausübt; statt des Kalis fand sich eine beträchtliche Menge Kalk und Bittererde im Filtrat.

Dass sich die Ammoniaksalze wie die Kalisalze verhalten, hat schon Way nachgewiesen und der Verf. ebenfalls erprobt.

*Versuche mit Natronsalzen.* 1. In 1000 C. C. waren gelöst 2 Grm. salpetersaures Natron = 0,732 Natron. 2. In 1000 C. C. gelöst 2 Grm. schwefelsaures Natron = 0,876 Natron. Es entzog 1000 C. C.

	aus 1.		aus 2.	
Boden- art.	Natron in Grm.	p. C. der ur- sprüngl. Lös.	Natron in Grm.	p. C. der ur- sprüngl. Lös.
C.	0,393	53,7	0,461	52,6

Vom Kochsalz hält die Ackererde kein Chlor, aber einen Theil Natrium zurück, und an dessen Stelle findet sich im Filtrat Kalk und Magnesia.

Mistjauche, welche in 125 C. C. 0,0867 Grm. Kali und 0,0168 Grm. Natron enthielt, verlor durch 300 C. C. Ackererde 0,081 Grm. Kali und 0,005 Grm. Natron, aber sämtliches kohlenensaures Ammoniak.

*Versuche mit kieselsaurem Kali.* Die Ermittlung des absorbirten Salzes geschah mittelst Curcumapapier, da dieses durch die schwach alkalische Reaction anzeigte, ob die Erde von der neu aufgegossenen Portion Wasserglaslösung noch etwas aufgenommen hatte. Von einer Lösung die in 1000 C. C. 1,166 Grm. K und 2,78 Grm. Si enthielt, brachten 4 C. C. in 100 C. C. Wasser eine schwache deutlich bemerkbare alkalische Reaction hervor. Zu den Versuchen diente sowohl die eben erwähnte Wasserglaslösung, als auch eine solche, die in 1000 C. C. 1,183 Grm. Kali enthielt.

Es absorbirten aus dem Wasserglas:

1000 C. C. Erde	F. c.	2,344	Grm. Kali.
"	"	2,294	" "
"	"	D. 2,601	" "
"	"	C. 2,366	" "
"	"	F. a. 2,206	" "
"	"	A. a. 3,377	" "
"	"	A. b. 3,294	" "
"	"	A. c. 3,177	" "
"	"	B. a. 1,805	" "
"	"	B. b. 1,251	" "
"	"	B. c. 2,266	" "
"	"	B. d. 2,092	" "
"	"	B. e. 1,431	" "
"	"	B. f. 1,360	" "

Die Absorption der Salze durch Ackererden ist demnach sowohl ein mechanischer als chemischer Process und hängt, wie die Versuche zeigen, nicht allein von der Zusammensetzung des Bodens ab. Da statt des absorbirten Kalis das Wasser Kalk und Magnesia aufnimmt und die Absorption sich wesentlich auf die Basis beschränkt, so ist es wahrscheinlich, dass die Bindung des Alkalis im Boden nicht eintreten würde, wenn der Säure nicht dafür eine andere Basis dargeboten würde. Aber die Absorption des Alkalis ist auch nicht proportional der im Boden anwesenden Quantität der andern Basis, sonst würde kalkreicher Boden mehr Kali absorbiren als kalkarmer, sie ist auch nicht abhängig vom Thonerdesilicat, denn thonreicher und thonarmer Boden nehmen nahezu gleich viel Kali auf (s. oben Versuche F. c., C. und B. c.).

Das absorbirende Vermögen kommt sowohl dem Thon als dem kohlen-sauren Kalk *von gewisser physikalischer Beschaffenheit* zu. Während ein Stück poröser Kalkstein bekanntlich aus dem Wasserglas in verdünnter Lösung viel kiesel-saures Kali bindet, ist dies bei fein pulverisirter Kreide nur in geringem Maasse der Fall, und die Erde B. c. nimmt 22mal so viel auf als die Kreide. Aber auch Thonerdehydrat hat sehr starkes Absorptionsvermögen und es lässt sich aus den Versuchen des Verf. berechnen, dass das



selbe etwa 7 mal mehr Kali aus dem Wasserglas aufnimmt, als die Erde B. a. In den Ackererden dürfte auch dieser Bestandtheil bei Schätzung der Absorptionskraft Berücksichtigung verdienen.

Die Kieselsäure wird von der Ackererde nicht in gleicher d. h. dem Kali stöchiometrisch correspondirender Menge aufgenommen. Dies lehren folgende Versuche mit einer Lösung, die in 1000 C. C. 1,166 Grm. Kali und 2,780 Grm. Kieselsäure enthielt.

Es absorbir- ten d. Erden	Kali in Grm.	Kieselsäure in Grm.	Es blieben in Lösung:	
			Kali Grm.	Kiesels. Grm.
G.	0,951	0,015	0,215	2,765
E.	1,148	2,007	0,018	0,773
F. a.	1,055	1,081	0,111	1,699
F. b.	—	2,425	0,018	0,355
A. b.	1,152	2,644	0,014	0,136

Die Filtrate von G. (schwach sauer reagierend) F. a. und C. waren braun gefärbt und die darin vorhandenen organischen Stoffe konnte man leicht als die nächste Ursache der geringen Absorptionsfähigkeit dieser Erden für Kieselsäure betrachten. Dies bestätigte sich auch in so fern, als der an verbrennlichen Substanzen reichere Boden A. b. (mit 9,84 p. C. organischen Substanzen) kaum halb so viel Kieselsäure aufnahm, als B. c. (mit 5,5 organischen Substanzen). Indessen verhielten sich die beiden Erden F. a. und F. b. bei nahezu gleichem Gehalt an organischer Substanz doch sehr ungleich gegen die Kieselsäure des Wasserglases und es stellte sich heraus, dass bei der Absorption der Kieselsäure auch der Kalkgehalt des Bodens eine wesentliche Rolle spiele. Denn die mit 10 p. C. geschlämmter Kreide vermischte Erde G. absorbirte jetzt 1,060 Kali und 1,140 Kieselsäure, während sie für sich allein (s. oben) nur 0,951 Kali und 0,015 Kieselsäure aufgenommen hatte. Und als dieselbe Erde G. mit Kalkmilch neutralisirt wurde, entzog sie von 3,230 Grm. Kieselerde im Liter 3,169 Grm. und von 1,277 Kali 0,987 Grm.

Werden die Erden geglüht, so scheinen sie keine Kieselsäure mehr zu absorbiren, wenigstens verhielt sich C. so, und es ergibt sich daraus der Schluss für die Wichtigkeit der vegetabilischen Ueberreste in dem Boden rück-

sichtlich der Kieselsäureassimilation der auf ihm wachsenden Halmpflanzen und vielleicht ist daraus auch das Vorkommen kieselsäurereicher Pflanzen in Sümpfen erklärlich.

Aus den erwähnten Thatsachen zieht der Verf. den Schluss, dass das Kali den meisten Pflanzen in einerlei Zustand zur Aufnahme dargeboten wird.

*Versuche mit kieselsaurem Natron.* Die angewandten Lösungen enthielten in 1000 C. C. theils 0,932 Grm., theils 1,243 Grm. Natron.

Es absorbirten die Erden:

C.	1,292	Grm. Natron.	
F. b.	1,366	" "	
D.	1,440	" "	
E.	1,490	" "	(von Schleissheim, Versuchsfeld).

Die kräftige Absorption des Ammoniaks, selbst in höherer Temperatur, erhellet aus dem fruchtlosen Versuch, welchen ein Fabrikant machte, um mittelst Ammoniak Malachit und Lasur aus dem Kupferschiefer auszuziehen. Es verschwand das Ammoniak im Erz und das condensirte Wasser hatte kein Ammoniak und kein Kupferoxyd in Lösung. Vielleicht können manche Thonsorten dazu dienen, Ammoniak aus sehr verdünnten Lösungen aufzunehmen. Harnstoff wird von Ackererde nicht aufgenommen.

*Versuche mit phosphorsauren Erden.* Aehnlich wie gegen Kali- oder Ammoniaksalze verhält sich Ackererde gegen Lösungen der Phosphate von Kalk, Magnesia und Ammoniak-Magnesia, aber es wird umgekehrt wesentlich die Phosphorsäure gebunden. Es wurde Kalkwasser mit Phosphorsäure neutralisirt und der Niederschlag in mit Kohlensäure gesättigtem Wasser gelöst. Dasselbe geschah mit dem Ammoniak-Magnesia-Phosphat.

Das Kalkphosphat befand sich in 1000 C. C. zu 0,610 Grm.

Es absorbirten annähernd.			
1000 C. C. Erde	C.	1,098	Grm. Phosphat.
"	"	F. b.	0,976 " "
"	"	D.	0,976 " "
"	"	E.	0,976 " "

Der Kalkgehalt des Filtrats war derselbe wie zuvor und es hatte das kohlen saure Wasser, während ihm das

Phosphat entzogen wurde, dafür kohlensauren Kalk aufgenommen. Durch geschlämmte Kreide wird dem kohlensauren Wasser das Kalkphosphat nicht entzogen.

Aehnliches Verhalten zeigten die Bodenarten gegen phosphorsaure Ammoniak-Magnesia, und zwar verschwanden gleichzeitig die beiden Basen sammt der Phosphorsäure aus der Lösung und diese enthielt dafür reichliche Quantitäten Kalk, die jedoch weder unter einander bei den verschiedenen Bodensorten, noch zu dem früher gelösten Phosphat in irgend einfacher Beziehung standen. Durch geschlämmte Kreide wird aus der kohlensauren Lösung des Phosphats die Magnesia nicht ausgeschieden und Kalk nicht aufgenommen.

Nach dem Bisherigen stellt sich heraus:

Dass Kali, Ammoniak und Phosphorsäure — drei der wesentlichsten Nahrungsbestandtheile für Pflanzen — durch Schichten von der Dicke unserer gewöhnlichen Ackerkrume aus ihrer Lösung fast völlig niedergeschlagen und unlöslich gemacht werden. Kohlensaures Wasser mag kleine Antheile dieser Stoffe lösen, aber die Lösung kann sich nicht weit fortbewegen, ohne das Gelöste wieder zu verlieren, es sei denn, dass die Ackerkrume vollständig mit den fraglichen Substanzen gesättigt ist. Den Beleg dafür liefert die Untersuchung der Fluss-, Quell- und Drainwasser, namentlich der Letzteren. Berechnet man den Kali-Phosphorsäure- und Ammoniakgehalt der Drainwasser und nimmt z. B. an, dass auf 3,9 Morgen Preuss. 12 Millionen Pfd. Regenwasser fallen, die sich in der Ackerkrume mit Salzen anschwängern, wie wir sie quantitativ in den Drainwässern finden, und vergleicht man den Gehalt der betreffenden Stoffe mit dem einer mittleren Ernte an Kartoffeln oder Runkelrüben, so ergibt sich, dass der Kaligehalt nur  $\frac{1}{200}$  von dem der Kartoffelernte und ungefähr  $\frac{1}{30}$  von dem der Runkelrübenenernte ausmacht.

Daraus ergibt sich der schon oben hervorgehobene Schluss, dass die Pflanze nicht aus fertigen Lösungen ihre Mineralbestandtheile aufnimmt, sondern irgend wie selbstthätig auf Löslichmachung der aufgespeicherten Substanzen der Ackerkrume einwirkt. Es versteht sich von selbst,

dass das Wasser des Bodens und die Verdunstung in den Blättern wesentliche Vermittler im Assimilationsprocess sind, „aber — sagt der Verf. — in dem Boden besteht eine Polizei, welche die Pflanzen vor einer schädlichen Zufuhr sichert; sie wählt aus, was sie bedarf, und was der Boden darbietet kann nur dann in ihren Organismus übergehen, wenn eine innere, in der Wurzel thätige Ursache mitwirkt. Es ist sehr schwer, sich eine Vorstellung zu machen, in welcher Weise die Pflanzen mitwirken, um die Auflösung der Mineralbestandtheile zu bewerkstelligen; dass Wasser für den Uebergang derselben unentbehrlich ist, versteht sich wohl von selbst.“

Die Wasserpflanzen und Seegewächse, deren Wurzeln nicht am Boden haften, müssen natürlich auf andere Weise als die Landpflanzen, ihre Nahrung aufnehmen, und in Bezug auf die Relation der in Wasser gelösten Salze zu den aus diesem Wasser in Pflanzen übergegangenen hat der Verf. folgende Beobachtungen an *Lemna trisulca* gemacht.

Das schwach grünliche Wasser des künstlichen Sumpfes, auf welchem diese Pflanze gezogen wurde, filtrirt und eingedampft enthielt in 1000 C. C. 0,415 Grm. schwach geglühten Salzrückstand. 100 Th. der getrockneten Wasserlinsen gaben 16,6 Asche.

Es enthielten 100 Th.:

	Pflanzenasche.	Salzrückstand des Wassers.
Kalk	16,82	35,0
Magnesia	5,08	12,264
Kochsalz	5,897	10,10
Chlorkalium	1,45	—
Kali	13,16	3,97
Natron	—	0,471
Eisenoxyd-Thonerde	7,36	0,721
Phosphorsäure	8,730	2,619
Schwefelsäure	6,09	8,271
Kieselsäure	12,35	3,24

Die Vergleichung der Zahlen lehrt, dass die Pflanze die Mineralbestandtheile nicht in demselben Verhältniss aufnahm, in welchem sie ihr von dem Wasser geboten wurden.

Der ungewöhnliche Reichthum dieses Wassers an Mineralbestandtheilen erklärt sich aus den Ueberresten abgestorbener und verwester Pflanzengenerationen, mit Rücksicht auf die absorbirende Eigenschaft des Erdbodens aber nur dann, wenn man die Einfassung des Sumpfes als mit jenen Salzen gesättigt weiss. Und so erwies es sich. Denn das Wasser, durch eine etwa 1 Fuss vom Rande des Beckens entnommene Erdschicht filtrirt, verlor nichts von seinem Kaligehalt, dagegen alles Kali sogleich, wenn es durch andere Erde filtrirt wurde. Es ist einleuchtend, dass Schlamm aus manchen stehenden Gewässern als ein treffliches Mittel zur Verbesserung der Felder benutzt werden kann.

---

## LX.

### Ueber die Aufnahme der Phosphate durch die Pflanzen.

Von

**P. Thenard.**

*(Compt. rend. 1858. t. XLVI. (No. 5.) p. 212.)*

Bei meinen Versuchen über den Einfluss des Bodens auf die Vegetation wendete ich meine Hauptaufmerksamkeit auf die phosphorsauren Salze und bemühte mich, ein bequemes Mittel zu ihrer Analyse zu finden; leider aber bis jetzt vergebens. Dagegen führten mich diese Versuche zu nachfolgenden Beobachtungen.

Unter allen Salzen, welche ich geprüft habe, fand ich immer die Phosphorsäure mit Thonerde und Eisenoxyd, aber niemals mit dem Kalk oder der Magnesia verbunden.

Ja sogar, wenn ich zu denselben Salzen phosphorsauren Kalk mischte, so genügte die Wirkung des Regens und die Berührung während einiger Wochen um eine solche Veränderung hervorzubringen, dass ich bei de

Analyse nicht die geringste Spur des zugesetzten Phosphats wieder fand.

Um über die richtigen Mittel zu Erkennung dieser Resultate, sowie darüber sicher zu sein, dass diese Veränderung nicht etwa bei den Arbeiten im Laboratorium hervorgerufen wurde, führe ich folgenden Versuch an, bei dem ich an die Löslichkeit des phosphorsauren Kalkes in gashaltigem Wasser und die Unlöslichkeit des phosphorsauren Eisenoxyds und der phosphorsauren Thonerde in diesem Mittel erinnere.

Als ich in eine Selter-Wasser-Flasche 50 Grm. einer der von mir untersuchten Erden brachte (sie stammte von zersetztem Juragestein) und die Flasche mit gashaltigem und mit phosphorsaurem Kalk gesättigten Wasser vollfüllte, verschloss und umschüttelte, fand sich nach 3—4 Tagen in dem filtrirten Wasser der Kalk als kohlenaurer Kalk wieder, während nicht die geringste Spur von phosphorsaurem Kalke darin nachzuweisen war.

Man erhält ein gleiches Resultat, wenn man statt der Erde künstlich dargestellte Thonerde oder Eisenoxyd nimmt.

Die Reaction erklärt sich selbst. Es ist auffallend unter allen den Körpern, auf welche die Agriculturchemie ihre Aufmerksamkeit gelenkt hat, keinen zu treffen, der die Phosphate mit Sesquioxymbasen aufzulösen im Stande wäre.

Nach den angegebenen Thatsachen kommt man zu dem Schlusse, dass die Sesquioxyde dieser Pflanzen, welche nur spurenweise darin enthalten sind, fast vollständig frei von Phosphorsäure darin vorkommen müssen. Da man aber bei der Analyse der Pflanzenaschen immer mehrere Procente, ja öfters den fünften Theil des Gewichts von diesen Verbindungen findet, so muss man annehmen, dass ein Vorgang existirt, der unserer Beobachtung bisher entgangen ist und mit Hülfe dessen die Phosphorsäure der Eisenoxyd- und Thonerdeverbindung bei der Vegetation zur Wirksamkeit gebracht wird.

Es war dies eine Frage, die mich schon längst bei

meinen Untersuchungen beschäftigte und deren Lösung mir durch einen günstigen Umstand glückte.

Im Laufe der Untersuchung wandte ich meine Aufmerksamkeit mehr den Silicaten zu und gelangte dabei zur Ueberzeugung, dass gewisse Kalksilicate viel löslicher sind, als man gewöhnlich annimmt. Ich fand, dass das durch Behandlung eines grossen Ueberschusses von Chlorcalcium (in sehr viel Wasser gelöst) mit kieselsaurem Natron (so neutral als möglich) erhaltene Kalisilicat so löslich in Wasser ist, dass 6 Decigram. desselben nur 1 Kilogramm. Wasser brauchen.

Beobachtet man dies in Beziehung auf die Unlöslichkeit der Silicate von Thonerde und Eisenoxyd in Wasser einerseits und die des phosphorsauren Kalks andererseits, so wie die Löslichkeit des letzteren in gashaltigem Wasser, so kann man vermuthen, dass der phosphorsaure Kalk durch Vermittelung des kieselsauren Kalkes oder vielleicht anderer löslicher Silicate seine Phosphorsäure aus ihren Verbindungen mit Thonerde und Eisenoxyd erhalten habe, eine Vermuthung, die durch folgende Versuche bestätigt wird.

In einen Apparat zur Darstellung von gewöhnlichem kohlsauren Wasser bringt man eine wässerige Auflösung von kieselsaurem Kalk, der man reine oder besser etwas überschüssige Thonerde enthaltende phosphorsaure Thonerde zufügt, sättigt alsdann auf gewöhnliche Weise die Flüssigkeit mit Kohlensäure und lässt während 24 Stunden und unter öfterem Umschütteln digeriren. In der filtrirten Flüssigkeit findet man alsdann durch die gewöhnlichen Reactionen grosse Mengen von phosphorsaurem Kalke.

Man gelangt zu demselben Resultate, wenn man statt der phosphorsauren Thonerde Erde anwendet, nur ist hier nöthig, dieselbe während 40—50 Stunden mit dem kieselsauren Kalke, der immer im Ueberschuss vorhanden sein muss, kochen zu lassen.

Es kann auf diesen Versuch nicht etwa eine Methode der Bestimmung der Phosphate in der Ackererde gegründet werden, denn die natürlichen Phosphate zeigen eine enorme Cohäsion, und das freie Eisenoxyd zersetzt wohl in jedem Augenblicke Kalkphosphat, die Zersetzung ge-

schiebt aber langsamer als die Bildung. Das Kalkphosphat kann aber auf diesem Wege nicht quantitativ bestimmt werden.

Es befindet sich in einem Uebergangszustande, während dessen sich die Pflanzen seiner bemächtigen.

Dieser Uebergangsmoment dauert so lange als Silicate in Auflösung sind, was in allen Erden, wo Pflanzen gedeihen, immer der Fall ist, wesshalb dieselbe denn auch fortwährend mehr oder weniger grosse Mengen von Phosphaten mit Protoxydbasen zu ihrer Disposition haben.

## LXI.

### Einige Cadmiumverbindungen.

Nachstehende Mittheilungen über Cadmiumsalze veröffentlicht Dr. H. Schiff (Ann. d. Chem. u. Pharm. CIV, 325).

*Benzoësaures Cadmiumoxyd*, durch Zersetzung des kohlensauren Cadmiumoxyds mittelst Benzoësäure dargestellt, bildet kugelige Aggregate glänzender nadelförmiger Krystalle,  $\text{CdC}_{14}\text{H}_5\text{O}_3 + 2\text{H}$ , die wenig in Weingeist, leichter in heissem Wasser sich lösen. Von einem beim Eindampfen der Lösung niederfallenden gelben Pulver (Gmelin Lehrbuch VI) war nichts zu bemerken.

*Nitrobenzoësaures Cadmiumoxyd*,  $\text{CdC}_{14}\text{H}_4(\text{NO}_2)\text{O}_3 + 4\text{H}$ , scheidet sich in glimmerglänzenden Schuppen aus, die nur sehr wenig in heissem Weingeist löslich sind.

*Zimmsaures Cadmiumoxyd*, durch doppelte Zersetzung erhalten, scheidet sich in krystallinischen Flocken aus,  $\text{CdC}_{18}\text{H}_7\text{O}_3 + 2\text{H}$ . Es ist nicht in Wasser, wenig in heissem Weingeist löslich und bildet aus letzterem sternförmig gruppirte Nadeln.

*Anissaures Salz* verhält sich in seiner Löslichkeit wie das benzoësaure.

*Bernsteinsaures Salz* scheidet sich beim Sättigen der Säure mit dem Carbonat als krystallinisch körniger Niederschlag,  $\text{Cd}_2\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_6$ , aus, unlöslich in Wasser und Weingeist. Ein saures Salz war nicht zu erhalten.



*Traubensaures Cadmiumoxyd* ist dem vorigen ähnlich in Darstellung und Eigenschaften. Es besteht aus  $\text{Cd}_2\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_{10}$ .

*Gerbsaures Cadmiumoxyd* ist ein weisser, beim Trocknen sich grüngelb färbender Niederschlag, unlöslich in Wasser und Weingeist. Bei  $100^\circ$  getrocknet ist er wasserfrei und enthält 21,4 p. C. Cadmium, was am besten mit Knop's Formel für die Gerbsäure übereinstimmt.

*Schwefelsaures Cadmiumoxyd-Ammoniak*. Der Verf. hat nur den Wassergehalt der aus heisser concentrirter Lösung anschliessenden Krystalle bestimmt und ihn übereinstimmend (24,05) mit dem Gehalt der bei allmählicher Verdunstung sich bildenden Krystalle gefunden.

*Phosphaminsaures Cadmiumoxyd* ist ein weisser, mikroskopisch krystallinischer Niederschlag,  $\text{CdPNHO}_3 + 2\text{H}$ .

*Schwefelsaures Magnesia-Cadmiumoxyd* bildet verschobene vierseitige Prismen  $\text{CdMgS}_2\text{O}_6 + 6\text{H}$ , die in Wasser leicht löslich sind.

*Weinsaures Cadmiumoxyd-Antimonoxyd*. Bei Zusatz eines Cadmiumsalzes zu Brechweinsteinlösung scheidet sich ein weisser Niederschlag aus, der, über Chlorcalcium getrocknet, bei  $100^\circ$  4,84 p. C. und bei  $200^\circ$  9,7 p. C. Wasser verliert und 34,7 p. C. Antimon und 15,13 p. C. Cadmium enthält, entsprechend der Formel  $\text{Cd}\overline{\text{Sb}}\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_{12} = \text{Cd}\overline{\text{Sb}}\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_{10} + 2\text{H}$  für das lufttrockne Salz,  $\text{Cd}\dot{\text{Sb}}\overline{\text{C}}_3\text{H}_4\text{O}_{10}$  für das bei  $100^\circ$  getrocknete und  $\text{Cd}\overline{\text{Sb}}\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_8$  für das bei  $200^\circ$  getrocknete.

Der Verf. betrachtet das bei  $100^\circ$  getrocknete Salz als eine Antimonylverbindung d. h. als  $\text{Cd}(\overline{\text{Sb}})\text{OC}_3\text{H}_4\text{O}_{10}$  oder  $\text{C}_3\text{H}_4(\text{SbO}_2)\text{CdO}_{12}$ , worin  $\overline{\text{Sb}}$  die Rolle eines Metalles spielt, und das bei  $200^\circ$  getrocknete Salz als  $\text{C}_3\text{H}_2\text{SbCdO}_{12}$ . Er nimmt an, dass bei  $200^\circ$  eine Reduction des Antimonyls,  $\text{SbO}_2$ , eintritt, dessen Sauerstoff mit Wasserstoff verbunden austritt, und dass in der neuen Verbindung das Antimon 3 Aeq. Wasserstoff substituirt, was es ja auch in seinen Verbindungen mit den Haloiden und Wasserstoff thue z. B.

$$\left. \begin{array}{l} \text{Sb} \\ \text{Cl}_3 \end{array} \right\} \left. \begin{array}{l} \text{Sb} \\ \text{H}_3 \end{array} \right\} . \text{ Das Antimonyl ist nur im Stande 1 Aeq. Wasser-}$$

stoff zu vertreten. Nach dieser Ansicht construirt der Verf. die Formeln der weinsauren Salze conform und veranschaulicht dieses beispielweise in einer Tafel, in welcher die Kohlen- und Sauerstoff-Atome der Säure mit T und irgend ein Metall mit M bezeichnet sind und der Wasserstoffwerth der eingeklammerten Ziffern durch den Coefficient hinter der Klammer ausgedrückt ist:

Weinsäurehydrat	T + (H <sub>6</sub> ) <sub>6</sub>
Saures weinsaures Salz	T + (H <sub>5</sub> M) <sub>6</sub>
Neutrales „ „	T + (H <sub>4</sub> M <sub>2</sub> ) <sub>6</sub>
Brechweinstein bei 100°	T + (H <sub>4</sub> [SbO <sub>2</sub> ]M) <sub>6</sub>
„ „ 200°	T + (H <sub>2</sub> SbM) <sub>6</sub>

Analoge Constitution komme den weinsauren Borsäuresalzen zu, da das Bor auch 3 Aeq. Wasserstoff gleichwerthig sei.

Es giebt noch mehr Verbindungen des Cadmiumoxyds und Antimonoxyds mit Weinsäure, die sich aus der Mutterlauge des oben erwähnten Salzes beim Kochen ausscheiden, indessen hat sie der Verf. nicht näher untersucht.

---

## LXII.

### Ueber die Wirkung des Ammoniaks auf die Verbindungen des Rhodans mit den Alkoholradicalen.

Von

Dr. Albert Kremer,

Assistent am Laboratorium des Dr. Sonnenschein in Berlin.

Die bekannte Thatsache, dass sich Allylrhodanür mit Ammoniak zu Thiosinamin, einer schwefelhaltigen, organischen Basis, verbindet, veranlasste mich zu der Untersuchung, ob auch die Verbindungen des Rhodans mit den Radicalen der Reihe C<sub>2n</sub>H<sub>2n+1</sub> bei irgend einer Behandlung mit Ammoniak ähnliche Basen liefern. Zuerst habe ich

die Wirkung des Ammoniaks auf Aethylrhodanür studirt. Trocknes Ammoniakgas wird von trockenem Aethylrhodanür nicht absorhirt; selbst wenn Aethylrhodanür mehrere Tage in einer verschlossenen, mit Ammoniakgas gefüllten Flasche gestanden hat, ist nicht die geringste Einwirkung wahrzunehmen. Löst man Aethylrhodanür in alkoholischem Ammoniak auf, so ist ebenfalls keine Einwirkung wahrzunehmen; bei vorsichtigem Verdunsten des Alkohols bleibt das Aethylrhodanür vollständig unverändert zurück. Nach mehrstündigem Stehen färbt sich jedoch eine solche Lösung braun, und es setzen sich einige braune Flocken ab. Erwärmt man eine Lösung von Aethylrhodanür in alkoholischem Ammoniak, so entsteht sogleich eine braune Färbung, und nach kurzer Zeit setzt sich eine beträchtliche Menge einer schwarzbraunen Substanz ab. Wässriges Ammoniak verhält sich ebenso.

Aethylrodanür wurde mit seinem vierfachen Volum concentrirten, wässrigen Ammoniaks mehrere Tage in einem zugeschmolzenen Rohr im Wasserbade erhitzt. Der Inhalt des Rohrs bestand nach dieser Zeit aus einem schwarzen, unlöslichen Körper, einer braungefärbten, wässrigen Lösung und einem farblosen Oel. Das Oel wurde mit der Pipette abgenommen und das schwarze Pulver von der wässrigen Lösung durch Filtriren getrennt.

Der schwarze Rückstand ist, wie aus der Untersuchung der andern Produkte folgt, unzweifelhaft identisch mit dem Körper, welchen Johnston\*) beim Durchleiten von Cyangas durch wässriges Ammoniak erhalten und Azulmsäure genannt hat, wenn auch seine Eigenschaften nicht vollständig mit den von Johnston angegebenen Eigenschaften der Azulmsäure übereinstimmen. Er verflüchtigte sich beim Erhitzen in einem Glasröhrchen zum grössten Theil unter starkem Geruch nach Blausäure, war im Wasser, Alkohol und Ammoniak sehr schwer löslich; leichter löste er sich in den fixen Alkalien und zwar mit dunkelbrauner, fast schwarzer Farbe; jedoch setzte er sich aus diesen

---

\*) Annalen der Pharmacie, Bd. XXII, S. 280.

er Zeit zum Theil wieder ab. Weil durch Alkalien verändert zu werden bedenken, ihn durch Auflösen in Kalilauge zu reinigen. Die Analyse des Salzes frei war, ergab folgende Zahlen:

Kohlenstoff	41,44
Wasserstoff	8,88
Stickstoff	41,45
Sauerstoff	8,23
	<hr/>
	100,00

Die Analyse stimmt auch fast genau mit einer ziemlich genau (H<sub>9</sub>N<sub>3</sub>O) übereinstimmen, so kann ich die Analyse legen, da ich den Salzen konnte. Uebrigens enthielt er auch eine beträchtliche Menge (8 Proc.) Kieselsäure, welche seine Zusammensetzung modificirt. Die Kieselsäure kann nur von den Wänden abgewaschen werden.

Den schwarzen Rückstand abfiltrirten, wässerte und destillirte zur Verjagung des Ammoniaks und wieder abdestillirt; im Destillat fanden sich noch Ammoniak und kohlen-saures Ammoniak. Der Rückstand lieferte beim Einengen eine weisse Masse, welche aus oxalsaurem Ammoniumsalz bestand.

Die Substanz ist sowohl in seinen Eigenschaften, nach dem specifischen Gewicht und im Siedepunkt, als auch in der Zusammensetzung vollständig mit zweifach salzsaurem Ammoniumsalz übereinstimmend. Die Analysen ergaben folgende

Ergebnisse: Substanz, mit Kupferoxyd und Sauerstoff, 0,1890 Grm. Wasser, entsprechend 8,25 Proc. Kohlenstoff. (Die Bestimmung des Kohlenstoffs durch die gewöhnliche Analyse.)

Substanz gaben 0,2611 Grm. Wasser, entsprechend 8,25 Proc. Kohlenstoff, 9 Proc. Kohlenstoff.

Die Bestimmung des Schwefels wurde die Substanz in einem Rohr verbrannt, die entwickelten Gase in Wasser abgefangen, der Inhalt des Rohrs mit Kali

ausgekocht, mit Chlorgas oxydirt und die gebildete Schwefelsäure mit Chlorbaryum bestimmt. 0,3100 Grm. Substanz gaben 1,180 Grm. schwefelsauren Baryt, entsprechend 52,22 Proc. Schwefel.

Bei der Analyse I. war zwischen dem Chlorcalciumrohr und dem Kaliapparat ein mit Bleisuperoxyd gefülltes Rohr eingeschaltet. Das in der Kugel des Chlorcalciumrohrs condensirte Wasser reagirte deutlich sauer; ein Tröpfchen Uebermangansäure wurde aber nicht entfärbt. Es war also ein Theil der entwickelten schwefeligen Säure in Schwefelsäure übergegangen und im Chlorcalciumrohr zurückgehalten worden. Bei der Analyse II. enthielt das Verbrennungsrohr selbst vorne eine 1 $\frac{1}{2}$  Dicimeter lange Schicht von Bleisuperoxyd; dieser Theil des Rohrs wurde erst nach beendigter Verbrennung erhitzt.

*Zusammenstellung der Resultate.*

	Theorie.	I.	Versuch. II.	III.
Kohlenstoff	39,34	—	39,19	—
Wasserstoff	8,20	8,48	8,25	—
Schwefel	52,46	—	—	52,22
	<u>100,00</u>			

Bei der Wirkung von Ammoniak auf Aethylrhodanür tritt also ein Aequivalent Cyan aus, während der Schwefel des Rhodans mit dem Aethyl zu zweifach Schwefeläthyl verbunden bleibt. Das ausgeschiedene Cyan zersetzt sich mit dem Ammoniak und bildet Cyanammonium, kohlen-saures Ammoniak, Harnstoff und die schwarze Substanz. Dieselben Produkte erhielt Wöhler beim Durchleiten von Cyangas durch wässeriges Ammoniak.

Auf Amylrhodanür wirkt das Ammoniak in ähnlicher Weise; es ist mir ebenfalls nicht gelungen, diese beiden Körper mit einander zu verbinden. Das Amylrhodanür zersetzt sich jedoch nicht so leicht, als Aethylrhodanür. Wässeriges Ammoniak wirkt selbst nach langem Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr kaum merklich ein; alkoholisches Ammoniak bewirkt jedoch beim Erwärmen ziemlich rasch eine Zersetzung, wobei wieder die schwarze Substanz, oxalsaures Ammoniak, Harnstoff und ein Oel, ohne Zweifel zweifach Schwefelamyl, gebildet werden.

ung des Ammoniaks auf Methyrlho-  
:\*)

kt ziemlich rasch auf Methyrlhodanür,  
ulminartige Substanz und eine weisse,  
gebildet werden.“ Ohne Zweifel be-  
rystallinische Masse aus oxalsaurer  
stoff, und es ist desshalb anzunehmen,  
Methyrlhodanür in ganz ähnlicher  
auf Aethylrhodanür.

en bewirken wahrscheinlich dieselbe  
bindungen des Rhodans mit den Ra-  
n $H_{2n+1}$ , wie das Ammoniak; es ist  
esen, dass beim Erwärmen von Aethyl-  
reifach Schwefeläthyl, Cyankalium und  
ldet werden.\*\*)

## LXIII.

### Ammoniak, ein Unterscheidungs- Seide und Baumwolle.

Von

Dr. J. Schlossberger.

Auflösung von frischgefälltem *Nickel-*  
*Ammoniak* übt eine höchst merk-  
auf *Seide* aus. Werden nämlich Seide-  
pfen jener Lösung unter dem Mikros-  
cht, so nimmt man alsbald eigen-  
ge Bewegungen an denselben wahr,  
sie ansehnlich auf und erhalten eine  
darauf erblassen die Konturen, zum  
eide) unter ziemlichen Aufblähungen  
ussersten Hüllen der Fäden, endlich

*de chimie, 3. serie, t. XVIII, p. 262.*

big's Annalen, Bd. CIV, S. 198.

LXXIII. 6.

24

erfolgt eine vollständige Lösung. Wird Seide im Reagensglas mit der blauen Nickellösung mittelst des Glasstabs durchknetet, so wird die Seide bald *braungelb*, etwa wie die Farbe des Eisenoxydhydrats gefärbt, sie wird schlüpfrig, gallertartig, zuletzt erhält man eine *braungelbe vollkommene Lösung*.

Werden die Seidenfäden im ersten Stadium ihrer Veränderung durch mein neues Reagens mit Wasser ausgesüsst, so hört jede weitere Einwirkung auf; sie werden auch noch später in demjenigen Stadium durch das Auswaschen fixirt, in welchem sie sich eben befinden. Dasselbe erfolgt durch einen Tropfen schwacher Säure, wobei zugleich der Faden etwas an Volum wieder einbüsst und farblos wird.

Auflösungen von Alkalisalzen fällen die Seidenlösung nicht; ebensowenig Zucker- oder Gummilösung. Bemerkenswerth ist, dass eine Lösung von  $\text{ClNH}_4$  der braungelben Lösung der Seide in  $\text{NiONH}_3$  wieder die blauviolette Färbung zurückgiebt, ohne irgend etwas abzuscheiden. — Die Nickelseidelösung wird durch Säuren reichlich und wenn die Säuren nicht zu stark sind, bleibend (in farblosen Flocken, von dem Aussehen des Thonerdehydrats) niedergeschlagen; die Flüssigkeit zeigt jetzt eine grünliche Farbe.

*Cellulose* (Baumwolle) wird selbst bei mehrtägigem Verweilen in der  $\text{NiONH}_3$  Lösung *durchaus nicht verändert*; die Baumwollenfasern zeigten nach 3 tägigem Stehen darin unter dem Mikroskop noch vollständig die ursprüngliche Form; von Aufquellen, von Färbung keine Spur. Auch Kartoffelstärke quoll darin nicht auf; dagegen wurde Inulin allmählich darin gelöst.

Bis jetzt ist es mir nicht gelungen mit Lösungen von  $\text{CoO}$ , von  $\text{ZnO}$ , von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in  $\text{NH}_3$  irgend eine analoge Wirkung auf Seide zu erzielen, wie ich sie eben von der  $\text{NiO}$  Lösung beschrieb. Für die Färbung, das Aufquellen und die Lösung der Seide durch letztere ist es im Wesentlichen gleichgültig, ob Rohseide oder solche Seide angewandt sind, die durch Auskochen entgommt worden.

## LXIV.

Einige neue Thatsachen über das  
Schweizer'sche Reagens.

Von

Prof. Dr. Schlossberger.

Das überraschende Lösungs-, resp. Quellungsvermögen, welches kürzlich Schweizer an dem Kupferoxyd-Ammoniak in seiner Einwirkung auf die organisirten Kohlenhydrate und mehrere sonst schwer ohne Veränderung lösliche Thierstoffe kennen lehrte, ist für die reine organische Chemie und nicht weniger für deren Anwendung auf Pflanzen- und Thier-Physiologie, endlich auch für manche technische Fragen schon heutigen Tages von ansehnlicher Bedeutung. Ohne Zweifel wird sich dieser ungeahnten Eigenschaft des  $\text{CuONH}_3$  in der nächsten Zeit die Aufmerksamkeit vielfach zukehren, um dieselbe nach den angedeuteten Richtungen hin erspriesslich zu verwerthen. Damit möge die Mittheilung einiger Erfahrungen, die ich hierüber machte, gerechtfertigt werden.

Ich kann den Bericht über meine Wahrnehmungen damit einleiten, dass ich die Angaben Schweizer's nebst den auf sie bezüglichen Beschränkungen oder auch Erweiterungen von Cramer beinahe durchgängig bestätige. Die neuen Thatsachen, die sich mir darboten, betreffen vor allem die *Entdeckung des merkwürdigen Einflusses vieler Salze sowie von Zucker und Schleimen auf die zu lösende oder bereits gelöste Cellulose*. Daran reihen sich gewisse Beobachtungen über die in  $\text{CuONH}_3$  gelöste *Seide*, sowie über das Verhalten einiger anderer organischer Stoffe zu den Schweizer'schen Reagens.

1) Die *lösende, resp. quellende Kraft des  $\text{CuONH}_3$  wird stark vermindert oder gänzlich aufgehoben durch die Anwesenheit von Salzen*. Hierauf wurde ich durch die Wahrnehmung geleitet, dass eine klare Mischung von Kupfervitriol und Salmiakgeist, Baumwolle oder schwedisches Papier auch



bei mehrtägigem Stehen und häufigen Schütteln ganz unversehrt lässt. Ebenso widerstand Baumwolle, die ich mit einer Lösung von  $\text{ClNa}$ ,  $\text{NO}_5\text{NH}_4\text{O}$ , getränkt hatte, dem gutbereiteten Reagens so vollständig, dass sie nicht einmal darin aufquoll. Hieraus folgt die Vorschrift zur zweckmässigsten Bereitung des letzteren: Frischgefälltes und wohl ausgewaschenes  $\text{CuOH}$  wird in concentrirtem Salmiakgeist gelöst; je reicher der Gehalt an  $\text{CuO}$ , desto grösser und schneller ist die lösende, resp. quellende Wirksamkeit. — Wird zu einer Lösung von Cellulose im gutbereiteten Reagens eine Lösung von  $\text{SO}_3\text{CuO}$  gesetzt, so löst sich der anfänglich entstehende Niederschlag wieder auf, bald aber entsteht ein anderer flockiger der auch in überschüssigem Ammoniak sowie in Säure nicht wieder verschwindet, er ist Cellulose.

2) Die Lösung der Cellulose, vollständig klar, filtrirbar, unter dem Mikroskop ohne Formbestandtheile, wird durch Zusatz von *concentrirten Lösungen der Alkalisalze sogleich gefällt*. Eine gesättigte Lösung von Cellulose scheidet auf diese Art eine hellblaue, flockig-fadige, unter dem Mikroskop amorphe Masse in grosser Menge aus; diese Masse, ausgewaschen, ist amorphe Cellulose, unlöslich in Wasser und Säuren; die überstehende Flüssigkeit enthält so gut wie keine organische Materie mehr.

3) Eben so vollständig und beinahe noch rascher schlägt Honig, oder eine *concentrirte Lösung von arabischem Gummi* oder *Dextrin* in Wasser die concentrirte Celluloselösung nieder. Auch hier ist die Fällung amorph, ein neuer Beweis, dass die Cellulose in dem Reagens nicht bloß in ungeheurer Quellung, sondern in wirklicher Lösung sich befunden.

4) Für die Wirksamkeit des Reagens ist ein ansehnlicher *Gehalt an Cu* wesentlich; auch das stärkste wässerige Ammoniak ist ohne Wirkung, macht nicht einmal Aufquellen, wenn es arm an  $\text{Cu}$  ist. Dagegen wird eine concentrirte durchaus klare Lösung von Cellulose in dem Reagens bei *sehr bedeutender Verdünnung mit destillirtem Wasser* bald trüb und setzt, je länger sie steht, um so reichlicher

helle Flocken ab, auch in wohlverschlossener Flasche, also wenn die Verdunstung von  $\text{NH}_3$  ausgeschlossen ist.

5) Die Cellulose ist offenbar *als solche in dem Reagens löslich*. Wird sie durch Salz, Zucker oder Säure wieder daraus abgeschieden und ausgewaschen, so ist sie unlöslich in Wasser, auch nicht darin aufquellend (also keine Art von Gummi), sie giebt dann mit Jod keine Bläuung, wird aber mit Jod und  $\text{SO}_2$  prächtig blau. — Die Celluloselösung giebt beim Kochen keine Fällung von Kupferoxydul, sondern nur allmählich eine hellblaue Trübung; setzt man nun Kali zu und kocht weiter, so entsteht zuletzt schwarzes  $\text{CuO}$ . Wird die Celluloselösung mit der Barreswill'schen Flüssigkeit versetzt und gekocht, so entsteht auch jetzt keine Reduction zu  $\text{Cu}_2\text{O}$ . — Wird die mit Zucker gefällte Celluloselösung sammt dem Niederschlag gekocht, so verliert sich allmählich die blaue Farbe vollständig, wird gelb oder farblos, der Niederschlag erscheint grobfasrig, und hat gleichfalls alles Blau eingebüsst. Auch jetzt noch giebt er mit Jod und  $\text{SO}_2$  die Cellulosereaction.

6) Eine gesättigte Lösung von Cellulose lässt sich, doch sehr schwierig, durch Papier filtriren. Die Häute, die sie beim Eintrocknen auf Glas liefert, zeigen unter dem Mikroskop keine Struktur und durchaus nicht eine dem Collodium ähnliche Kohärenz. Nitrocellulose (als Schiessbaumwolle) wie auch eingetrocknetes Collodium sind in dem Reagens unlöslich.

7) Chloroform oder Aether mit der Celluloselösung geschüttelt, mischen sich damit nicht und scheiden nichts aus. Alkohol dagegen, der sich damit mischt, fällt Flocken aus, die sich in Wasser nicht mehr lösen. Concentrirte Harnstofflösung fällt die Cellulose nicht aus.

8) Kartoffelstärkmehl, welches schon in der Kälte ausserordentlich in  $\text{CuONH}_3$  aufquillt, wird beim Auswaschen mit Wasser wieder etwas an Volum verringert. Es wird auch beim Erwärmen mit dem Reagens nicht gelöst.

9) *Inulin* löst sich, ohne aufzuquellen, allmählich, wie schon Cramer angab. Sehr auffallend war mir aber die

Beobachtung, dass oft schon, nach einigen Stunden, jedenfalls nach einigen Tagen, in der beinahe klaren blauen Lösung ein starker, blauer, amorpher Niederschlag sich *wieder abgeschieden* hatte, der in Wasser und  $\text{NH}_3$  nicht, dagegen in Weinsäure und  $\text{NO}_3$  löslich war.

10) *Chitin* quillt selbst bei wochenlangem Stehen und Erwärmen in dem Reagens nicht auf, geschweige dass es sich löste. Ebenso unverändert bleiben *Conchiolin*, *Byssus-substanz*, die *Materie der Luftblasen von Vellella*, *Ichthyosisschuppen*. Auch die Zellhaut der Hefenzellen wird davon nicht angegriffen. Die Cellulose im Mantel der Ascidien leistete auch hartnäckigen Widerstand.

11) Bei der Behandlung der *Seide* mit  $\text{CuONH}_3$  unter dem Mikroskop beobachtete ich ganz ähnliches Aufquellen und analoge wurmförmige Bewegungen der Fäden, wie ich es oben von dem  $\text{NiONH}_3$  beschrieben. Allein die braune Färbung fehlte. Ebenso ist die Seidenlösung in dem Schweizer'schen Reagens blau, die in dem meinen braungelb. Salze, Zucker, Gummi fällen die Kupferlösung der Seide entweder gar nicht, oder nur höchst unvollkommen (Unterschied von der Celluloselösung); auch zeigt die Celluloselösung einen violetten Ton des Blaus, der der Cellulose ganz fehlt. Selbst Säuren fällen die Seidenlösung (in  $\text{CuONH}_3$ ) meist nur sehr unvollständig wieder aus. Wird die Seidenlösung mit Honig versetzt und gekocht, so nimmt sie eine gelbe, dann braunrothe Farbe an, setzt aber nur sparsame Flocken ab.

Ob das  $\text{NH}_3$  in dem Schweizer'schen und meinem Reagens durch seine organischen Homologen ersetzt werden kann, mit Beibehaltung der lösenden Kraft, bleibt weiteren Untersuchungen vorbehalten.

Tübingen den 14. April 1858.

---

## LXV.

## Notizen.

1) *Analyse des Tunbridge-Mineralwassers.*

Die nur einmal im Jahre 1816 durch Scudamore analysirte Stahlquelle von Tunbridge hat J. Thomson (*Quart. Journ. of the Chem. Soc. X. No. 39. p. 223*) von Neuem untersucht.

Die Temperatur der Quelle ist constant dieselbe, wie sie schon Scudamore fand, nämlich  $10^{\circ}$  C. So war sie bei einer Lufttemperatur von  $6,7^{\circ}$  C. und  $13,3^{\circ}$  C., und nach Scudamore auch bei  $-4,5^{\circ}$  C. Am 17. Mai 1859 lieferte die Quelle in einer Minute 3,33 Gallonen, am 14. April 1857 3,13 Gallonen in der Minute.

Das Wasser ist klar und durchsichtig, perlt fort-dauernd, schmeckt entschieden eisenhaltig und hat bei  $15,5^{\circ}$  C. ein spec. Gew. = 1,00037. Blaues Lackmuspapier wird vorübergehend schwach geröthet, Veilchentinctur so-gleich grünlich, nach kurzer Zeit smaragdgrün gefärbt. (Bestes Reagens für alkalische Beschaffenheit).

Es wurde erhalten im Mittel aus je zwei Experimen-ten für die Bestimmung eines jeden der nachfolgenden Bestandtheile, für 1000 Theile Wasser, gesammelt am 17. Mai 1856:

Eisenoxyd	0,03855	
Kalkerde	0,01595	
Magnesia	0,0076	
Chloralkalien	0,058	
Kali	0,00793	
Schwefelsäure	0,01765	
Chlor	0,02915	
Kieselsäure	0,0075	
Fester Rückstand	0,17164	
Gesamtgeh. d. Kohlens.	0,16470	(durch ammoniakalische ) (Chlorcalciumlös. best.)
An Basen gebundene Kohlensäure	0,03510	(berechnet)
demnach freie	„	0,12960

Um zu ermitteln, ob der Gehalt an Kohlensäure und Eisenoxyd beträchtlich schwanke, wurde derselbe am

14. April 1857 nochmals bestimmt. 1000 Th. Wasser e  
hielten:

Eisenoxyd	0,03576
Kohlensäure	0,16635

Zu Salzen zusammengestellt berechnet sich aus obig  
Zahlen folgende Zusammensetzung der Quelle in 1000 T

Schwefelsaure Kalkerde	0,03000	
Kohlensaure	0,00642	
" Magnesia	0,01596	
Kohlensaures Kali	0,00854	
" Eisenoxydul	0,05589	
Chlorkalium	0,00335	
Chlornatrium	0,04540	
Mangancarbonat	Spur	
Organische Substanzen	Spur	
Kieselsäure	0,00750	Gefunde
	0,17306	0,1716

oder in 100 Liter:

Schwefelsaure Kalkerde	3,0000	Grm.	
Kohlensaure	0,6420	"	
" Magnesia	1,5960	"	Im Jah
Kohlensaures Kali	0,8540	"	1857
" Eisenoxydul	5,5890	"	5,184
Chlorkalium	0,3350	"	
Chlornatrium	4,5400	"	
Kieselsäure	0,7500	"	
Freie Kohlensäure bei mitt- lerer Temperatur u. Druck	69,35	C. C.	70,23

## 2) Ueber die Flüchtigkeit des Goldes unter verschiedenen Umständen

Es ist eine bekannte Thatsache, dass in sehr hohen  
Temperaturen das Gold flüchtig ist, aber man pflegt  
anzunehmen, dass dasselbe, wenig über seinen Schmelzpunkt  
erhitzt, beständig sei. Dies ist nach den Versuchen  
J. Napier's (*Quart. Journ. of the Chem. Soc. X. No. 1*  
*p. 229*) nicht der Fall. Vielmehr verflüchtigt sich das Gold  
ganz merklich, wenn es in Tiegeln bei gewöhnlicher  
Feuer geschmolzen wird und noch weit mehr, wenn  
mit Kupfer legirt ist. Der Verf. hat die Tiegeln, in de

das Schmelzen geschah, mit Capellen von Knochenasche überdeckt und diese waren stets mit einer Purpurfarbe überzogen. Man konnte in dem Ueberzug selbst mit der Loupe keine Goldkugelchen wahrnehmen, aber aus demselben liess sich ein Körnchen ausschmelzen; es bleibt daher unentschieden, ob es bloß fein vertheiltes Metall gewesen oder irgend eine Verbindung.

Der Gewichtsverlust des Goldes, welches Behufs seiner Reinigung zuvor mit Silber und Blei abgetrieben und dann durch die Quart geschieden war, belief sich auf 0,12—0,15 p. C. und war natürlich nicht gleichmässig, je nach dem Unterschied der Zeit, während welcher geschmolzen wurde, und dem Schwanken in dem Hitzegrad. Wurde aber das Gold mit Kupfer vermischt und in der Muffel erhitzt, so betrug der Verlust an Gold bei eben ausreichender Schmelzhitze und 12 p. C. Kupferzusatz 0,234 p. C., bei 10 p. C. Kupferzusatz und etwas stärkerer Hitze 0,210 und bei stärkster Hitze 0,80 p. C. Hält man über eine schmelzende Goldkupferlegirung, die eben zum Ausguss in die Form bereit ist, einen inwendig befeuchteten Glaszylinder, so verdichtet sich in ihm ein Pulver, welches gegen  $\frac{9}{4}$  p. C. Gold enthält.

In Legirung mit Silber verliert das Gold beim Schmelzen nichts, im Gegentheil zeigte sich ein grösserer Goldgehalt. Wenn aber die Legirung Silber, Kupfer und Gold enthält, so ist der Goldverlust nach dem Schmelzen sehr bemerklich.

---

### 3) Ueber Trennung der Tantalsäure von den Säuren in den Columbiten.

Nach der genaueren Methode, welche R. Hermann (s. dies. Journ. LXX, 397) zur Abscheidung der Tantalsäure mitgetheilt hat, ist es F. Oesten (Pogg. Ann. CIII, 148) doch nicht gelungen, dieselbe von den Säuren der Columbite zu trennen und er behauptet desshalb, dass Natronlauge überhaupt kein annähernd sicheres Trennungsmittel abgeben könne. Denn es löst sich Tantalsäure in beträcht-

licher Menge und obwohl sie sich nach dem Erkalten fast vollständig als tantalsaures Natron ausscheidet, so bleiben doch die Säuren der Columbite in der abgekühlten Natronlauge nicht völlig gelöst.

Da nun die Säure der Columbite von Bodenmais sich völlig in kochender Natronlauge löst, ferner die Säure von 5,703 spec. Gew. rein weisses Chlorid liefert und endlich sich gegen die Reagentien durchaus so verhält, wie die Säuren aus andern Columbiten; so kann der Columbit von Bodenmais *keine* Tantalsäure enthalten.

Die Versuche, welche der Verf. genau nach Hermann's Methode anstellte, umfassten:

1. Säure aus dem Columbit von Bodenmais, spec. Gew. = 5,385
2. " " " " " " spec. Gew. = 5,703
3. " " " " " Middletown, spec. Gew. = 6,101
4. " " " " " Grönland, spec. Gew. = 5,856
5. " " " " " Ural, spec. Gew. = 4,70
6. " " " Tantalit von Kimito, spec. Gew. = 7,234
7. " " " " " Tamela, " " = 7,244

No. 1—5 lösten sich in der kochenden Natronlauge vollständig, No 6 gab an die Lauge 74,85 p. C. ab, No. 7 war aus Chlorid bereitet und wurde direct mit Natronlauge gekocht, es gingen 80,55 p. C. von ihr in Lösung.

#### 4) Verbindungen des Vanadins mit Stickstoff.

Die Aehnlichkeit des Vanadins mit Wolfram und Molybdän liess E. Uhrlaub erwarten, dass analoge Stickstoffverbindungen des Vanadins existirten und er hat deren auch mehrere dargestellt (Pogg. Ann. CIII, 134).

Die zu den Versuchen dienende Vanadinsäure wurde aus dem Haverlocher Bohnerz (s. dies. Journ. LII, 320) gewonnen, und um sie von Kieselerde zu befreien, mit Schwefelsäure und Fluorwasserstoffsäure eingedampft. Aus

der Säure wurde mittelst Wasserstoff das Suboxyd und aus diesem durch Glühen im Gemenge mit Kienruss im Chlorstrom das Superchlorid dargestellt und letzteres diente, nachdem es in Ammoniakgas zu einer weissen amorphen Masse, Vanadinsuperchlorid-Ammoniak, verwandelt worden, als Ausgangspunkt zur Darstellung der Stickstoffverbindungen.

1. *Vanadinitrat*. Wenn man das Superchlorid-Ammoniak in einem Strom trocknen Ammoniaks gelinde erhitzt, so entweicht Salmiak und es bleibt eine schwarze, zum Theil glänzende Masse zurück, welche, nach dem Auswaschen mit ammoniakalischem Wasser und Trocknen im *Vacuo*, bei Luftzutritt erhitzt Ammoniak entwickelt und sich oxydirt, mit Kalihydrat geschmolzen oder mit unterchlorigsauerm Natron behandelt, Stickstoffreaction giebt und 84,227 — 84,469 p. C. Vanadin enthält. Dies ist nahe zutreffend mit  $VaN$ , welches 83,036 p. C. Va enthalten muss, und man darf annehmen, dass eine kleine Beimengung eines andern Nitrats ( $Va_2N$ ) den procentigen Gehalt an Metall erhöhte. Denn es ist sehr schwierig, die Stickstoffverbindungen des Vanadins ganz rein zu erhalten, da geringe Abweichungen in der Temperatur während der Darstellung andere Produkte liefern.

Ein bei höherer Temperatur gewonnenes Produkt enthielt z. B. 89,59 p. C. und dies entspricht ungefähr einem Gemenge aus 1 Aeq.  $VaN$  und 3 Aeq.  $Va_2N$ .

2. *Bivanadinitrat* entsteht bei der oben erwähnten Darstellungsmethode, wenn die Glasröhre schwach glüht. Die Wandungen der Röhre belegen sich mit einer silberglänzenden Schicht und der andere Inhalt ist pulverförmig schwarz, überhaupt dem Nitrat ähnlich. Die Verbindung ist völlig wasserstofffrei und besteht aus  $Va_2N$ , entsprechend 90,73 p. C. Vanadin (gefunden wurde 90,52).

Gemenge dieses Nitrats mit dem folgenden wurden analysirt, die 91,597 und 92,33 p. C. Vanadin enthielten.

3. *Trivanadinitrat* entsteht bei höchster Temperatur, die Glas aushält. Es enthält 93,57 p. C. Vanadin, die Formel  $Va_2N$  verlangt 93,62 p. C.



Alle diese Stickstoffverbindungen zerlegen sich erst in der Weissgluth durch Ammoniakgas in Metall, und es ist daher augenscheinlich, dass das von Berzelius auf die obige Art in Glasröhren dargestellte Metall nur ein Gemenge von  $Va_2N$  und  $Va_3N$  gewesen ist.

Wird das Suboxyd in Ammoniakgas geglüht, so nimmt es nachweisbare Mengen Stickstoff auf; geschieht dasselbe in gelinder Hitze mit Vanadinsäure, so findet sich ausserdem noch etwas Wasserstoff im Produkt.

Die Analyse der oben angeführten Stickstoffverbindungen wurde so ausgeführt: man glühte dieselben in Sauerstoffgas, dann in Wasserstoff, berechnete aus dem hierbei resultirenden Suboxyd das Metall und der Gewichtsverlust nach Abzug des letztern vom Gewicht der ursprünglich angewandten Substanz galt als Stickstoff. Das Atomgewicht des Vanadins ist zu 856,892 angenommen.

### 5) Erkennungsmittel für Didym.

Es giebt ein sehr feines Reagens auf Didym in Verbindung mit Salpetersäure, Schwefelsäure und Chlor, welches J. H. Gladstone durch Analyse der optischen Eigenschaften jener Salzlösungen entdeckte (*Quart. Journ. of the Chem. Soc. X. No. 39. p. 219*).

Wenn man nämlich durch eine Lösung jener Salze einen Lichtstrahl fallen lässt und zerlegt diesen durch ein Prisma, so werden bei hinlänglicher Schichtendicke der Lösung die violetten Strahlen völlig absorbirt, wenn man die rothe salpetersaure Lösung einschaltet, sie bleiben aber unabsorbirt, wenn die blassrothen Lösungen des schwefelsauren Salzes oder des Chlorids eingeschaltet werden. Jede der drei Lösungen dagegen zeigt im Spectrum eine andere charakteristische Erscheinung, welche z. B. noch  $\frac{1}{100}$  schwefelsaures Didym in einer  $\frac{1}{2}$  Zoll dicken Schicht deutlich erkennen lässt. Diese Erscheinung besteht in dem Auftreten zweier sehr schwarzer Linien, zwischen denen ein sehr heller Theil des Spectrums sich befindet, von denen die eine im Gelb unmittelbar hinter der Frauen-

hofer'schen D, die andere im Grün mitten zwischen E und b liegt. Dieselbe Erscheinung bietet auch das Licht dar, welches von den Krystallen des schwefelsauren Didyms reflectirt wird.

Die gelblichen Lösungen der Ceroxydsalze, in hinlänglicher Dicke angewendet, löschen zwar auch die blauen Strahlen aus, zeigen aber die schwarzen Linien nicht. Die farblosen Ceroxydulsalze sind ganz wirkungslos. Eben so verhält sich die farblose Lösung des schwefelsauren Lanthans.

Eine Störung durch andere gefärbte Metallsalzlösungen kann nicht eintreten, sofern durch sie nicht gerade diejenigen Strahlen ausgelöscht werden, in denen jene Absorptionerscheinung stattfindet, und selbst die Beimischung eines Chromoxyd- oder übermangansauren Salzes hält der Verf. nicht für beeinträchtigend wegen des Auftretens der schwarzen Linien, doch scheint er directe Versuche darüber nicht angestellt zu haben.

Die Operation zur Anstellung der Versuche ist einfach diese: man lässt das Licht der Sonne oder einer Gasflamme durch einen engen Spalt auf die Lösung fallen und beobachtet den durchgehenden Strahl mit dem Prisma. Die Lösung wird mittelst einer Säure bereitet, in welcher man den muthmaasslich Didym haltigen Stoff löst. Auf diese Art constatirte der Verf. die Anwesenheit des Didyms nicht nur im Cerit, sondern auch im Allanit; aber die schwach gelbliche Farbe der Yttererdelösungen aus Yttrantalit enthält kein Didym.

Da die Lösung von 1 Th. schwefelsaurem Didym in 1000 Th. Wasser ganz farblos ist, so zeigt sich hierin zuerst das Auftreten von Absorptionslinien in einem farblosen Medium, ausgenommen die Frauenhofer'schen Linien.

---

#### 6) Ueber Algodonit, ein neues Mineral.

In naher Beziehung zu dem Condurrit (s. dies. Journ. XXXIX, 204) steht ein Mineral, welches neuerdings in

kleinen Stücken aus der Silbergrube von Algodones bei Coquimbo zu Tage gebracht und von den Grubeneignern für gediegenes Silber gehalten wurde. Dieses Mineral ist nach F. Field (*Quart. Journ. of the Chem. Soc. X. Jan. 1858. p. 289*) mit Kupferoxydul überzogen und tritt in Kalk auf, es ist auf frischem Bruch glänzend silberweiss, körnig und läuft an der Luft an. Spec. Gew. 6,902. Löslich in verdünnter Salpetersäure.

Die Analyse ergab im Mittel aus mehreren Analysen folgende procentige Zusammensetzung:

Kupfer	83,30
Arsenik	16,23
Silber	0,31
	<hr/>
	99,84

Diese Zahlen entsprechen nahe genug einem Arsenkupfer von der Formel  $\text{Cu}_{12}\text{As}$ , welche verlangt

83,66	p. C. Kupfer
16,34	„ Arsenik.

---

### 7) Ueber Hydroborocalcit.

Dieses zuerst von Hayes und darnach von Ulex untersuchte Mineral, welches bisher allein in den Natronsalpeter-Ablagerungen Perus gefunden worden, kommt nach H. Haw (*Sillim. Amer. Journ. Vol. XXIV. No. 71. p. 230*) in einem Gypslager bei Windsor auf dem Besitzthum Clifton, Neu-Schottland, gleichzeitig mit Glaubersalz vor. Das letztere ist überwiegend vorhanden, bildet frisch entnommen glänzende Krystalle von  $1\frac{1}{2}$  Zoll Länge und ist hie und da mit Gypskrystallen durchzogen. Die Massen des Hydroborocalcits gleichen denen von Hayes und Ulex beschriebenen äusserlich ganz, die runden bräunlichen Knollen bestehen innen aus einem Gewebe seidenglänzender faseriger Krystalle, deren spec. Gew. = 1,65, Härte = 1. Ausserdem finden sich die Hydroborocalcitkrystalle innig verwebt mit Glaubersalzkrystallen und bleiben zurück, wenn die Masse in Wasser gelegt wird.

Die Analyse der lufttrocknen bestausgewählten Hydroborocalcitkrystalle gab folgende Zahlen:

Natron	8,36
Kalkerde	13,95
Borsäure	41,97 (aus Verlust)
Wasser	34,39
Schwefelsäure	1,29
Magnesia	0,04

Da Bittersalz beigemischt war, so wurde dieses mit kaltem Wasser ausgelaugt und das Mineral lieferte dann in 100 Th.:

		Berechnet.
Natron	7,21	7,82
Kalkerde	14,20	14,12
Borsäure	44,10	44,02
Wasser	34,49	34,04

Daraus ergibt sich die Formel  $\text{Na}\ddot{\text{B}}_2 + \text{Ca}_2\ddot{\text{B}}_2 + 15\text{H}$ , nach welcher die oben. stehenden Zahlen berechnet sind. Diese Formel unterscheidet sich von der Ulex' durch einen Mehrgehalt von 5H. Trotz dessen ist aber über die Identität beider Mineralien kein Zweifel, denn da Ulex vor der Analyse das Mineral ausgekocht hatte, so erlitt es dabei schon einen Wasserverlust, wie sich der Verf. überzeugte. Bei 100° nämlich verlor es im Mittel 7,91 p. C.

Es stimmt aber auch der Wassergehalt des lufttrocknen Hydroborocalcits mit dem von Hayes gefundenen überein, und demnach kann es nicht zweifelhaft sein, dass Letzterer den Natrongehalt übersehen hat, und dass die drei analysirten Specimina, die von Hayes, Ulex und Haw identisch sind. Zweckmässiger wäre es wohl, dies Mineral *Natroboreocalcit* zu nennen, wie das schon von der Redaction von Kopp's Jahresber. 1849 vorgeschlagen ist.

### 8) Wirkung des Broms auf Jodacetyl.

Auf eine analoge Art, wie Würtz das Glycerin künstlich darstellte (s. dies. Journ. LXXI, 110) hat Dr. M. Simp-

son (Philos. Magaz. (4) XIV. No. 96. p. 544) die dem Glycerin correspondirende Verbindung aus der Essigsäurereihe  $C_4H_6O_4$  darzustellen versucht. Er wählte als Ausgangspunkt die durch Zerlegung des Jodäthylens mittelst Kalilösung erhaltene Substanz,  $C_4H_3J$ , welche man Jodacetyl nennt und gewöhnlich als ein Homologon vom Jodacetyl,  $C_6H_5J$ , betrachtet. So wie letzteres lässt sich auch das Jodacetyl durch Brom in ein *Dreifachbromid*,  $C_4H_3Br_3$ , verwandeln, wenn es mit Ueberschuss von Brom in zugeschmolzenen Röhren bei  $100^\circ C.$  behandelt wird. Die Verbindung  $C_4H_3Br_3$  ist rein farblos, süßlich von Geschmack und von erfrischendem Geruch, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Essigsäure, von 2,663 spec. Gew. bei  $0^\circ C.$  und  $186^\circ C.$  Siedepunkt. Analyse:

	Berechnet.		
$C_4$	9,14	9,07	8,99
$H_3$	1,27	1,16	1,11
$Br_3$	—	91,10	89,90

Wird das Dreifachbromid mit 3 Aeq. essigsaurem Silberoxyd und etwas Eisessig 6 Tage lang bei  $120^\circ C.$  erhalten, so erhält man zwar viel Bromsilber, aber es bildete sich dabei keine über  $200^\circ$  siedende, dem Glycerin entsprechende Verbindung. Die Ursache dieses negativen Resultats sucht der Verf. darin, dass das Dreifachbromid nicht wirklich das Dreifach-Jodacetyl sei, entsprechend dem Dreifach-Jodallyl, sondern vielmehr das schon von Würtz beschriebene gebromte Bromäthylen,  $C_4H_3BrBr_2$ , mit welchem es in Geruch, Siedepunkt und spec. Gew. völlig übereinstimmt, und homolog mit dem von Cahours entdeckten gebromten Brompropylen,  $C_6H_5BrBr_2$ . Ist dies wirklich der Fall, so lässt sich erwarten, dass das Jodallyl bei der Behandlung mit Brom sich ganz anders verhält als das Jodacetyl, zum weitem Beweis, dass beide nicht Homologa von einander sind.

# LXVI.

## Stauroskopische Beobachtungen.

Von

Prof. Dr. v. Kobell.

(A. d. Gel. Anzeigen d. k. bayer. Akad. d. Wissenschaften.)

(Mit Abbildungen auf Tab. II.)

Ich habe meine Beobachtungen, die Richtungen an Krystallen zu bestimmen, nach welchen die durch Doppelbrechung polarisirten Strahlen schwingen, fortgesetzt, und kann für die Reihen der rhombischen und klinorhombischen Krystalle den früheren einige hinzufügen:

### *Einfach chromsaures Kali.*

Die Krystalle des einfach chromsauren Kali's sind isomorph mit denen des einfach schwefelsauren Kali's. Ich konnte die Pyramide *o* an Krystallen bestimmen, welche eine Comb. von *o* mit dem Doma *q* (Rammelsberg p. 185 u. 79) darstellen. Das Doma war nach der Brachydiagonale der Pyr. prismenartig verlängert.

Aus den Winkeln der Pyramide *o*

an den stumpfern Schtlkt. = 131° 38'

an den schärfern „ = 88° 0'

an den Randkanten = 111° 42'

berechnen sich die ebenen Winkel der Flächen

zwischen der Randkante u. stumpferen Schtlkt. = 72° 16' 24" = *a*

zwischen der Randkante u. schärferen Schtlkt. = 45° 24' 32" = *c*

zwischen den beiden Scheitelkt. = 62° 19' 4" = *b*

Für die Stellung der Fläche, dass *ac* Fig. 1 im Stauroskop horizontal eingestellt war, *a* links, zeigte sich die Drehung 16°—17° links. Auf *bc* (dieses horiz. eingestellt) war die Drehung 28°—30° rechts. Auf *ab* war die Drehung 2°—3° rechts. Nimmt man den am constantesten sich zeigenden Drehwinkel auf *ac* = 16° links, so ergibt die Einzeichnung des Kreuzes in das beobachtete Dreieck

die Drehung auf *bc* = 29° 24' 32" rechts

auf *ab* = 1° 43' 36" rechts.

Aus den frühern Beobachtungen geht hervor, dass mehrere isomorphe Krystalle wie Bittersalz und Zinkvitriol, schwefelsaures Talkerde-Ammoniak und die analogen Verbindungen von Kobaltoxyd und Nickeloxyd ziemlich ähnliche Drehwinkel haben, eine Vergleichung des schwefelsauren Kali's mit dem chromsauren zeigt, dass es hier nicht der Fall ist.

Die Drehwinkel sind nämlich:

Schwefels. Kali.	Chroms. Kali.
auf $ac = 7^\circ 30'$ links	$16^\circ$ links
auf $bc = 38^\circ 23'$ rechts	$29^\circ 24' 32''$ rechts
auf $ab = 10^\circ 5'$ rechts	$1^\circ 43' 36''$ rechts

*Borsaures Ammoniak.*  $\text{AmB}_3 + 8\text{H}_2\text{O}$ .

Die Krystalle sind Rhombenpyramiden mit der basischen und makrodiagonalen Fläche.

Die Winkel der Pyramide sind nach Schabus

An den längeren Scheitelkanten	= $115^\circ 58'$
An den kürzeren	= $114^\circ 33'$
An den Randkanten	= $98^\circ 28'$

Es berechnen sich daraus die ebenen Winkel der Flächen. Fig. 2.

Zwischen d. Randkt. u. läng. Schtlkte.	= $58^\circ 51' 20'' = a$
„ „ „ „ kürz. „	= $56^\circ 21' 22'' = c$
Zwischen den beiden Scheitelkanten	= $64^\circ 47' 18'' = b$

Es konnten die Drehwinkel auf den beiden Scheitelkanten bestimmt werden.

War  $ab$  horizontal eingestellt,  $b$  links, so war die Drehung rechts fast constant  $3^\circ$ .

War  $bc$  horizontal eingestellt,  $b$  rechts, so war die Drehung nach rechts ebenfalls ziemlich constant  $27\frac{1}{2}^\circ - 28^\circ$ .

Nimmt man den Drehwinkel auf  $ab = 3^\circ$  nach rechts, so berechnet sich der Drehwinkel auf  $bc = 28^\circ 12' 4''$  nach rechts und auf  $ac = 30^\circ 38' 18''$  nach links. Die optischen Axen können auf der makrodiagonalen Fläche beobachtet werden, sie liegen mit der angenommenen Hauptaxe des Krystalls in einer Ebene oder wie diese Fläche an der Rhombenpyramide als ein Rhombus erscheint, in der Ebene der kurzen Diagonale dieses Rhombus. —

Am arseniksauren Natron und halb-phosphorsauren Ammoniak (bei Rammelsberg p. 182 u. 124) konnte ich die basische Fläche  $c$  beobachten. Das Kreuz stellte sich nach den Diagonalen; am äpfelsauern Kalk stellte sich wie immer im rhombischen System das Kreuz auf der brachydiagonalen Fläche nach der Hauptaxe. —

#### *Schwefelsaures Kadmiumoxyd.*

Die Krystalle sind klinorhombisch. Es konnte das Prisma von  $101^\circ 16'$  ( $q_2$  bei Rammelsberg p. 104) beobachtet werden. War das Prisma nach der Hauptaxe eingestellt und lag die Endfläche  $r'$  oben links, so war die Drehung  $12^\circ$  links. Das Bild etwas trübe.

#### *Eisenvitriol.*

Ich habe schon in meinen früheren Abhandlungen erwähnt, dass ich von diesem Salz keine Krystalle erhalten konnte, an denen die Drehwinkel so correspondirten, wie es sonst im klinorhombischen System vorkommt. Vielfache Beobachtungen, auch an sehr gut ausgebildeten Krystallen haben mich nun überzeugt, dass das staurososkopische Verhalten des Eisenvitriols wie im klinorhombischen System stattfindet. Die Drehwinkel des Prismas von  $97^\circ 40'$  sind nämlich auf den Flächen  $p$  und  $p'$  Fig. 3 nicht gleich wie an einem klinorhombischen Prisma.

Wenn die Endfläche  $c$  oben links und das Prisma vertikal (der Turmalinaxe parallel) eingestellt wird, so ist die Drehung auf  $p' = 39^\circ$  nach links.

Wenn  $c$  nach oben rechts liegt und die Fläche  $p$  beobachtet wird, so ist für die Stellung wie vorhin die Drehung  $18^\circ - 20^\circ$  nach rechts. Die entsprechenden Winkel konnten auch auf den parallelen Gegenflächen beobachtet werden. Auf der Endfläche stellte sich das Kreuz nach den Diagonalen, um aber zu erfahren, ob dadurch die ebenen Winkel halbirt wurden oder nicht, stellte ich mit geeigneten Krystallen besondere Messungen an, indem Fig. 4 einmal  $bc$  und dann  $ab$  horizontal eingestellt wurden.

Für  $bc$  (der Winkel in  $b$  oben links wie in der Figur) war die Drehung  $43^\circ$  nach rechts. Für  $ab$  ( $b$  oben rechts)



war die Drehung  $38^\circ$  nach links. Aus diesen Drehwinkeln ergibt sich der stumpfe ebene Winkel der Endfläche =  $99^\circ$ , mit der Berechnung aus den Neigungswinkeln der Flächen nahe übereinstimmend, diese giebt nämlich  $99^\circ 18'$ ; die Fläche verhält sich aber optisch nicht als ein Rhombus sondern als ein Rhomboid, dessen Diagonalen sich unter Winkeln von  $94^\circ 19' 30''$  und  $85^\circ 40' 30''$  schneiden. Man findet diese Winkel nach Kupffer's Formel

$$\text{tang } \lambda = \frac{2 \text{ Sin } \beta \cdot \text{Sin } \gamma}{\text{Sin } (\beta - \gamma)}$$

s. die Fig. 4.

Ob diese Verhältnisse wesentlich sind, müssen weitere Beobachtungen lehren. Es wäre wohl möglich, dass der klinorhombische Charakter des Eisenvitriols nur scheinbar und die klinorhomboidische Krystallisation, welche das optische Verhalten anzeigt, durch geringe Winkeldifferenzen verdeckt wäre. —

Am (klinorhombischen) *Pyrophosphorsaur. Natron* konnte ich nur die Endfläche *c* (Rammelsberg Fig. 167 p. 137) beobachten. Wurde die Kante  $\frac{c}{a}$  horizontal eingestellt, so stand das Kreuz normal.



An den Krystallen konnten die Winkel *p*:  $p = 67^\circ 50'$  und  $112^\circ 10'$  und *c*:  $o' = 112^\circ 5'$  gemessen werden. Fig. 5.

Wurde das Prisma *p* nach der Turmalinaxe eingestellt (vertikal) und lag die Endfläche *c* oben links, so war die Drehung links  $30 - 33^\circ$ , wurde die anliegende *p*. Fl. beobachtet und lag *c* oben rechts, so war die Drehung rechts  $31^\circ$ . Die erstere Fläche zeigt den Winkel immer etwas kleiner als die letztere.

*Bernsteinsaures Ammoniak.*

Es konnte am Prisma, welche Brooke angiebt Fig. gemessen werden

$$p': p = 135^\circ 54'$$

$$p': b' = 100^\circ 38'$$

$$b': p''' = 123^\circ 18'$$

Es konnte nur die Drehung auf der Fläche  $p'$  bestimmt werden. Wurde diese parallel der Prismenaxe vertikal eingestellt und lag die Fläche  $b'$  links, so war die Drehung ziemlich constant  $25^\circ$  nach rechts.

#### *Ueber das krystalloptische Verhalten der Eiszapfen.*

Bekanntlich stellen sich die Hauptaxen prismatischer Krystalle, welche die radicale stängliche oder fasrige Struktur an den Zapfen tropfsteinartiger Bildungen hervorbringen, in der Regel rechtwinklig gegen die Längensaxe der Zapfen, obwohl es Tropfsteine von Calcit giebt, an denen diese Zapfensaxe mit der Hauptaxe der Krystalle gleiche Lage hat. Ich habe dieses Verhältniss an den Eiszapfen untersucht und bei den meisten gefunden, dass das Ringbild im polarisirten Licht nicht erscheint, wenn man parallel der Zapfensaxe sieht oder durch Flächen, welche die Längensaxe der Zapfen rechtwinklig schneiden. Dagegen bemerkte ich diese Bilder, wenn auch mit einigen Störungen, wenn ich rechtwinklig zur Längensaxe durch die Zapfen sah. Es war aber keine radicale Stellung der Individuen bemerkbar, sondern sie lagen nur nach *einer* Richtung, denn schnitt ich an den Zapfen Flächen an, durch welche die Ringe mit dem Kreuz (oft mehrere aneinander) erschienen und dann zu diesen Flächen rechtwinklig andere, so dass ein vierseitiges Prisma entstand, so zeigte sich durch diese letztern kein Polarisationsbild. —

#### *Interessante Streifungen an Quarzkrystallen.*

Die hiesige Staatssammlung besitzt einen kleinen Quarzkrystall, P.  $\infty$  P., der an beiden Enden vollkommen ausgebildet ist und an dem die Fig. 7 dargestellte Streifung vorkommt. Die Streifen scheinen nicht vollkommen parallel mit den Scheitelkanten der Pyramide zu gehen, aber nahezu. Sie rühren offenbar her von den Flächen Spuren eines trigonalen Trapezoeders wechselnd mit solchen der Pyramidenfläche. Der Fundort des Krystalls ist nicht bekannt. Die Sammlung besitzt ferner Amethystkrystalle aus Brasilien, an denen das rhomboedrisch aus-

gebildete Ende nach den Scheitelkanten gestreift ist wie Fig. 8, eine Streifung, wie sie häufig beim Chabasit vorkommt. Die zwischenliegenden kleinen Flächen des der Pyramide complicirenden Rhomboeders sind glatt. Die Streifung, welche das nächste stumpfere Rhomboeder andeutet, hat etwas eigenthümliches, indem die Streifen breit sind und wie schwach geätzt erscheinen. An Bruchstücken dieser Krystalle bemerkt man, wahrscheinlich durch mit zusammenhängend, krumme Furchen und Zeichnungen, welche ganz das Ansehen haben, als hätte man mit dem Finger der Hand in eine zähe Masse einen Eindruck gemacht und, hätte sich die Zeichnung der Epidermis darauf fixirt.

---

## LXVII.

### Ueber die Lichterscheinung, welche gewisse Substanzen beim Erhitzen zeigen.

Von

**H. Rose.**

(Aus d. Ber. d. Berliner Academie.)

Gewisse metallische Oxyde, namentlich das Chromoxyd, die Zirconerde, die Titansäure, die Säuren des Niob so wie mehrere antimonsaure Salze zeigen ein merkwürdiges Phänomen des Erglühens, wenn sie einer höheren Temperatur ausgesetzt werden. Sie erleiden dadurch eine bedeutende Zustandsveränderung, und widerstehen dann hartnäckig dem Einfluss von starken Reagentien, welche dieselben im ungeglühten Zustande leicht auflösen oder zersetzen können. Schon Regnault hat bei seinen wichtigen Untersuchungen über die specifische Wärme der einfachen und zusammengesetzten Körper hierauf aufmerksam gemacht, und die Vermuthung ausgesprochen, dass bei diesen Oxyden die durch das Erglühlen hervorbrachte Veränderung mit einer Verringerung der spec

fischen Wärme begleitet sein müsse. Dies durch Versuche zu entscheiden, ist indessen schwer oder unmöglich, weil alle die Oxyde, welche durch erhöhte Temperatur eine Lichterscheinung zeigen, im Hydratzustande dargestellt werden müssen; sie halten aber bei erhöhter Temperatur einen Theil des Wassers mit vieler Kraft zurück, und die letzten Antheile desselben entweichen erst bei einer Temperatur, die der, welche den Verdichtungszustand bewirkt, sehr nahe liegt. Dadurch wird es unmöglich, die Wärmecapacität vor dem Erglühen auch nur mit annähernder Genauigkeit zu bestimmen.

Der Verf. hat ferner bemerkt, dass, wenn man durch ein sehr lange anhaltendes gelindes Erhitzen das Wasser völlig oder fast völlig entfernt zu haben glaubt, die sehr lange dauernde Einwirkung der mässigen Temperatur bewirkt, dass beim Glühen die Lichterscheinung nicht mehr zu bemerken ist.

Dagegen hat Regnault bei mehreren isomeren Verbindungen einen Unterschied in der specifischen Wärme nicht nachweisen können, wie beim Kalkspath und Arragonit, und später hat er sogar gefunden, dass die beiden allotropischen Modificationen des Selens zwar eine verschiedene, aber in niedrigen Temperaturen dieselbe specifische Wärme zeigen. Auch die beiden Modificationen des Phosphors, so wie die glasartige und porcellanartige arsenige Säure zeigen nur höchst geringe Unterschiede in der Wärmecapacität.

Während die specifische Wärme bei den Oxyden, welche bei erhöhter Temperatur eine Lichterscheinung zeigen, nicht ermittelt werden kann, geht dies sehr gut bei mehreren in der Natur vorkommenden Mineralien, welche wie jene Oxyde bei erhöhter Temperatur eine Lichterscheinung zeigen, aber kein Wasser enthalten. Auch diese Mineralien zeigen nach der Erhitzung eine grosse Indifferenz gegen die Reagentien, durch welche sie im ungeglühten Zustande leicht zersetzbar sind.

Scheerer hat zuerst nachgewiesen, dass diese Mineralien nach der Lichterscheinung eine Volumsverminderung zeigen. Der Verfasser fand indessen später, dass

bei einem sehr merkwürdigen Minerale, dem Samarskit, der ebenfalls die Lichterscheinung beim Glühen zeigt, eine Verminderung in der Dichtigkeit stattfindet. Dies veranlasste ihn, einige Versuche über die Veränderungen anzustellen, welche diese Mineralien durch das Glühen hinsichtlich ihrer Dichtigkeit und ihrer specifischen Wärme erleiden. Der Verfasser wählte dazu den Gadolinit, welcher unter allen Mineralien die Lichterscheinung am auffallendsten und stärksten zeigt, und den Samarskit. Ersterer erleidet durch das Glühen eine Verminderung, letzterer dadurch eine Vermehrung des Volumens.

Der Gadolinit von Ytterby in Schweden zeigt nicht in allen Stücken dieselbe Dichtigkeit; selbst die verschiedenen Bruchstücke von einem und demselben grösseren Stücke zeigen ein verschiedenes specifisches Gewicht. Dasselbe wechselt in ungeglühtem Zustande von 4,097 bis 4,226; geglüht ist dasselbe aber 4,287 bis 4,456, wobei zu bemerken, dass die Stücke, welche im ungeglühten Zustande eine höhere Dichtigkeit zeigten, auch nach dem Glühen ein höheres specifisches Gewicht erhalten hatten. — Der Glühverlust betrug nur zwischen 0,38 bis 0,43 Procent.

Vielfältige Versuche zeigten, dass die specifische Wärme des Minerals sich durch Glühen vermindert, und zwar beinahe um ein  $\frac{1}{4}$ tel. Aber eine solche Verminderung kann sich einfach durch die Vermehrung der Dichtigkeit erklären lassen, welche der Gadolinit durch das Glühen erhält. Denn wir sehen im Allgemeinen, obgleich nicht immer, dass durch ein erhöhtes specifisches Gewicht die specifische Wärme vermindert wird. Aber nicht füglich wird dadurch die Lichterscheinung erklärt. Der Verfasser fand aber, dass beim Gadolinit dieselbe mit einer plötzlichen Entwicklung von Wärme begleitet ist. Er legte ganze Stücke des ungeglühten Gadolinit in eine Glasröhre von möglichst engem Durchmesser, welche an einem Ende zugeschmolzen worden war. Mit dem offenen Ende war die Glasröhre mit einer langen Thermometer-röhre luftdicht in Verbindung gebracht, welche am Ende gebogen, in eine Flüssigkeit tauchte. Die Glasröhre mit den Gadolinitstücken wurde durch ein Kohlenfeuer zum

gleichförmigen Glühen gebracht, wodurch ein Theil der erhitzten Luft in einem gleichförmigen Strome durch die Flüssigkeit stieg. So wie aber bei einigen Stücken des Minerals die Lichterscheinung sich zeigte, wurde plötzlich die Luftentwicklung bedeutend stärker, nach Beendigung der Lichterscheinung aber eben so gleichförmig wie zuvor.

Die Temperatur, bei welcher die Lichtentwicklung des Gadolinit erfolgt, liegt zwischen dem Schmelzpunkte des Zinks und dem des Silbers.

Als auf ähnliche Weise wie der Gadolinit Chromoxyd und (durch Ammoniak gefällte) Titansäure behandelt wurden, so zeigte sich auch bei diesen während der Lichterscheinung ebenfalls eine reichlichere Luftentwicklung, doch nicht ganz so auffallend wie beim Gadolinit. Bei der Titansäure war diese Erscheinung um so schwächer, je mehr die gefällte Säure mit heissem Wasser ausgewaschen worden war.

Der Samarskit, ein Mineral aus dem Ilmengebirge in Sibirien, ist zuerst von G. Rose beschrieben und von ihm Uranotantal genannt worden. Später haben dasselbe die Herren Wornum, Peretz und Chandler in dem Laboratorium des Verfassers untersucht. Er besteht aus unterniobsaurem Eisenoxydul und Yttererde; eine bedeutende Menge der Unterniobsäure ist indessen durch Uranoxyd ersetzt. Der Verfasser hat das Mineral Samarskit genannt, zu Ehren des Herrn von Samarski, durch dessen gefällige Uebersendung grosser Mengen des seltenen und interessanten Minerals er in den Stand gesetzt wurde, umfassende Untersuchungen mit demselben anzustellen.

Der Samarskit zeigt beim Glühen eine schwächere Lichterscheinung als der Gadolinit. Aber durch das Glühen entsteht nicht eine Verringerung, sondern eine Vergrösserung des Volumens. Die Dichtigkeit des Samarskits weicht in den verschiedenen Stücken eben so von einander ab, wie beim Gadolinit. Der Verfasser fand dieselbe bei dem ungeglühten Mineral zwischen 5,614 und 5,764; nach dem Glühen aber 5,407 bis 5,37. Er erleidet dabei keinen grösseren Gewichtsverlust als der Gadolinit, doch ist derselbe oft schwerer zu bestimmen, da das Mineral

bisweilen beim Erhitzen sehr heftig decrepitirt. Er betrug zwischen 0,37 bis 0,44 Proc.

Bei der Bestimmung der specifischen Wärme des ungeglühten und des geglühten Samarskit wurde ein so geringer Unterschied gefunden, dass es sehr zweifelhaft blieb, ob überhaupt ein Unterschied stattfindet.

Eben so ungenügend wie die Versuche über die Wärmecapazität des Samarskit in seinem ungeglühten und geglühten Zustande waren die, welche über das Freiwerden von Wärme während des Glühens und beim Auftreten des Lichtphänomens angestellt wurden. Als derselbe Apparat der zu den Versuchen mit dem Gadolinit und mit mehreren Oxyden gedient hatte, angewendet wurde, konnte nie unzweideutig ein Freiwerden von Wärme bemerkt werden.

Während beim Gadolinit die Lichterscheinung durch's Erhitzen genügend aus dem Freiwerden von Wärme erklärt wird, das direct nachgewiesen werden kann, und daher in einem wirklichen Erglühen besteht, während auch die Volumsverminderung durch das Glühen und der dadurch erfolgende mehr indifferente Zustand damit im innigen Zusammenhange steht, bemerken wir beim Samarskit zwar eine Lichterscheinung, aber kein Freiwerden von Wärme und keine grössere Dichtigkeit, sondern sogar eine nicht unbedeutende Volumsvergrößerung.

Nur in einer Hinsicht zeigen der geglühte Gadolinit und der geglühte Samarskit eine gewisse Aehnlichkeit. Der Samarskit ist im ungeglühten Zustande durch Chlorwasserstoffsäure obgleich schwer aufschliessbar; er verliert aber diese Eigenschaft durch's Glühen.

Es ist möglich, dass auch durch's Erhitzen des Samarskits Wärme frei wird, aber sie wird dann sogleich zur Ausdehnung des Minerals verbraucht, und die geringere Dichtigkeit des Samarskits nach dem Glühen ist diesem Zustande zuzuschreiben.

Es findet eine Aehnlichkeit zwischen der Lichterscheinung, welche der Samarskit beim Glühen zeigt und dem Leuchten statt, welches die Krystalle der arsenigen Säure zeigen, wenn sie aus der Lösung der glasartigen

Modification derselben in Chlorwasserstoffsäure sich abscheiden. Auch bei diesem Leuchten konnte der Verfasser keine Wärmeentwicklung wahrnehmen. Nach Guibourt hat die glasartige Säure ein höheres specifisches Gewicht als die porcellanartige. Wenn also die arsenige Säure durch Krystallisation aus einer Modification in die andere übergeht, so findet dabei eine Lichterscheinung statt, aber kein Freiwerden von Wärme und eine Volumsvergrößerung.

Der Verfasser zieht aus den freilich sehr wenigen Versuchen den Schluss, dass, wenn bei dem Uebergange von gewissen Körpern aus einer isomerischen Modification in die andere, eine plötzliche Lichterscheinung sich zeigt, dieselbe von zweierlei Art sein kann. Sie ist entweder mit einem deutlichen Wahrnehmen von Wärme verbunden, und dann erfolgt eine Volumsverminderung des Körpers, und dies ist wohl der häufigste Fall, oder es kann bei der Lichterscheinung kein Freiwerden von Wärme bemerkt werden, und dann ist der Uebergang aus der einen in die andere Modification mit einer Volumsvermehrung verknüpft.

Aber die Versuche geben uns keinen Aufschluss über die Ursache der Lichterscheinung selbst, und haben nur gezeigt, dass dieselbe nicht immer in einem Glühen besteht, welches durch Freiwerden von Wärme hervorgebracht wird.

---

## LXVIII.

### Einige chemische Versuche über die Luft der Wohnhäuser.

Zur Lösung der äusserst schwierigen Frage nach der chemischen Ursache, wodurch die Luft geschlossener, bewohnter Räume ungesund wird, hat H. E. Roscoe (*Quart. Journ. of the Chem. Soc.* X, No. 39. p. 251.) einige Beiträge geliefert.

Die Atmosphäre eines bewohnten geschlossenen Raumes wird zur Einathmung untauglich, lange bevor der



grössere Theil ihres Sauerstoffgehalts verschwunden ist. Blosser Spuren von Verbrennungsprodukten sind hinreichend, eine ungesunde Luft zu erzeugen, selbst wenn die wesentlichen Bestandtheile derselben noch im normalen Betrag vorhanden sind. Man kann daher nur durch die Menge der Luft beigemengten Unreinigkeiten, nicht durch eine Verminderung an Sauerstoff beurtheilen, ob eine Luft gesund zu athmen ist.

Die Ursachen der Verschlechterung einer Atmosphäre der Wohnhäuser sind wesentlich folgende:

- 1) Die Anwesenheit ungebührlich grosser Mengen von Oxydationsstufen des Kohlenstoffs und anderer giftiger Gase,
- 2) zu viel oder zu wenig in der Luft gelöster Wasserdampf,
- 3) faulende organische Stoffe, Effluven, vegetabilischen oder animalischen Ursprungs,
- 4) ungewöhnliche Temperaturerhöhung, entstehend durch Verbrennungswärme.

Eine dieser vier Quellen der Luftverderbniss in bewohnten Räumen ist schon der Gesundheit darin lebender Thiere nachtheilig. Im Allgemeinen treten alle vier zugleich auf, und daher muss ein zweckmässiges Ventilationssystem allen vier entgegen wirken.

Um zu wissen, wie man am besten die durch Athmung und Verbrennung von Leuchtstoffen erzeugte Kohlensäure vermindern soll, müssen wir den Betrag der durch die thierischen Körper und die Beleuchtung entwickelten Kohlensäure kennen und ferner erforschen, ein wie kleines Quantum von Oxydationsstufen des Kohlenstoffs den fraglichen Thieren schädlich ist. Nach Scharling athmet ein gesunder, erwachsener Mensch stündlich 34,8 Grm. = 17,52 Liter Kohlensäure aus, nach Vierordt's und Hutchinson's indirecter Bestimmungsmethode aber 22,08 Liter. Man nehme daher das Mittel von beiden, 19,8 Liter, als die in einer Stunde entwickelte Kohlensäuremenge.

Ueber die beim Athmen schädliche Kohlensäurequantität fehlen bis jetzt directe Versuche. Man nimmt gewöhnlich an, dass Luft mit mehr als 1 p. C. Kohlensäure

nachtheilig sei und solche mit mehr als 0,5 p. C. auch, wenn sie längere Zeit eingeathmet wird (Leblanc, Peclet.) Es ist daher noch nicht die Behauptung gerechtfertigt, dass der kleinste Ueberschuss über den normalen Kohlensäuregehalt ( $\Gamma\sigma\delta\delta\sigma\sigma$ ) nicht schädlich sei, und es kann keine Grenze für die Unschädlichkeit der Kohlensäure gegeben werden.

Die Ventilation muss daher auf eine möglichste Verminderung dieses Gases hinstreben, ohne andere Nachtheile, wie Zug und Temperaturerniedrigung, mit sich zu führen.

Kohlenoxyd ist für den thierischen Körper ein heftigeres Gift als Kohlensäure, denn im Betrag von 1 p. C. der Luft beigemischt, ist es unmittelbar gefährlich.

Der mittlere jährliche Gehalt der Luft an Wassergas ist ungefähr 75 p. C. der Sättigungsmenge; daher man von diesem Verhältniss in geheizten Räumen nicht wohl abweichen sollte. Es hat sich auch bewährt im Haus der Lords, dass die Luft angenehm zu athmen ist, wenn bei 17,8° C. die Differenz zwischen der trocknen und nassen Thermometerkugel mehr als 1,7° C. und weniger als 5° C. ist, d. h. zwischen 82 und 55 p. C. der Sättigung.

Die chemische Natur und Erforschung der organischen Effluvien hat sich bisher aller Untersuchung entzogen und man kann höchstens einen entsprechenden Betrag an Kohlensäure auf Rechnung der faulenden Materien kommend, mit in Anschlag bringen.

Die Ansichten über die Menge der Luft, welche zum gesunden Leben nothwendig sei, sind sehr verschieden. Peclet meint, dass 5 Cub.-Fuss pro Minute erforderlich seien und begründet dies auf einen Versuch in Schulen, wobei aller Geruch und Beklemmung entfernt und die halb mit Feuchtigkeit gesättigte Luft nach Aufnahme des Wasserdampfs vom Körper ganz gesättigt austrat. Die geringste Menge ist nach Vierordt 2 $\frac{1}{2}$  Cub.-F., nach Reid 10 Cub.-F. und nach Arnott 20 Cub.-F. in der Minute. Zuzufolge der vom Verf. in Barracken und Schulen angestellten Versuche sind 10 Cub.-F. pro Kopf und Minute nicht hinreichend, alle Effluvien wegzuschaffen und

die Kohlensäure angemessen zu vermindern, und wohl 20 Cub.-F. mögen nöthig sein, wenigstens in den Schlafräumen der Soldaten.

Zwei wichtige Fragen in Bezug auf die Ventilation sind noch ganz unerledigt, nämlich: wann ist ein bewohnter geschlossener Raum ungesund oder nicht und wie stark ist der Luftwechsel durch zufällige Ventilationsquellen wie Fenster, Thüren? etc. Die erste Frage setzt eine weitläufige physiologisch-chemische Untersuchung voraus und kann zur Zeit gar nicht beantwortet werden. Die zweite erfordert ebenfalls eine Reihe ausgedehnter Versuche, von denen der Verf. nur einen kleinen Theil unternommen hat und deren Resultate nachstehend mitgetheilt sind.

#### *Kohlensäuregehalt einer Zimmerluft.*

In einem Raum von 2560 Cub.-F. (engl.) ohne Feuer und mit geschlossenen (4) Thüren, (2) Fenstern und Kamin wurde eine Quantität Kohlensäure entwickelt und alle halbe Stunden der Gehalt bestimmt. Temperat. 11,1°. Barom. 0,7546 M. Zwei Personen waren im Zimmer.

	0h0'	0h30'	1h0'	1h30'
Gewicht der $\checkmark$ in Grm.	0,0135	0,0062	0,0058	0,0058
Volum d. abgelauf. Wassers	1 Liter	1 Liter	1 Liter	1 Liter
Gehalt an $\checkmark$ in 1000 Th. Luft	7,207	3,310	3,099	3,099

Darnach ist der Austausch der Luft durch geschlossene Fenster etc. sehr schnell, wie auch schon Pettenkofer beobachtet hat.

#### *Diffusionsversuch durch Backsteine.*

Um die Durchlässigkeit der Backsteine und des Mörtels der Mauern zu prüfen, wurde ein Backstein mittelst Pech auf das eine Ende einer 3 Fuss langen, 9 Zoll breiten und  $4\frac{1}{2}$  Zoll tiefen Büchse gekittet, die inwendig mit Pech überzogen war und durch seitlich eingesetzte Röhren mit Kohlensäure versehen wurde. Nach einigen Minuten wurde zuerst eine Probe der darin enthaltenen Luft analysirt und dann nach grösseren Zwischenräumen weitere Proben. Zur Controle für die Dichtigkeit der Büchse

wurde eine zweite mit einem völlig überpichteten Backstein eben so behandelt.

*A. Mit blossen Backstein.*

1) Gleich nach der Füllung.

	Vol.	reduc. auf 0° C. u. 0.76 M.	Bar.	C.
Angewandtes Gasvolum	122,1	114,8	0,7410 M.	10,2°
Nach Absorption der $\bar{C}$	102,8	95,4	0,7320 M.	10,2°

2) 1 Stunde später.

Angewandtes Gas	104,3	95,6	0,7243	10,2°
Nach Absorption der $\bar{C}$	89,1	82	0,7196	7,7°

3) Nach 2 Stunden.

Angewandtes Gas	104,3	96,9	0,7268	7,7°
Nach Absorption der $\bar{C}$	92,5	85,1	0,7206	8,5°

*B. Mit dem verpichteten Backstein.*

Vol.	Bar.	°C.	reduc. auf 0° u. 760 M. M.
92,7	0,7053	6,6	84,0
79,5	0,6974	5,3	71,6

Gleich nach der Füllung.

3 Stunden später.

115,6	0,7233	6,0	107,7
101,6	0,7235	7,0	94,3

Die Luft in A,1 enthielt 16,96 p. C.  $\bar{C}$  u. verlor in 1 Stunde 2,74 p. C.  
2 " 2,05 "

" A,2 " 14,22 "

" A,3 " 12,17 "

Da aber zufolge der Undichtigkeit der Büchse die Diffusion in B während 2 Stunden 1,54 p. C. betrug, so ergibt sich für A,2 statt 4,79 nur 3,25 p. C. auf einem Totalbetrag von 16 p. C. Kohlensäure. Dies ist sehr bedeutend und beweist die wohlthätige Wirkung der Ziegelmauern, die nicht nur Feuchtigkeit aufnehmen und abgeben, sondern auch starke Diffusion der Luft gestatten, vorausgesetzt, dass sie trocken und nicht mit Anwurf überkleidet sind.

*Kohlensäure und Wassergehalt verschiedener geschlossener Räume*

Die nächsten Versuche beziehen sich auf die Ermittlung der Kohlensäure und des Wasserdampfs, auch einmal auf die des Kohlenoxyds und Kohlenwasserstoffs. Mittelst eines Aspirators wurde ein bekanntes Volumen Luft unter bekanntem Druck  $P$  und Temperatur  $t$  durch ein Röhrensystem gesaugt, von denen die ersten beiden mit Schwefelsäure befeuchteten Bimstein, die nächsten zwei weiches Kalihydrat und die letzten zwei Schwefelsäure enthielten. Das Volumen trockner Luft  $v'$  bei  $0^\circ$  C. und  $0,76$  M. B. war

$$v' = \frac{v \cdot (P - p)}{(1 + 0,00366 t) 0,76}$$

wobei  $p$  = Tension des Wasserdampfs bei  $t^\circ$  C. Das Volumen Kohlensäure bei  $0^\circ$  C. und  $0,76$  B. wurde gefunden durch Multiplikation der Gewichtszunahme des Kaliapparates mit  $503,27$ . Mehr als zwei Kaliapparate vorzuschlagen, zeigte sich als unnütz.

Die Resultate der Versuche sind in der unten stehenden Tabelle zusammengestellt, und als Prüfung für die Richtigkeit der Methode und Apparate diene das Experiment a.

- a) Kohlengehalt der Luft von London am 27. Febr. 1851  
 b) " " " " Wellington Barrack's Haus  
 B, Zimmer 16. Capacität des Zimmers 7920 Cub.-Fuss  
 Anwesend 16 Mann während 6 Stunden. Alle Ventile  
 toren geschlossen, ausser dem über den Feuerraum. Rost  
 von gewöhnlicher Weite, Dimensionen des Schornstein  
 6 Fuss über dem Boden 1 F. 4 und 9 Zoll. Schwache  
 Feuer auf dem Rost. Alle Thüren und Fenster geschlossen  
 Die Luft ist gesammelt 2 F. 6 Zoll über dem Boden.

c) Genau wie in b.

d) Verhältnisse wie in b, nur hatten 20 Mann statt  
 16 im Zimmer geschlafen. Es wurde in diesem Versuch  
 das der Kohlensäure beraubte Gas über glühendes Kupfer  
 oxyd geleitet und dabei Wasser und Kohlensäure gesammelt,  
 die von Kohlenoxyd oder Kohlenwasserstoff herrührten

e) Grosse Tagschule für Knaben. Capacität des Raumes 22140 Cub.-F. Anwesend 164 Knaben, während 2½ Stunden. Unvollkommene Ventilation durch das Stubenkamin und andere zufällige Quellen.

f) Schulstube von 4640 Cub.-F. mit 67 Knaben besetzt. Ventilation wie vorher in e.

g) Eine unventilirte 950 Cub.-F. grosse Familienwohnung mit Personen. Schwaches Feuer im Kamin. α) 6 Zoll unter der Zimmerdecke mitten im Zimmer. β) 2½ Fuss über dem Boden unter der Oeffnung der Kaminröhre.

h) Schulstube von 4640 Cub.-F. mit 70 Knaben gefüllt. α) 6 Zoll unter der Decke. β) 3 Fuss über dem Boden unter dem Niveau der Kaminröhrenöffnung. Ventilation durch Kaminrohr.

i) Dasselbst ebenfalls zwei Proben. α) 6 Zoll unter der Decke, β) 2½ Fuss über dem Boden.

k) Wie in e. α) 6 Zoll unter der Decke, β) 3 Fuss über dem Boden.

l) In Wellingtons Barracks Raum wie in b, versehen mit Arnott's Ventilation. Feuer fast verloschen. 20 Mann anwesend. Kamin und Ventilator ganz offen. α) 3 Zoll unter der Decke. β) 2½ über dem Boden.

m) Luft aus dem Parterre und der Gallerie eines anständig gefüllten Theaters.

α) 4 Fuss über dem Sperrsitze des Parterrs.

β) 34 " " " " " " gegenüber der Gallerie.

Tabelle.

	Gewicht		Vol. der aspirirten Luft Liter.	Luft Temp. C.	Barom. in Meter.	Temperatur der Kugeln		Reduc. Volum auf 0° und 760 M. M.	der C der C.	Kohlensäure- volum in 10000 Volum Luft.
	der Kohlen- säure.	des Wassers.				nass C.	trocken C.			
a)	Grammen 0,0308	Grammen 0,2410	43,2	8°	0,7725	—	—	42,28	15,50	3,7
b)	0,0985	0,3438	42	15°	0,775	13,2	16,8	39,93	49,58	12,42
c)	0,0810	0,2653	36	14,9°	0,776	11,2	14,7	34,29	40,77	11,89
d)	0,0801	—	30	12,5°	0,764	8,4	11,7	28,43	40,32	14,18
e)	0,0519	—	12	18°	0,759	16,7	19,1	11,01	26,12	23,71
f)	0,0687	—	12	12°	0,7478	10,6	12,4	11,15	34,57	31,9
g)	0,0266	—	12	16°	0,7425	—	—	11,03	14,09	12,13
h)	0,0280	—	12	16°	0,7425	—	—	11,03	14,09	12,76
i)	0,0719	—	12	14,5°	0,7427	—	—	10,95	36,19	33,05
j)	0,0708	—	12	14,5°	0,7427	—	—	10,95	35,63	32,53
k)	0,0339	—	12	12,5°	0,7627	—	—	11,35	27,12	23,9
l)	0,0555	—	12	15°	0,7485	—	—	11,01	29,69	24,59
m)	0,0645	—	12	16°	0,7640	—	—	11,20	32,46	26,96
n)	0,0308	—	12	16°	0,7376	—	—	10,44	13,50	13,82
o)	0,0375	—	12	23°	—	—	—	18,87	16,84	16,84
p)	0,0347	—	8	—	—	—	—	27,53	22,34	26,37
q)	0,0444	—	8	—	—	—	—	6,96	22,34	32,12

Im Versuch d wurde ausser den angeführten Bestandtheilen noch 0,0102 Grm. Kohlensäure und Wasser aufgefangen, welche von verbranntem Kohlenwasserstoff oder Kohlenoxyd und Kohlenwasserstoff herrührten. Nimmt man an, es sei Kohlenoxyd und Sumpfgas gewesen, so würde deren Volum  $\frac{1}{10000}$  des Luftvolums ausgemacht haben.

Der Betrag der Ventilation kann chemisch und physikalisch ermittelt werden. Nimmt man an, dass ein Mensch 0,686 Cub.-Fuss Kohlensäure in der Minute ausathmet und man hat das Quantum ausgeathmeter Kohlensäure in einem bewohnten Raum bestimmt, so lässt sich brechnen, mit wie viel Luft diese Kohlensäure vermischt werden muss, um auf den gefundenen procentigen Gehalt zu kommen. Dabei muss natürlich der normale Kohlensäuregehalt der Luft mit berücksichtigt werden. In dem Versuch b z. B. athmen 16 Mann in 6 Stunden 65,86 Cub.-Fuss Kohlensäure aus; um diese auf den gefundenen procentigen Gehalt 0,1242 zu verdünnen, würden 76000 Cub. Luft erforderlich sein, d. h. in 6 Stunden müssen 76000 Cub.-Fuss Luft durch's Zimmer streichen, dies macht 13,3 Cub.-Fuss pro Mann und Minute, eine Quantität, die nicht zureicht, alle Effluvia mit zu entfernen. — Physikalisch lässt sich der Ventilationsbetrag nach den bekannten Daten: Dimensionen, Höhe und Temperatur des Schornsteins, Temperatur der äussern Luft, Querschnitt des Rostes berechnen. Danach würden im vorigen Fall 35 Cub.-Fuss Luft pro Minute durch den Schornstein entweichen, eine Menge, welche unzureichend ist und ausweist, dass die grössere Menge durch Fenster, Thüren und Mauern gehen muss.

In den Versuchen e und f berechnet sich ein Luftwechsel von 4 Cub.-Fuss pro Kopf und Minute, ein Beleg dafür wie völlig ungenügend die zufälligen Ventilationsquellen für Räume sind, in denen eine schnelle Kohlensäureentwicklung stattfindet.

Die häufige Annahme, dass die erhitzte Kohlensäure sich in den obern Theilen des Zimmers vorzugsweise anhäufe, war von theoretischem Standpunkte aus schon sehr unwahrscheinlich und sie hat sich auch weder für schwach



ventilirte Zimmer (Versuch g) noch für stärker ventilirte (h bis l) bewährt. Die Differenzen im Kohlensäuregehalt der beiden gleichzeitig aufgesammelten Luftschichten sind unbedeutend. Dagegen zeigen sie sich erheblich in Versuch m, bei bedeutend höherer Temperatur, grösserer Menschenmasse und Verbrennung ansehnlicher Mengen Gas

---

## LXIX.

### Ueber die Trennung des Jods, Broms und Chlors, deren relative Verwandtschaft zum Silber, und einige Analysen ihrer Verbindungen mit Silber, die in Chile vorkommen.

Von

**Fred. Field.**

*(Quart. Journ. of the Chem. Soc. X, No. 39, p. 234.)*

Obgleich Brom- und Jodsilber in erhöhter Temperatur durch Chlor zersetzt werden, so werden doch das Chlorsilber durch Bromkalium und das Brom- und Chlorsilber durch Jodkalium zerlegt. Selbst heisse concentrirte Salzsäure wirkt nur schwach auf Jodsilber und bedarf mehrtägigen Siedens zur vollständigen Zerlegung. Es ist die Ansicht der Chemiker, dass die Verwandtschaft des Chlors zum Silber die aller übrigen Elemente übertreffe und Gmelin (Handbuch) behauptet, alle, auch die unlöslichen Silbersalze würden durch Lösungen von Metallchloriden in Chlorsilber umgewandelt. Aus den folgenden Versuchen geht aber hervor, dass Brom grössere Verwandtschaft zum Silber hat, als Chlor, und Jod noch grössere als Brom.

Wenn eine Lösung von Bromkalium und Chlornatrium zugleich (nicht im Ueberschuss) zu einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd gesetzt wird, so fällt keine Spur Chlorsilber,

so lange noch etwas Brom in Lösung ist. Wählt man z. B. 1 Aeq. KBr und 1 Aeq. NaCl auf 1 Aeq.  $\text{Ag}\ddot{\text{N}}$ , so bleibt NaCl völlig unzersetzt. Wählt man 1 Aeq. KBr., 1 Aeq. KJ und 1 Aeq. NaCl, so wird nur Jodsilber ausgeschieden.

Wird Chlorsilber mit Bromkaliumlösung digerirt, so tritt vollständige Zersetzung ein, und es löst sich Chlorkalium. Dasselbe geschieht, wenn Jodkaliumlösung angewendet wird und wenn Bromsilber mit Jodkalium digerirt wird, so entsteht nur Jodsilber, indem das Brom verdrängt wird.

Schüttelt man überschüssiges Chlorsilber mit Jodkaliumlösung und erwärmt einige Stunden, so ist keine Spur Jod mehr in Lösung. Wird Brom- oder Jodsilber mit Chlornatrium digerirt, so tritt keine Zersetzung ein und eben so wenig, wenn Jodsilber mit Bromkalium behandelt wird.

In nachstehenden Versuchen, in denen alle Reagentien vollkommen rein waren, wurden Jod- und Bromkalium und Chlornatrium erhitzt, bis sie keinen Gewichtsverlust mehr erlitten.

10 Grm. NaCl, in Wasser gelöst, wurden zu überschüssigem, salpetersauren Silberoxyd gesetzt, der Niederschlag auf dem Filter vollständig ausgewaschen und hierauf mit einer Lösung von 15 — 20 Grm. Bromkalium in 2 Unzen Wasser digerirt. Das meiste Chlorsilber wurde sogleich gelb und nach achtstündiger Digestion betrug der gewaschene, getrocknete und bis zum Schmelzen erhitzte Niederschlag 32,04 Grm.; er hätte, völlig in AgBr umgewandelt, 32,09 Grm. wägen müssen.

10 Grm. NaCl, genau wie vorher behandelt, nur dass statt Bromkalium Jodkalium angewandt wurde, lieferten nach zehnstündiger Digestion 40,17 Grm. Niederschlag; das völlig in Jodsilber verwandelte Chlormetall hätte 40,13 Grm. betragen müssen.

10 Grm. KBr, wie vorher das NaCl behandelt, und der Niederschlag von Bromsilber mit Jodkalium digerirt, gaben

19,71 Grm.; das Gewicht des erhaltenen Jodsilbers hätte 19,73 Grm. sein müssen.

10 Grm. KBr wurden in Bromsilber verwandelt, dessen Gewicht 15,78 betragen musste; dieses 8 Stunden mit einer Chlornatriumlösung digerirt, wog nach dem Waschen, Trocknen u. s. w. 15,77 Grm. Das Filtrat enthielt keine Spur Brom.

10 Grm. KJ wurden wie im letzterwähnten Versuch in Jodsilber verwandelt und dieses mit Chlornatriumlösung erhitzt. Der Niederschlag betrug 14,13 Grm., er hätte 14,14 Grm. Jodsilber sein sollen. Das Filtrat enthielt keine Spur Jod.

Alle erwähnten Filtrate wurden lange Zeit mit Schwefelwasserstoff behandelt, und hiebei schwärzte sich nur das eine, welches etwas überschüssiges Jodkalium vom abfiltrirten Jodsilber enthielt.

Nach dem Bisherigen schien es ausführbar, Chlor, Jod und Brom leicht von einander zu trennen. Dies geht auch in der That an, aber es ist grosse Vorsicht nöthig, weil ein Ueberschuss des Fällungsmittels, namentlich warm und concentrirt, leicht vom Niederschlage etwas auflöst. Folgendes sind die Ergebnisse der in Bezug auf die Trennung angestellten Versuche:

I. Je 5 Grm. von KJ, KBr und NCl wurden, in Wasser gelöst, mit Ueberschuss von salpetersaurem Silberoxyd gefällt. Der gewaschene und geglühte Niederschlag wog 27,19 Grm. (berechnet 27,21.) Eben so viel der drei Salze wurde ebenfalls in die Silberverbindung übergeführt und der Niederschlag kalt 10 Stunden lang mit Bromkaliumlösung digerirt; der Niederschlag wog alsdann 30,87 Grm. Da nun die Differenz zwischen den Atomgewichten\*) des Broms und Chlors (Br — Cl) sich verhält zum Atomgewicht des Chlorsilbers, (AgCl) wie die im Versuch gefundene Differenz (a) zu der zu ermittelnden Menge Chlor-

---

\*) Die Aequival., die der Rechnung zu Grunde liegen, sind:  
 Ag = 108 . Br = 80 . Cl = 35,5 . J = 127.

silber (x), so ergibt sich diese letztere aus der obigen Zahl  $(30,87 - 27,19 = 3,68)$  zu 11,86, denn

$$44,5 : 143,5 = 3,68 : 11,86.$$

Die Quantität Chlorsilber, die aus 5 Grm. Chlornatrium entsteht, sollte aber sein 12,25; der Versuch hat also etwas zu wenig geliefert. Ein zweites Experiment, in welchem die Bromlösung warm gehalten wurde, gab 30,95 Grm. und diese entsprechen, nach der oben angegebenen Art berechnet, 12,13 Grm. Chlorsilber.

II. Je 5 Grm. KJ, KBr und NaCl wurden wie oben in Silbersalze umgewandelt und der Niederschlag, 12 Stunden lang mit Jodkaliumlösung digerirt, betrug 36,83 Grm. Berechnet man nach derselben Gleichung, wie vorher angewendet wurde  $J - Br : AgBr = a : x$  den Jodsilbergehalt, so erhält man

$$47 : 188 = 36,83 - 30,87 : 23,84$$

also  $30,87 - 23,84 = 7,03$  Jodsilber. Die Rechnung für 5 Grm. Jodkalium verlangt 7,07 Grm. Jodsilber.

Nachstehende Uebersicht zeigt das Resultat der Versuche verglichen mit der Rechnung:

		Die Rechnung erfordert
5 Gr. KJ	gaben 7,03 AgJ = 3,80 J	7,06 AgJ = 3,81 J
„ KBr	„ 8,26 AgBr = 3,51 Br	7,87 AgBr = 3,34 Br
„ NaCl	„ 11,86 AgCl = 2,92 Cl	12,25 AgCl = 3,02 Cl

Obwohl die beschriebene Methode langwierig zu sein scheint, ist sie es in der That nicht. Man giebt die abgewogenen drei gleichen Theile in drei Flaschen mit Glasstöpseln, zu jedem ungefähr 1 Unze Wasser nebst überschüssiger Lösung des salpetersauren Silberoxyds und schüttelt heftig. In wenigen Minuten kann man von dem Niederschlag abfiltriren und die Fällung mit heissem Wasser auswaschen. Dann wird No. 1. getrocknet und gewogen, No. 2. mit Bromkalium und No. 3. mit Jodkalium digerirt. Die grösste Sorge muss, wie oben bemerkt, auf die richtige Concentration der Lösungen von Brom- und Jodkalium gerichtet werden, damit sie nicht schon in der Kälte vom Niederschlag auflösen, und es müssen namentlich in Rücksicht darauf noch mehr Versuche angestellt werden,

ehe die Methode in die quantitative Analytik eingeführt werden kann.

Mittelst dieses Verfahrens wurden einige der als Mineralien vorkommenden Silberverbindungen der Provinz Atacama, District Chañarcillo, analysirt, von denen auch einige Domeyko und Yorke (s. dies. Journ. LV, 233) untersucht haben.

Reines *Chlorsilber*, frisch aus der Grube genommen, ist ganz farblos und lässt sich wie Horn in durchsichtige Stücke schneiden. An der Sonne wird es bald dunkel purpurfarbig. Dieses Mineral ist seltener, als man gewöhnlich anzunehmen pflegte. Die hauptsächlichsten Erzminerale, welche in grossen Quantitäten der Grube entlehnt und direct dem Amalgamationsprocess unterworfen werden, sind Chlorobromide. Eine Probe des aus der Grube Republicana stammenden Chlorsilbers bestand aus 75,27 p. C. Silber und 24,73 p. C. Chlor.

Die in der Natur vorkommenden Chlorobromide und das Chlorid zersetzen ebenfalls Jodkaliumlösung trotz ihrer Dichtigkeit in der Struktur; das Hornerz überzieht sich sogleich mit einem gelben Ueberzug und in einigen Wochen ist alles Jod aus der Lösung verschwunden.

Die Erzadern in Chañarcillo sind für den Geologen bemerkenswerth; es giebt daselbst Muscheln, unberührt von der Wirkung des Feuers, mit nahezu frischen Farben aus deren halb geöffneter Mündung metallisches Silber herausragt.

*Krystallisirtes Chlorsilber.* Wenn nach Löwig aus einer heissen Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd das Chlorsilber sich ausscheidet, so erhält man bekanntlich kleine Octaëder. Diese sind nach völligem Auswaschen selbst feucht an der Sonne unveränderlich und man könnte sie allotropisches Chlorsilber nennen; sie lösen sich leicht in Ammoniak und haben die Zusammensetzung  $\text{AgCl}$ .

Wenn Calomel mit salpetersaurem Silberoxyd gekocht wird, so löst sich kein Chlorsilber; bisweilen schwärzt sich bei Zusatz des Silbersalzes die Masse, aber im Kochen verschwindet die Schwärzung wieder.

**Krystallisirtes Jodsilber.** Kocht man Quecksilberoxyd mit nur wenig überschüssigem salpetersauren Silberoxyd, so scheiden sich aus dem erkaltenden Filtrat glänzende Krystalltafeln aus,  $\text{AgJ}$ , die am Licht unveränderlich sind. Hat man grossen Ueberschuss des Silbersalzes genommen, so scheidet sich die krystallisirte Verbindung aus, welche Preuss zuerst erwähnt\*), wenn nicht etwa die Lösung verdünnt war.

Ein Versuch, durch 36stündiges Kochen des Quecksilberjodürs mit salpetersaurem Silberoxyd das noch unbekannte Silberjodür darzustellen, führte nicht zum Ziel. Es bildet sich ein blass citronengelbes Pulver, welches mehr Silber als das Jodid enthielt, aber keine bestimmte Verbindung; in der Lösung fand sich salpetersaures Quecksilberoxydul und ein wenig Quecksilberoxyd.

**Chlor-Brom-Silber.** Drei Proben davon wurden analysirt.

**No. 1.** Blassgrün, wenig vom Licht verändert, schmelzbar. Von der Grube Colorade, District Chañarcillo. Kommt mit rothem Eisenerz und kohlensaurem Kalk vor.

**No. 2.** Dunkler gefärbt als das vorige, selten krystallisirt, durchsetzt gewöhnlich die schmalen Adern das Eisenerz und den Kalk. Dies ist die Hauptquelle für die Silberausbeute des Districts Chañarcillo.

**No. 3.** Sehr dunkelgrün, bisweilen purpurfarbig, nicht so häufig als das vorige. In einer Kupfergrube fand es sich auf Kupfersilicat in kleinen Krystallen:

	No. 1.		No. 2.		No. 3.	
	Berechnet		Berechnet		Berechnet	
	nach $\text{AgBr} + 2\text{AgCl}$		nach $2\text{AgBr} + 3\text{AgCl}$		nach $3\text{AgBr} + \text{AgCl}$	
Silber	68,22	68,231	66,94	66,472	61,07	61,08
Brom	16,84	16,831	19,82	19,830	33,82	33,90
Chlor	14,92	14,938	13,18	13,198	5,00	5,02
	99,98					

**Bromsilber.** Dieses von Dana unter dem Namen „Bromylit“ beschriebene, sehr seltene Mineral, hat sich bisher nur in einer Grube Chilis gefunden. Was früher für Brom-

\*) Der Verf. giebt ihr irrthümlich die Formel  $\text{Ag}\overset{\cdot\cdot}{\text{N}} + \text{AgJ}$ , aber Preuss hat sie nicht analysirt, sondern nach Weltzien (s. dies Journ. LXVII, 189) is sie  $\text{AgJ} + 2 \cdot \text{Ag}\overset{\cdot\cdot}{\text{N}}$ . D. Redact.

silber und als grünlich von Farbe beschrieben wurde, die sehr von der reinen Verbindung. Die letztere bildet grosse glänzende Octaëder in einem reinen kohlen-sauren Kalk, welcher von einer Silberader durchsetzt wird. In Glanz und Farbe gleichen die Krystalle dem Bernstein und sind geschnitten und polirt, viel härter als Hornerz oder das Chlorobromid, scheinen auch vom Licht nur wenig afficirt zu werden. Die Analyse ergab in 100 Th

Silber 57,43  
Brom 42,57 entsprechend der Formel AgBr.

*Jodsilber.* Trotz des Vorkommens dieses Minerals in Coquimbo, Copiapo und Mexico ist es als ein seltenes zu betrachten. Es verhält sich wie das künstliche Jodid in Farbe und Eigenschaften. Eine Probe aus der Grube Delirio (Chañarcillo) enthielt:

45,98 Silber  
54,02 Brom entsprechend AgJ.

Andere Proben wurden bisher nicht analysirt.

## LXX.

### Voluminometrische Methode, den Zinkgehalt der Erze und anderer zinkhaltiger Substanzen zu bestimmen.

Von  
Schaffner.

*Princip der Analyse.* Die Eigenschaft des Zinkoxyds sich in einem Gemisch von Ammoniak und kohlensaurem Ammoniak vollkommen aufzulösen, gestattet diesen Körper aus einer Menge von Verbindungen abzuscheiden.

Hat man auf diese Weise das Zinkoxyd ausgezogen und setzt zu der ammoniakalischen Flüssigkeit einige Tropfen Schwefelalkali (z. B. Schwefelnatrium), so entsteht augenblicklich ein reichlicher weisser Niederschlag von Schwefel-

felzink, dessen Menge man aus der des verbrauchten Schwefelalkalis berechnen kann. Um aber das Ende der Reaction, also den Punkt zu erkennen, wo alles Zink als Schwefelzink gefallen ist, fügt man zu der ammoniakalischen Lösung einige Tropfen Eisenchloridlösung zu, es entsteht sogleich ein flockiger, röthlicher Niederschlag, von Eisenoxydhydrat. Setzt man nun vorsichtig das Schwefelalkali zu, so beobachtet man, dass sich die rothe Farbe des Eisenoxyds so lange in der weiss und undurchsichtig gewordenen Lösung nicht verändert, als noch Zink gelöst ist, in dem Augenblicke aber, wo alles Zink ausgefällt ist, geht die rothe Farbe in die schwarze des Schwefeleisens über.

Die Operation ist alsdann beendigt, das verbrauchte Schwefelalkali ist zur Schwefelung des Zinks und der wenigen Tropfen Eisenchlorid verbraucht worden.

Den Uebergang der rothen Farbe in Schwarz muss man aufmerksam beobachten, um nicht zu viel Schwefelalkali zu verbrauchen, und aus dem Grunde, das letztere gegen das Ende des Versuchs nur tropfenweise zusetzen. Will man genaue Resultate erzielen, so ist natürlich von der verbrauchten Menge Schwefelalkali die zur Schwefelung des Eisens nöthige in Abrechnung zu bringen.

Diese Menge bestimmt man für die titrirte Flüssigkeit im voraus auf folgende Weise:

Man bringt in einen Kolben eine der zinkhaltigen Flüssigkeit gleiche Menge ammoniakalisches Wasser; fügt eben so viel Tropfen Eisenchlorid zu, als man zur Analyse selbst verwendet und darauf so lange Schwefelnatrium, bis der Niederschlag eine schwarze Farbe angenommen hat. Die hiezu nöthige Menge des Schwefelalkalis ist die, welche vom Resultate des Versuchs abgezogen werden muss.

*Titrirte Flüssigkeit.* Dieselbe ist Schwefelnatrium in destillirtem Wasser aufgelöst; sie wird mit einer reinen Zinklösung so titrirt, dass z. B. 17—18 C. C. der Lösung 0,2 Grm. reines Zink sättigen können.

Zu dem Zwecke löst man in einem Glaskölbchen in reiner Salzsäure 0,2 Grm. reines Zink auf, und giesst eine



ammoniakalische Flüssigkeit (aus 3 Th. Ammoniak auf 1 Th. kohlen. Ammoniak) in Ueberschuss zu, wodurch das ein Augenblicke gefällte Zinkoxyd sich sogleich wieder zu klaren Flüssigkeit löst. Darauf fügt man zu derselben 3—4 Tropfen Eisenchloridlösung, um den erwähnten rothen Niederschlag zu bilden.

In die so bereitete Zinklösung lässt man aus einer graduirten Röhre die Schwefelnatriumlösung tropfen, bis der rothe flockige Niederschlag vollkommen schwarz geworden ist. Von den verbrauchten C. C. zieht man die zur Schwefelung des Eisens nöthigen ab, und wenn der Rest gleich 17 oder 18 ist, so entspricht jeder C. C. Schwefelnatriumlösung 0,01176 oder 0,0111 Grm. Zink.

Die titrirte Flüssigkeit hält sich lange Zeit, wenn sie in Flaschen mit eingeschliffenen Stöpseln, geschützt vor den Sonnenstrahlen und in einem nicht zu warmen Zimmer, aufbewahrt wird. Zur grösseren Sicherheit muss man sie nach einigen Tagen wieder auf ihren Gehalt prüfen, um zu sehen, ob sie denselben Concentrationsgrad behalten hat.

Die Mineralien und Hüttenprodukte, welche Zink enthalten können in folgende Klassen eingetheilt werden:

1) Substanzen, in welchen das Zink im metallischen Zustande mit mehr oder weniger Oxyd gemengt, vorkommt.

2) Substanzen, welche das Zink als Oxyd enthalten.

3) Substanzen, die das Zink als kohlensaures Oxyd oder Oxydhydrat enthalten:

Gewisse Galmeisorten von Wiesloch.

4) Kieselsaures Zinkoxyd enthaltende Substanzen:

Ohne Wasser: Willemit.

Mit Wasser: Kieselgalmei mit kohlensaurem Zinkoxyd.  
(Galmei von Moresnet.)

5) Schwefelzink enthaltende Substanzen:

Blenden.

Ofenbruch, Gichtschwamm.

*Ausführung der Analyse.* Man löst 1 Grm. des zinkhaltigen Körpers in einem kleinen Glaskolben in einer geringen Menge reiner Salzsäure und ein Paar Tropfen

Salpetersäure, um das Eisen zu oxydiren, bei gelinder Wärme auf.

Nach völligem Auflösen der Substanz neutralisirt man zuerst die Lösung mit Ammoniak und fügt dann das erwähnte Gemische von Ammoniak und kohlen-saurem Ammoniak in Ueberschuss zu, erwärmt nochmals schwach, filtrirt und wäscht das Filter mit Wasser aus, das einige Tropfen Ammoniak enthält.

Zu der ammoniakalischen Flüssigkeit, welche alles Zink enthält, setzt man 3—4 Tropfen Eisenchloridlösung, um den röthlichen Niederschlag zu erhalten und versetzt sie nun mit der in einer graduirten Röhre befindlichen Schwefelnatriumlösung. Aus dem verbrauchten Volumen derselben wird die Menge des Zinks berechnet.

Von sehr zinkarmen Körpern nimmt man besser 2 Grm., von sehr reichen 0,5 Grm. zur Analyse.

Die Analyse der zinkhaltigen Körper aus der 2. und 3. Klasse wird genau ebenso ausgeführt, wie die der ersten Klasse. Ist man sicher, dass die Substanz aus reinem Oxyd besteht, (was also auch bei gut gerösteter Blende der Fall ist), so könnte man aus dem feinen Pulver der Substanz durch das Gemisch von Ammoniak und kohlen-saurem Ammoniak in dem Kölbchen mittelst Wärme das Zink ausziehen und diese Lösung wie beschrieben titiren.

Die kieselsauren Zinkverbindungen werden fein gepulvert, mit Salzsäure und einigen Tropfen Salpetersäure aufgelöst, die Lösung zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Wasser unter Zusatz von etwas Salzsäure wieder aufgelöst und die Flüssigkeit wie oben angegeben, behandelt.

Die Schwefelzinkverbindungen behandelt man im rohen Zustande nach dem Pulvern mit Königswasser (2 Th. Salzsäure auf 1 Th. Salpetersäure), dampft zur Trockne ab, nimmt den Rückstand in gelinder Wärme mit Wasser auf, das mit einigen Tropfen Salpetersäure angesäuert ist und fügt dann so lange Ammoniak zu, bis die Lösung farblos ist; darauf erhitzt man wieder und filtrirt den unlöslichen Rückstand sowie den ausgeschiedenen Schwefel ab, das Filter wird ausgewaschen, die Flüssigkeit dann weiter behandelt.

*Bestimmung des Kupfers.* Gewisse zinkhaltige Mineralien enthalten Kupfer, wie z. B. die Blenden, was man an der blauen Farbe der ammoniakalischen Lösung dieser Mineralien erkennt.

Setzt man zu solchen Lösungen Schwefelnatrium, so entsteht sogleich ein schwarzer Niederschlag von Kupferoxydsulfuret, dessen Farbe die rothgelbe des Eisenoxyds verdeckt und die Beendigung des Versuchs nicht erkennen lässt. In dem Falle nun, wo viel Kupfer vorhanden ist, muss dieses zuvor durch Filtriren abgeschieden werden. Ist die Flüssigkeit aber nur schwach blau, also nur wenig Kupfer vorhanden, so schadet seine Gegenwart nichts, man erkennt dann beim Bewegen des Kölbchens ganz gut, wie die rothgelben Flocken immer dunkler werden und endlich sich augenblicklich schwarz färben.

Zur Bestimmung des Kupfers kann man aber auch dieselbe Flüssigkeit (Schwefelnatrium) anwenden, wenn man geprüft hat, wie viel C. C. derselben zur Sättigung von 0,2 Grm. reinem Kupfer nöthig sind. Dies geschieht, indem man 0,2 reines Kupfer in Salpetersäure löst, etwas verdampft, mit überschüssigem Ammoniak versetzt, und in der in's Kochen gebrachten Lösung dann vorsichtig so lange Schwefelnatriumlösung zufügt, als die Flüssigkeit noch blau ist und bis kein schwarzer Niederschlag mehr entsteht. Aus der verbrauchten Menge der titrirten Lösung wird berechnet, wie viel Kupfer einem C. C. der Lösung entspricht.

In Bezug auf vorstehend beschriebene Methode macht Barreswill (*Journ. de Pharm. et de Chim.* 1857, 3. Sér. XXXII, p. 431) folgende Mittheilungen.

Die Methode habe ihm stets sehr gute Resultate gegeben, nur sei der Endpunkt der Reaction an dem Schwärzen des Eisenoxyds, wegen der Zertheilung desselben in der Flüssigkeit öfters nicht gut und sicher zu erkennen. Aus dem Grunde wendet Barreswill statt des Niederschlags von Eisenoxydhydrat kleine Scheibchen von Biscuitporcellan an, welche er mit Eisenchloridlösung imprägnirt und gegen Ende des Versuchs in die kochende Flüssigkeit bringt.

Diese kleinen Scheibchen, die chamois gefärbt erscheinen, nehmen eine braune Farbe an, sobald überschüssiges Schwefelalkali vorhanden ist.

Der Verf. hat beobachtet, dass es wesentlich ist, zur Erhaltung von übereinstimmenden Resultaten, den Versuch immer auf dieselbe Weise auszuführen, stets dieselbe Menge von Wasser und den Reagentien anzuwenden und zum Versuch eine Quantität von dem Körper zu nehmen, die fast dieselbe Menge Zink enthält (0,2 Grm.), wie diejenige, welche zum Titriren der Schwefelnatriumlösung dient, was durch eine vorläufige Analyse des zinkhaltigen Körpers leicht zu bestimmen ist. Auch möchte es gut sein, die Versuche so auszuführen, dass sie gleich lange Zeit dauern und bei jedem das Schwefelalkali auf gleiche Weise zuzufügen.

Bei Analysen von Blenden erhielt der Verf. sehr wenig übereinstimmende Resultate, was in der Gegenwart von Mangan seinen Grund hatte. Man kann den schädlichen Einfluss desselben beseitigen, ohne die Operation umständlicher zu machen, wenn man nach dem Ammoniakzusatz ein wenig Chlor einleitet, wodurch das Mangan gemengt mit dem Eisenoxyd niederfällt. Gebraucht man diese Vorschrift nicht, so bringt man im Resultate das Mangan als Zink mit in Rechnung, was den Versuch in doppelter Hinsicht unrichtig macht, einmal weil das Mangan kein Zink ist, und zweitens weil sein Aequivalent den Fehler vergrößert.

---

## LXXI.

### Ueber die elektrolytische Abscheidung des Kaliums.

Von

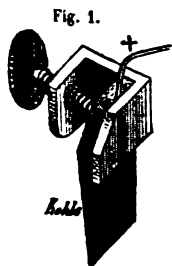
Ed. Linnemann.

Bekanntlich erfordert die elektrolytische Abscheidung des Kaliums aus dem Kali sehr starke elektrische Ströme.

Dagegen habe ich gefunden, dass das geschmolzene Cyankalium sein Alkalimetall schon unter dem Einflusse einer sehr mässigen elektrischen Stromes frei werden lässt.

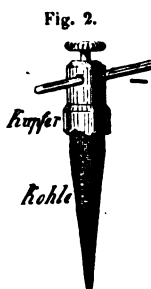
Das geschmolzene Cyankalium zeigt alle für die Elektrolyse und die Abscheidung des Alkalimetalles günstige Eigenschaften in hohem Grade. Erstlich kann es leicht im wasserfreien Zustand erhalten werden, zweitens schmilzt es schon bei ziemlich niederer Temperatur, drittens ist es im geschmolzenen Zustand ein ausgezeichnete Leiter der Elektrizität, viertens, und dies ist sehr wesentlich, ist KCy eine äusserst lockere und unbeständige Verbindung. Alle diese guten Eigenschaften fehlen dem Aetzkali. Sein hoher Schmelzpunkt vermehrt den Leitungswiderstand, sein Hydratwasser hindert das Auftreten des Alkalimetalles in hohem Grade, dann aber ist die Sauerstoffverbindung des Kaliums vielleicht die innigste aller chemischen Verbindungen. In Folge dieser Umstände ist es möglich, während Davy eine Batterie von 700 Quadratschuh Oberfläche, die auf 250 Elemente vertheilt war, zur Zersetzung des Kalis brauchte, die Zerlegung des geschmolzenen KCy mit einer Batterie von kaum 2 Quadratschuh Oberfläche schon glänzend durchzuführen. Eine solche Batterie entspricht nicht einmal zwei Bunsen'schen Elementen, während man davon ein Dutzend und mehr zur Elektrolyse des Aetzkalis bedarf. Zur Füllung dieser kleinen Batterie bediene ich mich stets der Schwefelsäure und zur Verminderung salpetrigsaurer Dämpfe der Chromsäure. Als + Pol benutzte ich Anfangs ein Platinblech, als - Pol am Zinkende einen feinen Platindrath; das Platinblech taucht bis auf den Boden des das schmelzende KCy enthaltenden Porcellantiegels, die Spitze des Platindrathes kaum unter die Oberfläche. Sobald nun die Kette geschlossen wird, erscheinen an der Spitze des feinen Platindrathes zahlreiche Kügelchen reducirten Kaliums, die als bald unter Feuererscheinung wieder oxydirt werden. Allein noch viel schöner lässt sich der Versuch auf folgende Weise zeigen. Wenn man die von unten erwärmende Flamme so regulirt, dass die Oberfläche des KCy durch äusserliche Abkühlung eben zu erstarren beginnt, un-

taucht nun die Spitze des Platindrathes in die halb erstarrte Masse, so sammelt sich an derselben das reducirte Kalium in grösseren Kügelchen unterhalb der schützenden Decke, ohne sich zu entzünden. Zieht man nun nach einigen Sekunden den Drath rasch aus dem Fluss heraus, so löst sich die Kaliumkugel hierbei von demselben ab und schwimmt oft ohne flammend zu verbrennen, als silberglänzende Kugel auf dem KCy herum, stets kleiner und kleiner werdend, bis sie sich zuletzt in dem ringsum schmelzenden KCy vollständig gelöst hat. Ein Umstand wirkt nun aber in einer sehr lästigen und hinderlichen Weise auf den ganzen Versuch ein. Das im Fluss begriffene KCy löst nämlich bekanntermassen die meisten Metalle zu einfachen Cyanüren direct auf, so auch das Platin, und bald entsteht durch die heftige Auflösung am  $+$  Pol das Doppelsalz  $\text{KCy}, \text{PtCy}$  in beträchtlicher Menge. Sobald dies stattgefunden, scheidet sich am  $-$  Pol kein Kalium, sondern eine Legirung von Kalium und Platin ab, welche, ein äusserst kräftiges voltaisches Paar bildend, bewirkt, dass alles Kalium im Moment des Entstehens fast wieder gelöst und verbrannt wird, während gleichzeitig Platin in feinsten Vertheilung sich ausscheidet. So wird namentlich für letzteren Versuch, für das Ansammeln einer grösseren Kaliumkugel das Vorhandensein von Pt von grösstem Nachtheil, und um das zu verhüten, bediene ich mich mit Vortheil zweier aus Gaskohle gefertigten Elektroden. Da die Beschaffenheit dieser Elektroden für das Gelingen des Versuches von grösster Wichtigkeit ist, füge ich noch kurz ihre nähere Beschreibung hinzu. Der  $+$  Pol ist in Form eines Bleches gefeiltes Stück Kohle, das durch die Klemmschraube mit dem  $+$  Poldrath, so wie es Fig. 1.



zeigt, in Verbindung gesetzt ist. Als  $-$  Pol dient ein Anfangs konisch, dann spitz zugehendes Stück Kohle, welcher, da sie nicht spröde und ziemlich hart ist, alle diese Formen mit einer groben Feile leicht zu geben sind. Die Verbindung dieses Kohlenstückes mit dem  $-$  Poldrath geschieht auf fol-

gende Art. Das obere, runde Ende derselben, Fig. 2, wird



galvanoplastisch so dick mit Kupfer überzogen, dass es sauber überfeilt werden kann, dann auf das obere Ende eine gewöhnliche Klemmschraube möglichst sauber, das heisst ohne viel unnöthig Lötlöthzinn aufgelöthet, alles überflüssige Zinn entfernt, sorgfältig abgefeilt und das Ganze nochmals mit Kupfer überzogen und zwar so lange, bis die Löthstelle dick und dauerhaft

genug überlagert ist, auf dass die Klemmschraube beim stärksten Feuer nun fest auf der Kohle haftet. Mit diesen beiden Elektroden lässt sich der Versuch sehr schön zeigen, auch lässt sich eine bessere Einsicht in den Gang der Zersetzung gewinnen, wenn sie nur immer sorgfältig genug und namentlich nicht zu plump angefertigt sind, was alsdann die durch sie bewirkte Abkühlung im KCy zu groß wird. Am — Pol tritt Kalium auf, am + aber zerfällt das freiwerdende Cyan in freies Cyangas, welches entweicht, und Paracyan, welches alsbald in sich abscheidende Kohle und Stickstoffgas zerlegt wird.

Schliesslich will ich noch bemerken, dass zwei Bunsen'sche Elemente das Minimum einer einigermaßen deutlichen Zersetzung sind, zwar wird schon durch ein einziges Element Zersetzung eingeleitet, aber die deutliche Beobachtung ist schwierig, 3 oder 4 Elemente dagegen zeigen die Zersetzung auf die brillianteste Weise.

## LXXII.

Ueber die krystallographischen und chemischen Beziehungen zwischen Augit und Hornblende und verwandten Mineralien.

Von

**Rammelsberg.**

(Aus d. Ber. d. Berl. Akademie.)

Von allen zur grossen Reihe der Silicate gehörigen Mineralien sind *Feldspath* und *Augit* durch ihre Verbreitung

in der Masse krystallinischer Gesteine bei weitem die wichtigsten. Ihre genaue Kenntniss nach jeder Richtung ist daher für die Geognosie von besonderer Bedeutung.

*Feldspath* ist die Bezeichnung für eine Gruppe isomorpher Glieder, deren chemische Natur durch zahlreiche Untersuchungen mit voller Sicherheit bekannt ist, weil die Art und die Anzahl ihrer Bestandtheile geringeren Schwankungen unterliegt, als dies bei vielen anderen wichtigen Mineralien der Fall ist.

Auch der *Augit* ist der Mittelpunkt einer solchen Gruppe, deren Glieder indessen weit zahlreicher, deren Bestandtheile weit mannigfaltiger sind, so dass es, trotz mancher krystallographischen und chemischen Analogien bisher nie gelang, in Form und Mischung diejenige Abhängigkeit nachzuweisen, welche das Dasein einer *Augitgruppe* zur Evidenz erhoben hätte.

Im Nachfolgenden will ich, gestützt auf zahlreiche Versuche und auf Betrachtungen über die Form und Mischung einer gewissen Anzahl von Mineralien zu beweisen suchen, dass die Gruppe des Augits von einer Reihe isomorpher Verbindungen von analoger Zusammensetzung gebildet wird, und dass die Hindernisse, welche ihrer Vereinigung vorzüglich in chemischer Beziehung bisher entgegentraten, in der That gar nicht vorhanden, sondern nur durch ältere nicht ganz correcte Arbeiten hervorgehoben sind.

Die Beziehungen zwischen Augit und Hornblende sind in der neueren Zeit von den Mineralogen mit grosser Aufmerksamkeit verfolgt worden, und die Arbeiten von G. Rose und von Haidinger müssen hier vor allen erwähnt werden. Namentlich wies der Erstere die gegenseitige Abhängigkeit der Krystalle beider Mineralien in ihren Details nach, und hielt sich zu dem Ausspruch berechtigt, dass trotz der verschiedenen Spaltbarkeit ihrer Vereinigung in eine Gattung von krystallographischer und physikalischer Seite nichts entgegenstände, wenn gleich die beobachteten Flächen des einen Minerals noch nicht bei dem anderen vorgekommen wären.



Dieser Ansicht gemäss deutete er dann eine Reihe in interessanter Erscheinungen, nämlich die merkwürdigen regelmässigen Verwachsungen von Augit und Hornblende, zunächst die von ihm zuerst in gewissen Gesteinen des Urals entdeckten *Uralite*, d. h. jene Krystalle *von der äusseren Form des Augits, aber von der Spaltbarkeit der Hornblende*, welche oft einen Kern von Augit umschliessen; sodann die schon von Haidinger theilweise beschriebene Verwachsung beider Mineralien im Smaragdit; die eigenthümliche Art, wie grössere Augitkrystalle von Arendal auf den Flächen ihres vertikalen Prismas mit zahlreichen Hornblendeprismen in paralleler und correspondirender Stellung bekleidet sind.

Indessen fand derselbe Forscher später Thatsachen auf, welche eine *Umwandlung* der Augitsubstanz in Hornblende äusserst wahrscheinlich machten. Es waren gewisse Arendaler Augitkrystalle, welche die Structur der Hornblende besitzen, und deren äussere Augitform durch eine Unzahl kleiner und paralleler Hornblendeprismen gebildet wird, welche mit ihrer Masse oft tief ins Innere des grösseren Krystalls dringen, so wie die Augite vom Baikalsee (Baikalit), an denen sich diese Erscheinung wiederholt. Dadurch wurde der Uralit als das Resultat eines Umwandlungsprocesses hingestellt, was natürlich den Schluss bedingt, dass Augit und Hornblende nicht *ein*, sondern zwei verschiedene Mineralien sind.

Unsere bisherigen Kenntnisse von der chemischen Natur beider Mineralien liessen sich durchaus nicht mit ihrer Vereinigung, mit ihrer Umwandlung aber dann in Einklang bringen, wenn man voraussetzte, der Augit verliere an Basen, oder nehme Kieselsäure auf, wenn er sich in Hornblende verwandle.

Die hellen durchsichtigen Augite (Diopsid etc.) und die hellen durchsichtigen Hornblenden (Tremolit, Strahlstein) sind Silicate von Monoxyden: Kalkerde, Talkerde, Eisenoxydul. Die dunklen, scheinbar schwarzen, d. h. intensiv gefärbten, aber meist bestkrystallisirten Augite und Hornblenden enthalten neben den genannten Bestandtheilen noch Thonerde, jene im Allgemeinen in geringerer, diese in grösserer Menge, wobei es sich zeigt, dass der Gehalt

inkt, in dem Maasse als die Quantität der so dass jene von etwa 55—60 p. C. in Augiten und Hornblenden namentlich in 36—40 p. C. herabgehen kann, wenn die Thonerde sind.

satze ausgehend, dass nur Verbindungenstitution isomorph sein können, war das Thonerde, als eines Sesquioxydes, nicht in dieser Art zu denken; sie konnte nicht, wie in der Thonerde als Basis neben den Monoxyden stehen. Diese Thonerde hatte die unverkennbare Abhängigkeit der Thonerde von der Kieselsäure bei gleichzeitigem Vorhandensein der elektronegativen Rolle hin, welche die Thonerde übernehmen scheint, und deshalb war es unglücklich die Idee, welche Bonsdorff zu dem Thonerde hatte, die Thonerde sei in den Hornblenden (auch in den Augiten) ein Stellvertreter von Thonerdehaltigen Mineralien seien aus Aluminate zusammengesetzt zu denken, sondern ein solches Aluminat für sich beste-

hatte gefunden, dass die Resultate seiner neuesten verdienstlichen Hornblendeanalysen in der Thonerde freiesten Mischung der thonerdefreien Thonerde entsprechen, wenn er nur Zweidrittel des Thonerde zu dem der Kieselsäure addirte, Thonerde als Vertreter von 2 Atomen Kieselsäure, richtiger gesagt: wenn ein Trialuminat Thonerde mit einem Bisilicat der nämlichen Basen.

Zahl der Chemiker in der Thonerde und die gleiche Zahl von Sauerstoffatomen an Thonerde eine sogenannte Vertretung beider in dem Thonerde eines Atoms weit natürlicher gewesen; ein Thonerde in einem Bialuminat analog zusammengesetzt. Thonerde wird auch durch die vorhandenen Analysen Thonerde Augite und Hornblenden nicht widerlegt. Thonerde sie der Berechnung unterwirft, so erhält Thonerde Thon vor längerer Zeit gezeigt habe, die Thonerde in Abänderungen zugeschriebene Mischung

eben so selten, man mag 1 Atom Thonerde für 1 Atom Säure oder 3 Atome jener für 2 Atome Säure setzen. Ja es war lediglich ein Zufall, wenn einfache Verhältnisse sich aus solcher Rechnung ergaben, da, wie ich darzuthun hoffe, alle Analysen, auf welche man sich bezog, mit Ausnahme derer von thonerdefreien Augiten, für diesen Zweck viel zu unvollkommen, selbst unrichtig waren.

Auch war hiermit für den Zusammenhang zwischen Augit und Hornblende im besten Fall noch wenig gewonnen; die Hauptschwierigkeit fand dadurch keine Lösung.

Nach den schönen Versuchen H. Rose's sind die *thonerdefreien Augite* reine Bisilicate; spätere Arbeiten haben gezeigt, dass auch viele Hypersthene und Diallage, sowie das Kieselmanganerz dieselbe Zusammensetzung haben, welche in dem Wollastonit oder Tafelspath in der einfachsten Verbindung auftritt.

Die *thonerdefreien Hornblenden* (Tremolit, Strahlstein), welche Bonsdorff vor 36 Jahren untersuchte, hatten das Resultat gegeben, dass der Sauerstoff der Kieselsäure etwas mehr als das Doppelte von dem der Basen betrug, so dass Jener sich veranlasst sah, sie als Verbindungen von 1 At. Bisilicat und 1 At. Trisilicat anzusehen, wonach der Sauerstoff von Basen und Säuren =  $1 : 2\frac{1}{4} = 4 : 9$  sein muss. Eine solche Constitution erschien aber bisher immer als ein besonderes Hinderniss für die Vereinigung von Augit und Hornblende, selbst für ihre krystallographisch nachgewiesene Abhängigkeit.

Nun hat Arppe bereits vor längerer Zeit aufmerksam gemacht, dass das von Bonsdorff angenommene Sauerstoffverhältniss in voller Schärfe sehr selten in den Hornblendeanalysen nachzuweisen sei, und auch ich habe wiederholt durch Berechnung des vorhandenen Materials gezeigt, dass die Verhältnisse 10 : 21 und 10 : 25 die äussersten Grenzen sind, und man also, streng an die Resultate sich haltend, bald fast ein Bisilicat, bald die Verbindung eines solchen mit mehr als 1 At. Trisilicat in den Hornblenden voraussetzen müsse.

Als ein anderes Resultat solcher Berechnungen hatte ich gefunden, dass auch bei Augiten eine grössere Menge

angegeben ist, und dass man demnach  
s gäbe Augite von Hornblendemischung  
enden von Augitmischung. - Ja von einer  
ien diese Ansicht eine gewichtige Stütze  
er Thatsache nämlich, dass Hornblende  
Schmelzung die Structur, im günstigen  
Krystallform des Augits annimmt, eine  
Kenntniss wir Mitscherlich und Ber-  
und welche seitdem durch Versuche von  
mir aufs neue bestätigt ist. Ohne Aus-  
Stoffes konnte eine solche Umwandlung  
n — die zeither angenommene Differenz  
ornblendemischung als richtig angenom-  
Bi- und Trisilicaten eine Isomorphie

bisherige Stand unserer Kenntnisse von  
Natur zweier der wichtigsten Mineralien.  
man zugeben, wenig befriedigend; die  
nblendeanalysen zwangen zur Annahme  
ndungsverhältnisse zwischen Bi- und Tri-  
den doch wiederum bisweilen so nahe an  
dass neue Versuche ein dringendes Be-  
Denn wenn Mineralanalysen so geringe  
on dem einfachen Sauerstoffverhältniss  
ts *beweisen* sollen, so müssen sie unstreih-  
hnlichen Grad von Genauigkeit besitzen,  
t von den Arbeiten der ausgezeichnetsten  
vor 30 Jahren nicht erreicht werden

rsprünglich die Prüfung der Hornblenden  
einer Arbeit machte, die jedoch in Folge  
Resultate einen grösseren Umfang erhielt,  
anze Augitgruppe umfasste, fand ich bald,  
eren Analysen den Anforderungen unserer  
und zwar nicht blos in Bezug auf die  
Trennung der Hauptbestandtheile (insbe-  
lsäure, Thonerde und Talkerde), sondern  
reff des Eisens und der Alkalien. Man  
n dunklen thonerdehaltigen Augiten und

Hornblenden das Eisen als *Oxydul* angenommen, weil man eigentlich kein Mittel besass, sich von dem Oxydationsgrade des Eisens in solchen Verbindungen zu unterrichten. Durch Anwendung passender Methoden habe ich nicht bloß die Gegenwart *beider Oxyde* des Eisens in ihnen nachweisen, sondern auch deren relative Mengen mit ziemlicher Sicherheit quantitativ bestimmen können \*). Sodann habe ich gefunden, dass die thonerdehaltigen Hornblenden beständig *Kali* und *Natron* enthalten, deren Vorhandensein früher allerdings hie und da bemerkt wurde, wiewohl Bonsdorff sie ganz übersehen zu haben scheint. Die ähnlichen Augite enthalten keine bestimmbare Mengen von Alkali, wie schon Kudernatsch ganz richtig gefunden hatte.

Eine besondere Abtheilung bilden jene schwarzen Mineralien von Augit- oder Hornblendestructur, welche zwar beide Oxyde des Eisens, und zuweilen grössere Mengen von *Natron*, jedoch keine Thonerde führen. Ich meine: *Akmit*, *Aegyryn*, *Babingtonit* und *Arfvedsonit*, von deren Zusammensetzung man bisher eine durchaus irrige Vorstellung hatte.

---

In dem Nachfolgenden gebe ich die Beziehungen zwischen der Form und Zusammensetzung der Glieder der *Augitgruppe*, gestützt auf die Vergleichung ihrer Krystallform, ihrer Structur und ihrer chemischen Zusammensetzung, diese gegründet auf die Analysen von 31 hierhergehörigen Mineralien, deren Zahlenresultate in einer beiliegenden tabellarischen Uebersicht vereinigt sind.

Der Character der Gruppe als solcher liegt in der Gleichheit oder krystallonomischen Abhängigkeit der Formen ihrer Glieder — sie sind isomorph —, und in der allen zukommenden chemischen Grundzusammensetzung, dem Verhältniss des Sauerstoffs von Basis und Säure, welches = 1 : 2 ist. Es sind Bisilicate und Bialuminate.

---

\*) Eine solche Bestimmung ist ganz neuerlich nur bei der Hornblende des norwegischen Zirkonsyenits in einer von Scheerer publicirten Analyse versucht worden, in welcher auch auf die Alkalien Rücksicht genommen ist.

theile sind sehr zahlreich; die Natur und  
 der vorkommenden Sesquioxyde: Eisenoxyd  
 bestimmen vier grössere Abtheilungen,

- und eisenoxydfreie; d. h. reine Bisilicate  
 oxyden.

freie eisenoxydhaltige.

- und eisenoxydhaltige.

haltige eisenoxydfreie.

### Abtheilung A.

Ört zuerst der *Wollastonit* oder Tafelspath,  
 en für sich vorkommenden einfachen Sili-  
 , während die meisten Glieder isomorphe  
 d. Die selten deutlichen Krystalle dieses  
 e Brooke, Phillips und v. Kobell be-  
 , lassen zum Theil keine ungezwungene  
 , und man hat bisher nicht gut vermocht,  
 ie des Augits zurückzuführen.

es doch nicht schwer, den von Brooke  
 henreichen Krystall vom Vesuv in einen  
 mit dem Augit zu bringen, wenn man ihn  
 , dass die beiden Spaltungsflächen, welche  
 n  $110^{\circ} 12'$  bilden, zu Flächen der Vertical-  
 d zwar ganz einfach so, dass die eine (die  
 parallel der Axenebene  $bc$  (dem orthodia-  
 schnitt), die andere parallel der Axenebene  
 en Hauptschnitt liegt. Dann sieht man  
 r Horizontalzone des Krystalls eine solche  
 ng mit der des Augits, dass die Differen-  
 Minuten erstrecken, dass z. B. das Prisma  
 Winkel von  $87^{\circ} 28'$  hat, der beim Augit  
 ner ist. Das aus Brooke's Angaben fol-  
 ltniss ist  $a : b : c = 1,1138 : 1 : 0,9664$ , d. h.  
 $a : b$  ist wie beim Augit, die Hauptaxe des  
 r ist anderthalbmal so gross als die des  
 der Winkel der schiefen Axen  $69^{\circ} 48'$  be-  
 renz von  $4^{\circ} 12'$ , die bei der dem Augit

viel näher stehenden Hornblende auch schon mehr als 1° ausmacht.

Der Wollastonit ist demnach durch seine Spaltbarkeit nach den Hexaidflächen *a* und *c* besonders characterisirt.

Die *thonerdefreien Augite*, sowohl die hellgefärbten, von denen ich bei dieser Gelegenheit den weissen Malakolith von Retzbanya untersucht habe, als auch die grünen und gewisse schwarze, wie der von Gruner untersuchte fast reine Eisenaugit, der von Wolff analysirte Kalk-Eisenaugit von Arendal, gehören hierher. Die zahlreichen Untersuchungen dieser Mineralien zeigen sie als Bisilicate, zum Theil, wie jene weissen Augite, als isomorphe Mischungen je eines Atoms Kalk- und Talkerdebisilicat, häufig auch mit gleichzeitigem Eintreten kleinerer oder grösserer Mengen von Eisenoxydulbisilicat.

*Hypersthen* und *Broncît* (Diallag) theilweise, soweit sie keine Thonerde enthalten. Durch ihre Structur characterisirt, sind sie chemisch durch das Vorwalten von Talkerde- und Eisenoxydulbisilicat, manche Hypersthene jedoch auch durch eine ansehnliche Beimischung von Kalkbisilicat bezeichnet.

Ferner *Rhodonit*, worunter ich die Kieselmanganerze von Pajsbergs Grube bei Filipstad, von Longbanshyttan und Przi Bram verstehe, die man chemisch Manganaugit genannt hat. Es sind Bisilicate von Manganoxydul und Kalk, zu denen bisweilen auch die Eisenverbindung tritt. Sodann der *Fowlerit* von Franklin, eine isomorphe Mischung der Bisilicate von Manganoxydul, Eisenoxydul, Kalk, Talkerde und Zinkoxyd. Die Krystallform dieser Substanzen steht dem Augit ganz nahe, ist indessen nach Dauber's Untersuchungen *eingliedrig*. Wenn man die Hauptspaltungsflächen der Krystalle als Seitenflächen und die mit *a* bezeichnete als die schiefe Endfläche eines eingliedrigen Hexaids nimmt, dessen Kanten die drei schiefen Axen, dessen Kantenwinkel die Winkel der Axenebenen, und dessen ebene Winkel die Winkel der schiefen Axen selbst repräsentiren, so befinden sich die Krystalle in einer dem Augit entsprechenden Stellung, und dann erscheinen beide als isomorph, gerade so wie Orthoklas und Albit oder

Anorthit, wobei die Axen  $a$  und  $b$  um  $4^\circ$ , die Axen  $b$  und  $c$  um  $5\frac{1}{2}^\circ$  vom rechten Winkel abweichen, während  $a$  und  $c$  eine Neigung haben, welche der beim Wollastonit nahe kommt, jedoch um  $1^\circ$  kleiner ist, und daher dem Augit sich mehr nähert. Das Längenverhältniss ist so, dass die  $a$  wiederum gleich sind,  $c$  das dreifache vom Augit, oder das doppelte vom Wollastonit ist, wenn man  $b$  als Einheit wählt. Rhodonit und Fowlerit sind characterisirt durch die gleich vollkommene Spaltbarkeit nach den Hexaidflächen  $a$  und  $b$  welche die nach dem Augitprisma um vieles übertrifft, und schliessen sich mithin ganz an die Hypersthen-structur an.

Während die genannten Mineralien die Glieder von Augitstructur in dieser ersten Abtheilung bilden, stellen die thonerdefreien Hornblenden, d. h. Tremolit und Strahlstein, so wie der Anthophyllit die Glieder von Hornblende-structur dar.

Form und Structur dieser Substanzen sind bekannt genug. Und so wie in Bezug auf letztere sich eine Parallele mit den augitischen Gliedern ziehen lässt, indem die Hornblende nach Flächen eines rhombischen Prismas, Anthophyllit vorherrschend nach einer Hexaidfläche spaltet, so sind jene, gleich dem Diopsid, Kalk- und Talksilicate, mit grösseren oder kleineren Mengen von Eisenoxydulsilicat; der Anthophyllit aber erscheint als das Analogon von Hypersthen und Broncit, d. h. als ein Talk-Eisensilicat.

Weiter ging jedoch bisher ihre Analogie nicht; denn die ziemlich zahlreichen Versuche an Tremolit, Grammatit und Strahlstein, welche Bonsdorff und Spätere angestellt haben, gaben immer das Resultat, dass diese Mineralien mehr Säure enthalten, als die Augite von denselben Basen.

Meine eigenen Versuche hatten den schönen Tremolit aus dem Val Tremola am St. Gotthardt zum Ausgangspunkt, und beweisen mit aller Schärfe, dass diese reinste durchsichtige Hornblende ein *reines Bisilicat ist, gleich dem weissen Augit*, mit dem einzigen aber wesentlichen Unterschiede, dass 1 At. Kalkbisilicat und 3 At. Talkbisilicat sich hier in isomorpher Mischung finden, während dies Verhältniss beim Augit = 1 : 1 ist.



Drei andere Tremolite, ein schwedischer, der von der Insel Maneetsok in Grönland, und der von Gouverneur St. Lawrence County im Staate New-York, haben dieses Resultat bekräftigt, gleich dem schönen durchsichtigen Strahlstein, welcher am Greiner im Zillerthal Tyrols in Talk eingewachsen vorkommt, und einem wohlkrystallisierten von Albit begleiteten von Arendal, in denen eine gewisse Menge Eisenoxydulbisilicat sich der Tremolitmischung hinzufügt.

So sind Augit und Hornblende nach Form und Zusammensetzung vollkommen isomorph.

Worin liegt aber der Grund, dass alle bisherigen Untersuchungen die wahre Mischung der Hornblende verkannt und ihren einfachen Zusammenhang mit dem Augit übersehen haben? Er liegt in der nicht zureichenden Schärfe der Trennung, insbesondere was Kieselsäure und Talkerde anbetrifft, von denen jene wohl nie rein war, und eine gewisse Menge Talkerde zurückhielt, wovon ich mich hier und in ähnlichen Fällen oftmals überzeugen habe. Ueberschreitet die Kieselsäure in einem Tremolit die Menge von  $58\frac{1}{3}$  p. C., so ist sie nicht rein, sondern enthält noch etwas von den Basen, besonders aber Talkerde.

Jetzt begreifen wir, wie Tremolit und Strahlstein durch Schmelzung die Form und Structur des Augits annehmen können, weil keine chemische Aenderung dabei erfolgt und es ist diese Erscheinung die Folge einer jener Molekularänderungen, auf denen auch bei heteromorphen Körpern der Uebergang einer Form in die andere beruhet während aber in solchem Falle die molekulare Bewegung bis zur völligen Vernichtung des früheren Krystallbaues mit seinen Symmetrieverhältnissen fortschreitet, bleibt derselbe in seinen Grundlagen hier unberührt; nur treten andere gleichberechtigte Richtungen als äussere Begrenzungs-elemente, so wie als Minima der Cohäsion im Innern hervor.

Ohne Zweifel ist auch der *Anthophyllit* eine isomorphe Mischung von 1 At. Eisenoxydulbisilicat und 3 At. Talkerdebisilicat; eine geringe Correction in seinen Analyse

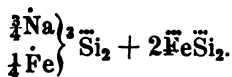
mit der von der Theorie geforderten Zu-  
in Einklang.

### B.

nun zur zweiten Abtheilung der Augit-  
glieder durch das Auftreten des *Eisenoxyds*,  
Fehlen der Thonerde characterisirt sind.  
Hier anzuführen, von welchen Akmit, Aegy-  
tonit die Structur des Augits besitzen,  
Erfvedsonit eine Hornblende im weiteren  
ist.

Wie Mitscherlich längst nachgewiesen,  
isomorph, dem er in Form, Structur und  
äußerst nahe steht. Seine chemische  
unrichtig aufgefasst worden. Die Ana-  
lyse von Berzelius und Lehmann stellten ihn  
als ein Gemisch von Eisenoxyd und Natron dar, und meine  
Analyse vor 12 Jahren, auf den Oxydationsgrad  
beruht, schienen, der Angabe von Kobell's  
Analyse der Akmit eine nachweisbare Menge *Eisen-*  
nur für Eisenoxyd mit Spuren von Oxy-

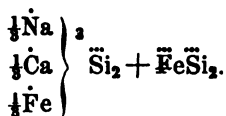
Durch Anwendung genauerer Methoden  
zu Stande, die Anwesenheit von etwa 5 p. C.  
Akmit nachzuweisen, und finde als Mittel  
zu dienen, dass der Sauerstoff der Monoxyde  
des Eisenoxyds und der Säure sich = 1 : 2 : 6  
Sauerstoff der Säure ist also das doppelte  
des Eisen; *der Akmit besteht daher aus Bisilicaten*,  
3 At. Natron- und Eisenoxydulbisilicat und  
2 At. Bisilicat. Er ist eine isomorphe Mischung  
des Eisenoxydulverbindungs und 3 At. der Natron-



ist ein Mineral aus der Gegend von Brevig  
welches Breithaupt noch neuerlich be-  
zeichnet. Seine äussere Form ist die eines schwarzen  
Körnchens, dessen Spaltbarkeit nach dem genannten Mineral-  
gesetz parallel der Hexaidfläche *a*, d. h. der

Abstumpfung der scharfen Kanten des Augitprismas, wogegen ich sie nach diesem und zwar nahe  $87^\circ$  ziemlich vollkommen finde. Eine schwarze Hornblende von gleichem Fundorte, die man auch wohl Aegyirin benannt hat, verdient keinen besonderen Namen, da sie den übrigen dunklen Hornblenden sehr nahe steht.

Im Aegyirin finden wird die Bestandtheile des Akmites daneben aber etwa 6 p. C. Kalk, und überhaupt mehr Eisenoxydul; allein meine Analysen ergeben, dass auch dies mit dem Augit isomorphe Mineral aus *Bisilicaten* besteht, und zwar, da der Sauerstoff der Monoxyde, des Eisenoxyds und der Säure = 1 : 1 : 4 ist, aus je 1 At. der Bisilicate beider Basen. Weil aber die Monoxyde selbst zu je 1 At. vorhanden sind, so muss der Aegyirin als eine isomorphe Mischung von gleichviel Atomen der Eisenoxydul-, Kalk- und Natronverbindung betrachtet werden,



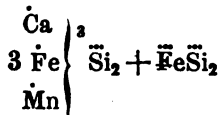
Plattner hatte Kieselsäure und Eisen richtig, die übrigen Bestandtheile aber nicht bestimmt. Plantamour dagegen scheint unreines Material benutzt zu haben.

Das dritte Glied ist der *Babingtonit*, jenes seltene aus Hornblende und Feldspath nur zu Arendal und zwar von Levy gefundene schwarze Mineral, dessen Krystalle nach den Messungen Jenes und den neueren sehr detaillirten von Dauber dem *eingliedrigen* (triklinischen) System angehören. Schon Haidinger wies auf ihre Aehnlichkeit mit dem Augit hin. Dauber zeigte ihre Uebereinstimmung mit dem Rhodonit (Pajsbergit) und wenn man daher den Babingtonitkrystallen eine passende Stellung giebt, so sind sie mit dem Augit gleichfalls isomorph. Ich habe dies gethan, indem ich die Hauptspaltungsflächen auch hier wie beim Rhodonit nehme, d. h. als Seitenflächen des eingliedrigen Hexaids. Dann werden die Winkel der Axenebenen, der Axen selbst, so wie deren relative Länge fast ganz so wie beim Rhodonit. Und das rhombische Augitprisma von

87° 6' findet sich beim Babingtonit als rhomboidisches Prisma von 88° wieder.

Der Structur nach steht der Babingtonit dem Hypersthen und Diallag nahe; von ihnen und dem Rhodonit unterscheidet er sich jedoch dadurch, dass die Spaltbarkeit nach der Hexaidfläche *b* (der Abstumpfung der stumpfen Kanten des Augitprismas) die vollkommenere ist.

Nur zwei Analysen des Babingtonits von Arppe und R. D. Thompson sind bekannt, beide sehr differirend, beide unrichtig, die des Ersteren jedoch nur in gewissem Grade. Das Mineral enthält nahe gleiche Mengen Eisenoxyd und Oxydul, viel Kalkerde, mehr Mangan als die übrigen Augite mit Ausnahme des Kiesel-manganerzes, aber kein Natron. Meine Analysen thun dar, dass der Sauerstoff der Monoxyde (Ca, Fe, Mn), des Eisenoxyds und der Säure sich = 3 : 1 : 8 verhalten. Also besteht auch der Babingtonit aus Bisilicaten, und zwar aus 3 At. Bisilicat der starken Basen, und 1 At. Bisilicat von Eisenoxyd.

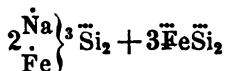


Natürlich ist er gleichfalls eine isomorphe Mischung von drei Verbindungen.

Das letzte Glied dieser Abtheilung, der *Arfvedsonit*, repräsentirt in ihr die Hornblendestructur. Es ist die sogenannte schwarze Hornblende, welche den Eudialyt von Kangerdluarsuk in Westgrönland begleitet, und welche Brooke unterschieden, und v. Kobell zuerst richtig untersucht hat. Nach den übereinstimmenden Messungen von Brooke, Breithaupt und v. Kobell ist der Winkel des Spaltungsprismas 123½°—124°, also mindestens ½° kleiner als der der eigentlichen Hornblende.

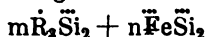
v. Kobell fand kein Mittel, die Gegenwart beider Oxyde des Eisens im Arfvedsonit zu constatiren; er nahm es als Oxydul an. Ich finde jedoch, dass nur etwa 8 p. C. Oxydul gegen 24 p. C. Oxyd vorhanden sind. Gleichwie im Akmit und Aegyirin ist Natron (10 p. C.) ein Hauptbestandtheil im Arfvedsonit; Kali, Kalk, Talkerde und Man-

gan sind nur in geringer Menge zugegen. Meine Versuche ergeben, dass der Sauerstoff der Monoxyde (Na, Fe etc.), des Eisenoxyds und der Säure sich = 2 : 3 : 10 verhalten. Da also der Sauerstoff der Kieselsäure doppelt so gross ist als der der Basen, so besteht auch der Arfvedsonit aus Bisilicaten, und zwar ist er eine Verbindung von 2 At. Bisilicat von Natron und Eisenoxydul und 3 At. Bisilicat von Eisenoxyd,



Weil die Atome des Natrons und des Eisenoxyduls, einschliesslich des Mangans und der Erden, sich = 1 : 1 verhalten, so muss man ihn als eine isomorphe Mischung gleicher Atome der Natron- und Eisenoxydulverbindung ansehen.

Nach dem Mitgetheilten werden die vier Glieder dieser Abtheilung durch die allgemeine Formel



ausgedrückt, worin m und n sehr einfache Zahlen, 1, 2 und 3 sind. Sie sind unter sich isomorph, und beweisen, dass beide Bisilicate ihr Verhältniss ändern können; sie sind aber zugleich isomorph mit den Gliedern der ersten Abtheilung, und dies beweist, dass überhaupt *das Bisilicat von Monoxyden isomorph ist mit dem Bisilicat des Eisenoxyds*. Indem ich dieses Resultat ausspreche, bemerke ich schon hier, dass die Glieder der dritten Abtheilung, d. h. die zahlreichen thonerdehaltigen Augite und Hornblenden hiermit in vollem Einklang stehen, und dass ihre Constitution ganz die nämliche ist.

Die Isomorphie stöchiometrisch ungleicher Verbindungen ist jetzt durch so zahlreiche Beispiele verbürgt, dass sie keinem Zweifel Raum giebt. Nicht zufällig ist es, dass ähnlich, stöchiometrisch aber ungleich constituirte Verbindungen gleiche Krystallform besitzen. Die ausgezeichnetsten Gruppen unter den Silicaten sind die Beweise: der *Feldspath*, der *Turmalin*, gewiss auch der *Glimmer*. Hier treten Singulo-, Bi- und Trisilicate als Glieder in Verbindungen ein, ohne deren Form zu alteriren.

Auch in der Augitgruppe macht sich die Isomorphie stöchiometrisch ungleicher Verbindungen, nur in einer anderen Richtung, geltend. Das Bisilicat des Eisenoxyduls oder eines anderen Monoxyds ist isomorph mit dem Bisilicat des Eisenoxyds, d. h. eines Sesquioxyds. Ich will mir nur eine Andeutung über den Grund dieser Erscheinung erlauben.

Mit Gerhardt könnte man annehmen, das Eisen befinde sich im Oxydul und im Oxyd in zwei Zuständen, in welchen sein Aequivalent ungleich sei, sich = 3 : 2 verhalte. Dann wird 1 At. Eisenoxyd das Gewicht von 3 At. Eisenoxydul haben, zu den Monoxyden gehören, und mithin unseren Fall auf eine Isomorphie von stöchiometrisch gleichen Verbindungen zurückführen.

Indessen möchte die Annahme, das Aequivalent eines Körpers sei eine veränderliche Grösse, bei dem dermaligen Zustand der Chemie sich nicht rechtfertigen lassen, und es ist unseren Erfahrungen bei weitem mehr entsprechend, die Isomorphie von Monoxyden und Sesquioxyden an sich und als Silicate in der Heteromorphie der Körper zu suchen.

Eine solche, eine Dimorphie, zeigen, wie G. Rose nachgewiesen, einige Metalle, Iridium und Palladium; die eine Form derselben, die sechsgliedrige, hat auch das Zink, obwohl die elektropositiven Metalle regulär krystallisiren. Gewisse Erscheinungen, wie die Variationen in der Zusammensetzung der regulär krystallisirten Verbindungen des Arseniks mit Kobalt und Nickel, des Speiskobalts, welche durch  $R_mAs_n$  ausgedrückt werden, führen auf die Vermuthung, dass die rhomboëdrischen Metalle gleichfalls der regulären Form fähig, die Speiskobalte nur isomorphe Mischungen seien.

Aehnlich ist das Verhalten der Metalloxyde. Wir wissen, dass eine Reihe krystallisirbarer Monoxyde regulär krystallisirt: Talkerde, Nickeloxyd, Kadmiumoxyd; dass Sesquioxyde rhomboëdrisch sind: Thonerde, Beryllerde, Eisenoxyd, Chromoxyd. Allein das Zinkoxyd gehört nach seiner Zusammensetzung den Monoxyden, nach seiner Krystallform den Sesquioxyden an, und zwar nicht blos ihrem System überhaupt, sondern es ist wirklich isomorph

mit ihnen, da die Hauptaxen bei gleichen Nebenaxen in dem Verhältniss 1 : 2 stehen. Auch hier muss also Dimorphie oder vielmehr Isodimorphie stattfinden. Ist aber Zinkoxyd isomorph mit Eisenoxyd, so müssen auch Eisenoxydul und andere Monoxyde mit jenem isomorph sein können, und es ist dann klar, dass die Bisilicate derselben gleichfalls isomorph sind.

### C.

Die dritte Abtheilung der Augitgruppe ist räumlich die grösste; denn sie umfasst die *thonerdehaltigen Augite und Hornblenden*, d. h. diejenigen Glieder, welche eine grosse Zahl älterer und jüngerer Gesteine bilden helfen. Von Syenit und Diorit bis zu den noch fliessenden Laven zieht sich die Reihe der Augitgesteine, in welcher die Substanzen von Augit oder Hornblende mit einem Gliede der Feldspathgruppe vereinigt ist, es sei dies Orthoklas oder Oligoklas; wie in den älteren; oder Labrador, wie in Dolerit, Basalt und Laven, oder Anorthit, wie in isländischen Laven oder den Meteorsteinen von Juvenas, Jonzac und Stannern.

Auch durch die vollkommene Ausbildung ihrer Krystalle, deren Farbe meist so intensiv ist, dass sie schwarz erscheint, sind die Glieder dieser Abtheilung ausgezeichnet.

Kaum giebt es von einem Mineral eine grössere Zahl von Analysen, ältere wie neuere, als von solchen Augiten und Hornblenden. Ich habe deren 28 von Augit und 3 von der Hornblende gesammelt. Wenn ich nun diesen 6 älteren Untersuchungen die Resultate von 19 neuen hinzufüge, so kann nur der Umstand mich dazu veranlassen, dass alle jene früheren Analysen zu unvollkommen sind, um einen Schluss auf die Constitution beider Mineralien zu erlauben. Ich habe nämlich im Laufe der Untersuchungen gefunden, dass fast alle thonerdehaltigen Augite und Hornblenden *beide Oxyde des Eisens* enthalten, dass ferner in den Hornblenden eine nicht zu übersehende Menge *Kali* und *Natron* vorkommt, was früher auch nur selten, von Bondorff gar nicht berücksichtigt worden ist, wogegen die Augite alkalifrei sind, wenigstens die, welche ich zu prüfen

und die, welche Kudernatsch zu sorgfältigen Versuchen benutzte.

*Augite* zeichnen sich durch die constante Menge der *Thonerde* (meist p. C.) vor den Hornblenden aus, deren — 16 p. C. beträgt. Die Quantität des gedacht, liegt zwischen 5 und 13 p. C., den aber zwischen 7 und 30 p. C. — an meiner Vorgänger beweisen, dass die 1 mehr *Kalkerde* (18 - 24 p. C.) als die 12 p. C.) enthalten.

unnöthig gehalten, eine grössere Zahl untersuchen, da es sich hier eigentlich um die Bestimmung der Eisenbestimmung handelt, und die Abhängigkeit der Constitution mit der Hornblende untersuchen lässt sich ergibt. Es sind dies: 1) die *Monti rossi* bei Nicolosi am Aetna; *Basalttuff* von Härtlingen am Westerwald, die begleitet, selbst mit ihr verwachsen schöne schwarze Augit von Schima im Gebirge, lose Krystalle aus Basalttuff; *Basalttuff* Krystalle, welche ich am Uferrande gesammelt hatte.

der Anlage zusammengestellten analytischen dieser Augite der Discussion unterzogen mich zu den *Hornblenden*, dem Auskern meiner Arbeit, aber auch dem Kern derselben.

durchweg dunkelgefärbte Abänderungen, geringerem Eisengehalt *grüne* (*Pargasit*, *Ca*-*st* farblose. Alle sind durchsichtig, die nur in dünnen Blättchen, und dann mit *Das* specifische Gewicht, auf dessen Bestimmung mögliche Sorgfalt verwendet habe, Eisengehalt, und geht überhaupt von dem 3,06 bis 3,29, so dass die Hornblenden die besprochenen Augite, welche 3,35 bis 3,4 eine sehr eisenreiche und talkerdearme *re* *vig*, der falsche Aegyryn, gab 3,4, ent-



hielt aber Titansäure, so dass sich eine Beimengung von Titaneisen vermuthen lässt.

Kleine Mengen von *Titansäure* habe ich in vielen Hornblenden, wie auch in Akmit gefunden, ohne dass es mir gelungen wäre, mit Bestimmtheit zu entscheiden, ob sie wesentlich oder in Form von Titaneisen beigemischt sei. Man begeht bei ihrer geringen Menge keinen erheblichen Fehler, wenn man sie bei der Berechnung ausser Acht lässt, da die zugehörige Quantität Eisen nicht bekannt ist. Auch rede ich hier nicht von den Mitteln, Thonerde und Talkerde möglichst gut zu trennen, welche von meinen Vorgängern nicht immer versucht sein dürften, und bemerke nur, dass der Alkaligehalt der Hornblenden zwischen  $1\frac{1}{2}$  und 6 p. C. liegt, und dass ebenso oft das Kali das Natron um etwas übersteigt, als das Umgekehrte der Fall ist.

*Fluor* ist nur in einigen Fällen bestimmt worden. Bei der Stellung, die es meiner Ansicht nach in solchen Silicaten nimmt, bleibt es ohne Einfluss auf die Berechnung.

Alle Hornblenden erleiden in mässiger Rothglühhitze einen Verlust an mechanisch eingeschlossenem Wasser, von  $\frac{1}{4}$  — 1 p. C. Ueber dem Gasgebläse schmelzen die eisenreichen oft zu feinblasigen durchscheinenden Massen, wobei die fluorhaltigen noch 1 — 2 p. C. verlieren, wie schon Bonsdorff gefunden hat. Solche geschmolzene Hornblenden bilden mit Chlorwasserstoffsäure eine vollkommene Gallerte.

Ich nenne nun die 15 Hornblenden dieser Abtheilung, welche Gegenstand meiner Untersuchungen gewesen sind, und zwar zuerst die hellen eisenarmen:

1) Eine gelbgraue, zum Theil fast farblose, durchscheinende von Edenville im Staate New-York; kleine Krystalle, deren Messung Dr. Dauber unternommen und mir mitgetheilt hat. Sie enthält 6 p. C. Thonerde und kaum 3 p. C. Eisen, welches ganz und gar als Oxyd vorhanden zu sein scheint.

2) Der *Pargasit*, von Pargas in Finnland, neben 7 — 8 p. C. Thonerde etwa 2 p. C. Eisen, wahrscheinlich als Oxydul und Oxyd, was auf die Berechnung kaum influirt.

Meine Resultate stimmen im Ganzen ziemlich gut mit denen Bonsorff's, welcher indessen  $2\frac{1}{2}$  p. C. Natron und  $1\frac{1}{3}$  p. C. Kali ausser Acht gelassen hat.

3) Eine Hornblende von Monroe im Staate New-York, in grossen blaugrauen Krystallen, welche 12 p. C. Thonerde und  $4\frac{1}{2}$  p. C. Eisenoxydul, neben sehr wenig Oxyd enthalten.

4) Der *Carinthin* von der Saualpe in Kärnthen, durch seinen Pleochroismus ausgezeichnet, indem er unter dem Dichroskop ein grünes und ein röthlich braunes Bild giebt. Etwa 13 p. C. Thonerde,  $1\frac{3}{4}$  Eisenoxyd,  $4\frac{2}{3}$  Eisenoxydul. Es ist dies Klaproth's „blättriger Augit von der Saualpe.“

Von schwarzen Hornblenden habe ich anzuführen:

1) Eine in derben blättrigen Massen aus dem Diorit von Konschekowskoi Kamen bei Bogoslowsk am Ural. Sie enthält 9 p. C. Thonerde, 5 Eisenoxyd, 12 Eisenoxydul,  $\frac{1}{4}$  p. C. Fluor und 1 p. C. Titansäure.

2) Die schwarze Hornblende von Pargas, welche schon Hisinger und Bonsorff untersuchten. Sie enthält 12 p. C. Thonerde, 5 Eisenoxyd, 10 Eisenoxydul, letzteres in grösserer Menge als die von Jenen untersuchte, die dafür reicher an Talkerde war.

3) Die schwarze Hornblende von Arendal, auf welcher der Babingtonit vorkommt.

4) Eine schwarze krystallisirte Hornblende von Filipstad in Wermland.

Beide enthalten 10 — 12 Thonerde, 4 — 7 Eisenoxyd, 12 — 14 Eisenoxydul.

5) Schwarze Hornblende von Brevig im südlichen Norwegen, Spaltungswinkel  $124^{\circ} 24'$ , dieselbe, welche auch als Aegyrin bezeichnet wird. Bei 6 p. C. Thonerde führt sie  $6\frac{2}{3}$  Eisenoxyd und 22 Eisenoxydul, aber nur  $3 - \frac{1}{4}$  Talkerde, und fast 6 p. C. beider Alkalien. Sie besitzt, wie schon bemerkt, ein sehr hohes specifisches Gewicht, gab aber auch 1 p. C. Titansäure.

6) Die Hornblende des Zirkonsyenits von Fredriksvärn in Norwegen, die einzige, welche bisher vollständiger untersucht wurde, insofern Scheerer kürzlich eine Analyse

bekannt gemacht hat, worin die Oxyde des Eisens, so wie die Alkalien aufgeführt sind. Ich habe zwei nach dem Vorkommen in etwas verschiedene Varietäten geprüft, etwa 8 p. C. Thonerde, 10 Eisenoxyd, 11 — 13 Eisenoxydul und  $5\frac{1}{4}$  p. C. Alkalien (Kali und Natron in fast gleicher Menge) gefunden.

7) Eine von gelbgrünem Glimmer begleitete rein schwarze Hornblende vom Vesuv, welche kein Fluor enthält, und daher beim Schmelzen nur  $\frac{1}{3}$  p. C. verliert.

8) Die Hornblende von Härtlingen, welche den Augit begleitet.

9) Die schönen Krystalle vom Wolfsberg bei Cernosis in Böhmen.

10) Eine Hornblende in basaltischer Wacke, aus der Adlergrube bei Honnef am Siebengebirge.

11) Die Hornblende aus dem Trachyt des Stenzelbergs im Siebengebirge.

Diese Varietäten enthalten 11 — 15 p. C. Thonerde, 6 — 10 Eisenoxyd, 8 — 11 Eisenoxydul, dabei bis zu  $1\frac{1}{2}$  p. C. Titansäure.

So habe ich Repräsentanten der verschiedensten geologischen Altersperioden zusammenzustellen gesucht.

Wenn der Analytiker das Material mit möglichster Sorgfalt ausgewählt hat, so verschwindet der störende Einfluss, den nichtwahrnehmbare Einmengungen auf die Resultate ausüben, bei Vergleichung einer grösseren Reihe von Analysen.

Die Berechnung der thonerdehaltigen Augite und Hornblenden ist unter einem dreifachen Gesichtspunkt möglich: 1) Thonerde und Eisenoxyd sind als Basen vorhanden; 2) sie sind elektro-negative Bestandtheile; oder 3) das Eisenoxyd gehört zu den Basen, die Thonerde aber zur Säure.

Ohne in das Detail einzugehen, beschränke ich mich auf das Ergebniss der Rechnung in diesen drei Fällen.

Fasst man Thonerde und Eisenoxyd gemeinschaftlich als Basen auf, so zeigt sich keine Harmonie in den Sauerstoffproportionen der Monoxyde, der Sesquioxyde und der Kieselsäure, nicht einmal immer ein einfaches Ver-

variirt der Sauerstoff der Monoxyde, der beiden Sesquioxyde = 1 setzt, von ferner der Kieselsäure in diesem; und das Verhältniss des Sauerstoffs zu dem der Säure geht von 1 : 1 bis , welcher diesen Gesichtspunkt als massenconstitution der Augite und Hornblenden in ihnen theils Singulosilicate, theils Singulo- und Bisilicaten in sehr schwanken anzunehmen hätte, während alle der Gruppe reine Bisilicate sind. Ich schliesse für gerechtfertigt, dass in Thonerde und Eisenoxyd nicht als sind.

elektronegativer? Gilt das, was Bunsen angenommen, auch für das Eisenoxyd demnach zur Säure, so ergibt sich, wenn der Monoxyde = 1 gesetzt, derjenige theile alle Zwischenstufen von 2 bis 2,8 man bald bloß Bisilicate, bald Verbindungen in den verschiedensten Verhältnissen hätte, so dass auch dieses Princip jeder eine Uebereinstimmung der Glieder mit den früheren herbeiführt.

Ich, dass bei aller Verschiedenheit im Augit und Hornblenden an Thonerde und Sauerstoff der Monoxyde und des Sauerstoffs von Thonerde und Eisenoxyd immer nahe = 1 : 1 verhält und dass die Analysen die Proportion 100 : 199 statt

ich die Behauptung auf: *in den thonerde- und Hornblenden ist das Eisenoxyd als Basis, Kieselsäure vorhanden.* Es sind *Bisilicate*, gleichbedeutend der Gruppe, nur in isomorphen Verbindungen.

Erst auf den ersten Blick befremdend Thonerde und Eisenoxyd hier den elektrochemischen Charakter besitzen: es

liegt bei solchen amphoterer Substanzen in ihrer analogen Zusammensetzung und Isomorphie kein Beweis, dass sie in einer gemeinsamen Verbindung nothwendig immer den selben Charakter haben müssten.

Nur eine Hornblende, der Carinthin, will sich, trotz der Uebereinstimmung der Analysen und der anscheinenden Reinheit und Frische des Materials, diesem Gesetze nicht recht fügen. Sie enthält zu viel Thonerde, und nur wenn man  $\frac{2}{3}$  zu den Basen,  $\frac{2}{3}$  zur Säure legt, wird die Bisilicatmischung genau erreicht.

Die Augite und die Hornblenden dieser Abtheilung sind verschiedenartige isomorphe Mischungen derselben Grundverbindungen, denn die Menge des Aluminats ist bei den ersteren stets geringer, und dann tritt die Kalkverbindung beim Augit in grösserer Menge auf. Es ist nicht uninteressant, zu sehen, dass die thonerdehaltige Augite sehr oft 1 At. Kalk gegen 1 At. Talkerde enthalten, gleich dem Diopsid, und dass die thonerdehaltige Hornblenden beide Basen im Verhältniss 5 : 6 bis 2 : 3 führen.

Man vergleiche nur die dicht neben einander liegenden Krystalle des Augits und der Hornblende von Härtingen, und man wird den Unterschied der einzelnen Bestandtheile leicht erkennen.

Es ist hier das Atomverhältniss:

	Fe : Ca : Mg	Fe : R	Al : Si
im Augit =	1 : 3 : 3	1 : 21	1 : 6
in der Hornblende =	3 : 5 : 8	1 : 15	1 : 4

#### D.

Die vierte und letzte Abtheilung der Augitgruppe enthält, so viel bekannt ist, nur ein Glied, den *Spodumen*. Er ist von Dana und von mir seine Isomorphie mit dem Augit nachgewiesen worden, dessen Structur er vollkommen besitzt, und zugleich haben meine in den Jahren 1852 und 53 publicirten Analysen gezeigt, dass er eine Verbindung mit *Bisilicaten*, von 1 At. Lithion- und Natronbisilicat und 4 At. Thonerdebisilicat ist, in welcher die Thonerde ihren basischen Charakter an sich trägt.

wiesen zu haben, dass Augit und Horn-  
en Glieder einer grossen Gruppe sind,  
tgruppe heissen könnte.

### LXXIII.

## ische schwefelhaltige Säure.

Von

**J. T. Hobson.**

*Ann. of the Chem. Soc. X, No. 39, p. 243)*

angedeutete Produkt von der Einwirkung  
ure auf Zinkmethyl (s. dies. Journ. LXXI,  
näher untersucht und es nicht, wie  
Aethyltrithionsäure (s. dies. Journ. LXXI,  
mengesetzt gefunden. Vielmehr ist die  
lithionsäure.

geren Mengen darzustellen, wurde Zink-  
nkland's Verfahren gewonnen) in äthe-  
einem Strom trocknen schwefligsauren  
und Schwefelsäure bereitet) behandelt,  
tzt war. Trotz der Abkühlung des Ge-  
Mischung zu sieden, und bald schied  
krystallinische Substanz aus. Nach Ab-  
thers wurde die Masse kurze Zeit im  
d erschien dann amorph, unlöslich in  
ol, sehr leicht löslich in Wasser. Deut-  
anten aus der wässerigen Lösung nicht  
und der Verf. analysirte daher die Sub-  
da Kohlensäure kein Zinkoxyd ausfällte.  
analyse führte zu der Formel  $\dot{\text{Zn}}\text{C}_2\text{H}_3\text{S}_2\text{O}_3$ ,

7,79	10,65	—	—	—	—
,36	2,78	—	—	—	—
—	—	29,05	28,89	—	—
—	—	—	—	28,36	28,74

Die Entstehung dieser Verbindung erklärt sich so  
 $ZnC_2H_3$  und  $2\ddot{S} = \dot{Zn}S_2 \left\{ \begin{matrix} C_2H_3 \\ O_3 \end{matrix} \right.$  der Verf. nimmt an, das  
 in je 2 At. schwefliger Säure 1 At. Sauerstoff durch 1 At.  
 Methyl ersetzt sei.

Das Zinksalz ist farblos und geruchlos, schmeckt un-  
 angenehm und etwas bitterlich, wird bei 100° C. noch  
 nicht, aber wenige Grade darüber zersetzt, indem sich  
 sehr widerwärtig riechende Dämpfe entwickeln. Allmählich  
 krystallisirt das Salz aus sehr concentrirter Lösung, aber  
 nicht schön.

Das *Barytsalz* erhält man leicht durch Zerlegung des  
 vorigen Salzes mit Barytwasser und Entfernung des über-  
 schüssigen Baryts mit Kohlensäuregas. Dasselbe ist farblos  
 und geruchlos, unlöslich in Alkohol und Aether, leicht  
 löslich in Wasser und reagirt neutral. Bei freiwilliger  
 Verdunsten der wässerigen Lösung scheidet es sich in  
 Krystallen des regulären Systems aus, durch Alkohol ge-  
 fällt als körniges Pulver. Es zersetzt sich noch nicht bei  
 170° C. und besteht bei 100° C. aus  $\dot{Ba}S_2C_2H_3O_3$ , in 100 Th.

										Berechn.
C	7,91	7,74	7,94	—	—	—	—	—	—	8,13
H	2,23	2,19	2,19	—	—	—	—	—	—	2,03
Ba	—	—	—	46,14	46,32	46,18	46,59	—	—	46,48
S	—	—	—	—	—	—	—	21,85	21,58	21,56
O	—	—	—	—	—	—	—	—	—	21,68

Die *Methyldithionsäure*, aus dem Barytsalz mittelst Schwefel-  
 säure gewonnen, ist eine schwach saure Flüssigkeit, die  
 langsam kohlen-saures Siberoxyd löst, sich aber selbst ver-  
 dünnt unter Ausscheidung von Schwefel bald zersetzt.

Das *Magnesiumsalz* lässt sich durch Zerlegung sowohl  
 des Barytsalzes mit schwefelsaurer Magnesia, als auch  
 des Zinksalzes mit Aetzmagnesia darstellen. Es ist farblos,  
 geruchlos und unlöslich in Alkohol und Aether, leicht  
 löslich in Wasser und daraus in kleinen Krystallen zu er-  
 halten. Diese halten bei 100° C. noch 1 At. Wasser zu-  
 rück und bestehen aus  $\dot{Mg}S_2C_2H_3O_3 + \dot{H}$ , in 100 Th.:

1.

11,64	—	—	—
4,00	—	—	—
—	12,03	11,98	—
—	—	—	31,47
—	—	—	—

aus dem Zinksalz mittelst Kalkwasser  
t im luftleeren Raum zu einer unkry-  
ein, die geruchlos, unlöslich in Aether  
löslich in Wasser von bitterem Ge-  
Zusammensetzung  $\text{CaS}_2\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_3$  ist.

durch Absättigung der freien Säure  
ehr schnell am Licht und durch Erwär-

salz ist ebenfalls unbeständig. Es ist  
lgrüne Lösung, die bei  $100^\circ$  braungelb  
erdünnte Lösung scheidet selbst bei ge-  
ratur allmählich Schwefel ab.

ulsalz ist in Lösung grasgrün und trock-  
einer schmutzig ledergelben amorphen  
ilweis Zersetzungsprodukt ist.

onsaure Aether konnte nicht dargestellt  
illation des Barytsalzes mit ätherschwe-  
enigstens hatte der dabei resultirende  
re Zusammensetzung.

## LXXIV.

### andtheile der Rhabarberwurzel.

färbten Bodensatz, der sich bekanntlich  
gere Zeit aufbewahrten Rhabarbertinctur  
rren de la Rue und Hugo Müller  
*the Chem. Soc. Vol. X, Jan. 1858, p. 298*)  
Sie verfahren wesentlich nach der von  
und Döpping vorgezeichneten Me-  
uch dieselben Harze, wie jene, gemengt  
are, mittelten aber dabei ein Verfahren



aus, letztere Säure leicht rein zu erhalten und fanden nebenbei noch einen bisher übersehenen Stoff.

Bei Erschöpfung des Bodensatzes mit heissem Weingeist von 86 p. C., blieb Aporetin, gemengt mit wenig Phäoretin, zurück. Die alkoholische Lösung setzte erkalte Chrysophansäure ab, und aus der Mutterlauge von dieser wurde durch Aether Phäoretin niedergeschlagen während das Filtrat davon Erythretin lieferte.

Das Aporetin macht den Hauptbestandtheil des Bodensatzes aus, und die Chrysophansäure betrug ungefähr 4 p. C., eine Menge, die es wohl lohnt, diese Säure aus jenem Bodensatz zu gewinnen, da die sonstige Methode ihrer Darstellung sehr unvollkommen ist, und die Verfahrensart überdies ein zweckmässiges Verfahren ihrer Reinigung angeben.

Wenn man nämlich den fraglichen Bodensatz mit heissem Benzin in einem Mohr'schen Extractionsapparat behandelt, so zieht dieses hauptsächlich die Chrysophansäure aus und beim Erkalten scheidet sie sich nach Abdestillation des grössten Theils vom Benzin aus. Wird sie nach dem Abpressen zwischen Löschpapier nochmals in heissem Benzin gelöst, so bleibt ein röthlichgelber flockiger Körper zurück, von dem sich auch aus dem Filtrat noch etwas ausscheidet (Emodin), und die später auskrystallisirende Chrysophansäure reinigt man am besten durch Umkrystallisiren aus Eisessig, Fuselöl oder auch aus Alkohol.

Aus Benzol scheidet sich die Chrysophansäure rein in sechsseitigen monoklinischen Prismen, aus Alkohol, Fuselöl und Eisessig in moosähnlichen Zusammenhäufungen von Blättern aus; ihre Farbe ist blassgelb bis orange. Sie löst sich in 224 Th. kochenden Weingeists von 86 p. C. und 1125 Th. Weingeist von 30° C. Rein schmilzt sie bei 162° C. ohne Zersetzung und erstarrt krystallinisch.

Die sauren Eigenschaften der Chrysophansäure sind so schwach, dass dieselbe nicht Kohlensäure austreibt und beim Verdunsten in Ammoniak das letztere verliert. Darum nennen sie die Verf. lieber Chrysophan.

Wird Chrysophan mit Traubenzucker und überschüssigem Alkali in unverschlossenem Gefäss digerirt, so geht die Purpurfarbe der Lösung allmählich in eine bräunlich gelbe über und der flockige Niederschlag verschwindet, beides erscheint aber wieder, wenn nachher die Luft hinzutritt.

Schmelzendes Kalihydrat zersetzt Chrysophan, indem zuerst eine blaue Färbung entsteht, und dann ein Geruch ähnlich wie Caprylalkohol bemerkbar ist.

Die Analyse gab als procentige Zusammensetzung, wie Schlossberger und Döpping und Rochleder und Heldt gefunden hatten,

C 68,76  
H 4,25

Die Einwirkungen anderer Stoffe, wie Chlor, Salpetersäure etc. lieferten keine studirbaren Zersetzungsprodukte.

Die Eigenschaften des Chrysophans zeigen auffallende Aehnlichkeit mit denen der Pipitzahöinsäure (s. dies. Journ. LXVI, 375), aber die Zusammensetzung beider ist sehr verschieden.

Mit dem Namen *Emodin* bezeichnen die Verf. den Stoff, welcher bei der Reinigung des Chrysophans mittelst Benzol zum grössten Theil ungelöst bleibt. Die völlige Trennung desselben vom Chrysophan ist schwierig und geschieht am besten durch Lösen des aus heissem Benzol beim langsamen Erkalten ausgeschiedenen Stoffs in heissem Eisessig. Die abkühlende Lösung setzt grosse Krystalle ab, welche am schicklichsten aus siedendem Alkohol umkrystallisirt werden. Man erhält dann glänzende, oft zwei Zoll lange monoklinische Prismen von tief orange bis rother Farbe, ähnlich dem Isatin und äusserst brüchig. Emodin schmilzt erst bei 250° C. und verflüchtigt sich dabei ein wenig in gelben Dämpfen. In seinen chemischen Eigenschaften gleicht es ganz dem Chrysophan, nur verhält es sich anders gegen gewisse Lösungsmittel; denn er löst sich viel leichter in Alkohol, Eisessig und Fuselöl, dagegen weniger als Emodin in Benzin. Das Verhalten gegen Alkalien ist ganz wie das des Chrysophans.

Die Zusammensetzung des Emodins ist in 100 Th.:

			Berechnet.
C	66,69	66,57	66,85
H	4,07	4,13	4,18

und es lässt sich daraus die empirische Formel  $C_{40}H_{15}O_7$  berechnen, indessen bleibt es unentschieden, ob diese auch das wirkliche Atomgewicht repräsentirt.

Durch Behandlung des rohen Aporetins mit concentrirter Salpetersäure, zuletzt in der Wärme, erhielten die Verf. einen gelben Bodensatz, von dem sich noch mehr bei Verdünnung der rothbraunen Flüssigkeit mit Wasser bildete. Diese Substanz ist ein Nitroprodukt des Aporetins, welches mit Chrysaminsäure identisch zu sein scheint. In kaltem Wasser nur sehr unbedeutend, in kochendem Wasser und Alkohol mit rother Farbe löslich, setzt sich die Verbindung beim Erkalten als gelbes Pulver wieder ab. Verdünnte fixe Alkalien lösen sie mit rother Farbe concentrirt mit brauner und unter Ausscheidung brauner Flocken; eben so wirkt heisse Lösung von kohlen-saurer Kali zersetzend, während verdünnte ein krystallinisches Pulver erzeugt, welches in heissem Wasser mit violetter Farbe sich löst.

Concentrirtes Ammoniak bewirkt eine violette Lösung und trocken ist die Verbindung bronzeglänzend, mit Wasser giebt sie eine violette Lösung, nicht fällbar durch Säuren, sondern damit roth sich färbend. Sehr verdünntes Ammoniak löst die Säure violett, und andere Säuren fällen daraus die ursprüngliche gelbe Nitrosäure.

Schwefelammonium verwandelt die violette Farbe der ammoniakalischen Lösung in eine indigblaue und Säuren fällen daraus einen purpurfarbigen Niederschlag, der getrocknet wie Indigo aussieht. Dieselbe Verbindung erhält man, wenn die alkoholische Lösung der Nitroverbindung mit ein wenig Salzsäure und Zink versetzt wird.

Ob eine Identität dieser Nitrosäure mit Chrysaminsäure wirklich anzunehmen sei, werden die Verf. durch weitere Versuche entscheiden.

## LXXV.

## die Milchsäuregährung.

Von

L. Pasteur.

*Ann. Chem. Phys.* 1857. t. XLV. (No. 22.) p. 913.)

Es ist, dass sich der Zucker in Milchsäure  
man zu Zuckerwasser Kreide setzt,  
sauerkeit immer neutral erhält, und eine  
Substanz, wie Casein, Leim, thierische  
eine Erklärung der hierbei stattfindenden  
aber sehr schwierig, man kennt die Art  
organisirten stickstoffhaltigen Körpers  
sein Gewicht verändert sich nicht merk-  
lich in Fäulniss über, aber dessen unge-  
achtet beständigen Veränderung begriffen,  
ist es zu sagen, worin dieselbe besteht.

In den Untersuchungen konnten bis jetzt nicht  
in Organismen bei der Milchsäuregährung  
damit sich beschäftigenden Beobachter  
ermittelt, wo sie vorkamen, sie zufällig und  
seltenerlich waren.

Man scheint daher den Ansichten Liebig's  
zuzustimmen. Das Ferment ist nach Liebig  
eine sehr veränderliche Substanz, welche sich  
bei der Gährung erregt in Folge der Verände-  
rung selbst erleidet, indem sie die Molecular-  
gewichtsfähigen Substanz durch Mittheilung  
zerlegt. Dies ist, nach Liebig, die  
Ursache der Gährungen und die Veranlassung zu  
denjenigen Krankheiten. Diese Meinung er-  
scheint zu Stützen. Man kann in dieser Hinsicht  
auf die Abhandlung von Fremy und Boutron über  
die Gährung, das was Gerhardt in seinen  
Abhandlungen über die Gährung und die Fermente  
die neuere Abhandlung von Berthelot  
(*Ann. Chem. Phys.* XL, 321) über die alkoholische Gährung.

Alle diese Arbeiten verwerfen einstimmig die Annahme irgend eines Einflusses der Organisation und des Lebens als Ursache der Gährungserscheinungen. Ich bin durch meine Untersuchungen zu einer gänzlich verschiedenen Ansicht gelangt.

In dem ersten Theile dieser Arbeit werde ich darzutun versuchen, dass ebenso wie ein alkoholisches Ferment, die Bierhefe, existirt, welche man überall findet, wo sich Zucker in Alkohol und in Kohlensäure spaltet, auch ein besonderes Ferment, eine *Milchsäure-Hefe* giebt, welche sich überall findet, wo Zucker in Milchsäure übergeht und dass, wenn stickstoffhaltige organisirte Substanzen Zucker in Milchsäure umwandeln kann, dies darauf beruht, dass sie für die Entwicklung dieses Ferments ein geeignetes Nahrungsmittel ist.

Es giebt Fälle, wo man bei gewöhnlichen Milchsäuregärungen über dem aus Kreide und der stickstoffhaltigen Substanz gebildeten Bodensatz eine Quantität eines grauen Körpers beobachtet, der öfters auf der Oberfläche des Bodensatzes eine Schicht bildet. Unter dem Mikroskope lässt sich diese Substanz nicht zu unterscheiden vom Casein u. s. w., so dass sie dem Anschein nach keine besondere Substanz ist, noch sich während der Gährung gebildet zu haben scheint. Aber nichts destoweniger spielt sie dabei die Hauptrolle. Ich werde zunächst die Mittel angeben sie zu isoliren und sie im reinen Zustande darzustellen.

Ich ziehe den löslichen Theil aus Bierhefe aus, indem ich sie einige Zeit mit dem 15—20fachen Gewicht Wasser kochend und die Lösung sorgfältig abfiltrire. Man löst nun ungefähr 50 Grm. Zucker in einem Liter dieser Flüssigkeit auf, fügt Kreide und eine Spur der so eben erwähnten grauen Substanz hinzu, die von einer gewöhnlichen und gut vor sich gegangenen Milchsäuregährung herrührt. Des andern Tages ist eine lebhafte und regelmässige Gährung eingetreten. Die anfänglich klare Flüssigkeit trübt sich, die Kreide verschwindet nach und nach und gleichzeitig bildet sich ein Niederschlag, der sich fortwährend vermehrt, in der Masse, als sich die Kreide auflöst. Ausserdem beobachtet man alle Eigenschaften und bekannten Umstände d

Milchsäuregährung. Man kann in diesem Versuche den wässerigen Auszug der Hefe auch ersetzen durch einen Absud irgend einer plastischen, stickstoffhaltigen Substanz, gleichviel ob sie frisch oder schon verändert ist. Betrachten wir nun die Eigenschaften dieser Substanz, welche während der sogenannten Milchsäuregährung hervorgebracht wird. Ihr Ansehen erinnert an das der Bierhefe, wenn man sie in Masse und im abgetropften oder gepressten Zustande betrachtet. Unter dem Mikroskop besteht sie aus kleinen Kugeln oder kleinen, sehr kurzen Gliedern, die entweder einzeln oder zu unregelmässigen Flocken vereinigt sind. Diese Kügelchen, die viel kleiner als die der Bierhefe sind, zeigen eine Molecularbewegung.

Nach dem Waschen mit viel Wasser durch Decantation und Zertheilen in reinem Zuckerwasser, säuert sie dasselbe augenblicklich, aber nur langsam fortschreitend, weil die saure Beschaffenheit ihre Einwirkung auf den Zucker hindert. Lässt man Kreide mitwirken, welche die Neutralität der Flüssigkeit erhält, so wird die Umbildung des Zuckers sehr beschleunigt, und selbst wenn man sehr wenig dieser Substanz anwendet, ist eine Gasentwicklung in weniger als einer Stunde zu bemerken und die Flüssigkeit enthält milchsauren und buttersauren Kalk. Mit sehr wenig dieser Hefe kann man viel Zucker umwandeln. Diese Gährungen muss man bei abgehaltener Luft einleiten, weil sie ausserdem durch Vegetationen oder parasitische Infusorien gehindert werden.

Die Milchsäuregährung geht daher ebenso wie die gewöhnliche alkoholische Gährung mit der Bildung einer stickstoffhaltigen Substanz Hand in Hand, welche das Ansehen eines organisirten Körpers hat und wahrscheinlich der Bierhefe sehr nahe steht. Die Schwierigkeiten des Gegenstandes sind aber nur zur Hälfte gelöst, er ist von ausserordentlich complicirter Natur. Die Milchsäure ist wohl das Hauptprodukt der Gährung, welche davon den Namen trägt, sie ist aber nicht das einzige. Sie wird immer begleitet von Buttersäure, Alkohol, Mannit, schleimiger Substanz. Die Menge dieser Körper unterliegt den auffallendsten Schwankungen. Besonders bei dem Mannit

scheinen besondere Verhältnisse stattzuhaben. Die Menge dieses Körpers ist höchst veränderlich und Berthelot (s. dies. Journ. a. a. O.) hat nachgewiesen, dass bei Anwendung von Mannit statt des Zuckers in der Milchsäuregährung die Verhältnisse wesentlich dieselben bleiben, der Mannit gährt und giebt dabei Alkohol, Milchsäure und Buttersäure. Es ist schwer zu begreifen, wie sich Mannit bei der Milchsäuregährung bilden kann, da sich derselbe in dem Maasse als er entsteht, wieder zersetzen müsste.

Betrachten wir nun die chemischen Eigenschaften der neuen Hefe genauer. Ich habe weiter oben gesagt, dass sie mit sehr viel Wasser gewaschen und in reines Zuckerwasser gebracht, die Flüssigkeit fortschreitend säuert. Die Umwandlung des Zuckers geht in diesem Falle in dem Maasse langsamer vor sich, als der Säuregehalt der Flüssigkeit zunimmt. Wenn man nun die Flüssigkeit analysirt, nachdem man die Säure durch Kreide gesättigt und den überschüssigen Zucker durch Bierhefe zerstört hat, so findet man in der verdampften Flüssigkeit veränderliche Mengen von Mannit und der schleimigen Substanz. Die gewaschene Milchsäure-Hefe vermag also den Zucker in verschiedene Produkte umzuwandeln, unter welchen immer Mannit ist, aber nur unter der Bedingung, dass die Flüssigkeit rasch sauer werden kann; denn, wenn man den Versuch auf dieselbe Weise wiederholt, aber, um die Flüssigkeit neutral zu halten, etwas Kreide zusetzt, so bildet sich weder Gummi noch Mannit, oder richtiger, sie können nicht bestehen, weil die Bedingungen für ihre eigene Umbildung vorhanden sind.

Ich erwähnte vorhin, dass nach Berthelot bei Ersetzung des Zuckers durch Mannit in der Milchsäuregährung letzterer gährt. Nun kann man sich leicht überzeugen, dass in den zahlreichen Fällen der Gährung des Mannits die Milchsäure-Hefe entsteht und die Erscheinung hervorbringt. Wenn man zu einer Lösung von reinem Mannit gepulverte Kreide und frische und gewaschene Milchsäure-Hefe setzt, so beginnt schon nach Verlauf einer Stunde eine Gasentwicklung und die chemische Umwandlung des Mannits. Es bildet sich Kohlensäure und Wasser-

stoff und die Flüssigkeit enthält Alkohol, Milchsäure, Buttersäure, alle Produkte der Gährung des Mannits.

Was die Buttersäure betrifft, so zeigt der Versuch, dass die Milchsäure-Hefe direct auf den milchsauren Kalk wirkt und kohlen-sauren und buttersauren Kalk bildet, aber die Wirkung erstreckt sich zunächst auf den Zucker, und so lange sich solcher in der Flüssigkeit befindet, wird er vorzugsweise vor der Milchsäure durch die Hefe in Gährung gesetzt.

---

## LXXVI.

### Ueber die alkoholische Gährung.

Von

L. Pasteur.

(*Compt. rend. 1857. t. XLV, (No. 25) p. 1302.*)

Bei der alkoholischen Gährung sind bekanntlich zwei Fälle zu unterscheiden. Die Bierhefe wirkt entweder auf reines Zuckerwasser oder in Gegenwart eiweissartiger Körper. Im ersteren Falle erschöpft sich die Hefe und wird unfähig, ferner Gährung zu erregen; im zweiten Falle bleibt sie wirksam und man kann nach der Gährung mehr davon sammeln, als man angewendet hatte. Sie regenerirt sich oder besser sie zerstört sich ebenso wie im ersten Falle, da sich aber eine neue Menge derselben bildet, so wird das Gewicht der verschwundenen Hefe durch die Vergrösserung des Gewichts der regenerirten verdeckt. Das Gewicht der verschwundenen Hefe wird von verschiedenen Autoren auf ungefähr  $1\frac{1}{2}$  Theile trockne Hefe gegen 100 Th. Zucker gesetzt.

Die Zersetzung der Hefe in dem Falle, wo sich das Ferment in Beruhung mit reinem Zuckerwasser erschöpft, ist eine der wichtigsten Thatsachen für Liebig's Theorie. Wenn die Gährung, sagt Liebig, eine Folge der Entwicklung und Vermehrung der Kügelchen wäre,



so würde sie keine Gährung in reinem Zuckerwasser erregen, in welchem die wesentlichen Bedingungen zur Entwicklung der Lebensthätigkeit fehlen; dieses Wasser erhält nicht die zur Bildung des stickstoffhaltigen Theils der Kügelchen nöthige stickstoffhaltige Substanz.

Man kann nicht verkennen, dass, wenn gut gewaschene Hefe in Beruhung mit reinem Zuckerwasser sich nur verändert und nicht zerstört wird, es unmöglich ist anzunehmen, dass die alkoholische Gährung ein mit der Entwicklung der Kügelchen zusammenhängender Vorgang sei.

Der Versuch zeigt uns, dass die Thatsachen, auf welche sich Liebig stützt, nicht so richtig sind, als er annimmt, und dass sich bei der Gährung mit reinem Zuckerwasser eine Summe von Leben und Organisation zeigt, gleich der im gewöhnlichen Falle.

Ich nahm zwei gleiche Quantitäten frischer, mit sehr wenig Wasser gewaschener Hefe. Die eine Portion brachte ich in Gährung mit reinem Zuckerwasser, aus der anderen entfernte ich durch Kochen mit viel Wasser alle löslichen Theile und durch Filtriren die Zellen und setzte der klaren Lösung eben so viel Zucker, wie bei der ersten Gährung zu, sowie eine Spur frischer Hefe, die durch ihr Gewicht keinen Zweifel auf die Resultate des Versuches werfen kann. Die eingestreuten Kügelchen zeigen Knospentadung, die Flüssigkeit trübt sich, es entsteht nach und nach ein Bodensatz von Hefe und zu gleicher Zeit spaltet sich der Zucker, was schon nach einigen Stunden zu bemerken ist. Diese Resultate waren leicht vorherzusehen, wichtig ist aber folgendes:

Indem man durch diesen Kunstgriff den löslichen Theil der zweiten Portion der Hefe zur Organisation in Kügelchen veranlasst, wird ein beträchtliches Gewicht des Zuckers gespalten. So brachten z. B. bei einem Versuch 5 Grm. Hefe in 6 Tagen 12,9 Grm. Zucker in Gährung und waren dann erschöpft. Der lösliche Theil einer gleichen Menge derselben Hefe brachte 10,0 Grm. Zucker in 9 Tagen zur Gährung, und die durch die Keimung entwickelte Hefe war gleichfalls erschöpft.

Wenn man folglich eine Organisation des stickstoffhaltigen Theils der Bierhefe zu Kügelchen hervorruft, so spaltet die Hefe eine Quantität Zucker, welche sich dem Totalgewicht des Zuckers nähert, das durch dieselbe Menge rohe, nicht von ihrem löslichen Theil befreite Hefe gespalten wird. Die Ursache der Differenz zwischen beiden Gewichten des vergohrenen Zuckers ist leicht einzusehen.

Die Entwicklung von Zellen geht nur schwierig in Wasser bei sehr zertheilter Hefe vor sich, und andererseits ist durch Kochen mit Wasser nur schwer alles Lösliche aus der Hefe auszuziehen, da dieses im Innern der Kügelchen eingeschlossen ist.

An diese Resultate schliesst sich direct die Erklärung von Erscheinungen an, die man immer als ausserordentliche bei der Gährung betrachtet hat. Thenard hat vor langer Zeit beobachtet, dass die Hefe bei 100° getrocknet oder bis zum Kochen erwärmt werden kann, ohne merklich an ihrer Kraft zu verlieren. Sie erregt dann die Gährung nur langsamer als dieselbe Hefe im frischen Zustande und bewirkt eine längere Dauer der Gährung. Diese auffallenden Thatsachen sind von den Anhängern der Theorien Liebig's und Berzelius' benützt worden, denn sie widersprechen dem Einfluss der Organisation bei der Gährung. Bei 100° musste alles Leben in der Bierhefe zerstört werden, sie wirkt aber dennoch, nachdem sie dieser erhöheten Temperatur ausgesetzt war.

Die Erklärung dieser Erscheinungen scheint mir sehr natürlich. Ich habe nachgewiesen, dass bei der Bierhefe es nicht die Kügelchen sind, welche die Hauptrolle spielen, sondern das Entstehen der Kügelchen aus ihrem löslichen Theile; denn ich habe gezeigt, dass man die gebildeten Kügelchen zerstören kann, und die Totalwirkung auf den Zucker nahezu dieselbe bleibt. Nun ist es gewiss gleichgültig, ob man sie entfernt durch eine Filtration unter Abscheidung ihres löslichen Theils oder ob man sie durch eine Temperatur von 100° tödtet und sie dabei mit ihrem löslichen Theil gemischt lässt. Dieser letztere Fall findet statt, wenn man bei 100° getrocknete Hefe anwendet oder bei einer mit Wasser gekochten Hefe, wenn man

von derselben nicht durch Filtration den löslichen Theil entfernt hat. Denn wenn Hefe mit Wasser gekocht und filtrirt wurde, so verhalten sich die auf dem Filter gesammelten Kügelchen fast vollkommen unwirksam, weil sie von ihrem löslichen Theil getrennt sind.

Man wird aber fragen, wie ist die Gährung des Zuckers möglich, wenn man bei 100° getrocknete Hefe anwendet, wenn sie nur abhängt von der Organisation des löslichen Theils der Kügelchen, die bei einer Temperatur von 10° ganz aufgehoben wird. Die Gährung tritt in solchen Fälle ein, ganz wie in einer natürlichen Zuckerlösung Traubensaft, Zuckerrohrsafte etc., d. h. ohne äussere Veranlassung, und es wird hierdurch die von mir besonders erwähnte Verzögerung erklärt, welche stattfindet, wenn man bei 100° getrocknete Hefe anwendet, so wie die lange Dauer der Wirkung der Hefe unter solchen Umständen. Man sieht, dass in allen Fällen, selbst in denen, welche am meisten geeignet scheinen, die Annahme eines Einflusses der Organisation bei der Gährung zu widerlegen, die chemische Wirkung, welche sie charakterisirt, immer von einer langsamen und allmähligen Bildung von Kügelchen begleitet ist.

Die folgenden Beobachtungen, ganz in Uebereinstimmung mit den gegebenen Thatsachen, werfen ein neues Licht auf die verschiedenen Gährungen. Die Theorien der Gährung gehen von dem Princip aus, dass das Ferment nicht abgibt an den gährungsfähigen Körper und nichts von ihm aufnimmt. Ich werde dagegen zeigen, dass die Hefe etwas vom Zucker aufnimmt, dass der Zucker gleichsam ein Nahrungsmittel für sie ist, und dass keine Gleichung zwischen den Quantitäten des Alkohols, der Kohlensäure (der Milchsäure) und dem Totalgewicht des unkrystallisirten gewordenen Zuckers existirt. Diese Resultate können leicht erhalten werden. Man braucht nur von zwei gleichen Quantitäten frischer, gewaschener Hefe, die eine in einem gewogenen Schälchen zu trocknen und ihr Gewicht bei 10° genau zu bestimmen. Dieses Gewicht wird in allen Fällen unter dem der andern Portion sein, die gleichfalls bei 10° getrocknet wird, und welche bei Gegenwart von über-

schüssigem Zucker ihre Wirkung verloren hat. Die Differenz der Gewichte ist veränderlich, aber immer sehr bemerklich. Es ist ausserdem zu beachten, dass erhebliche Verluste bei der Portion der Hefe stattfinden, welche das grösseres Gewicht hat. Dieses auffallende und unerwartete Resultat giebt Aufschluss über eine Thatsache, welche mich beim Beginn dieser Untersuchung sehr interessirt hat. Wenn die Hefe sich in reinem Zuckerwasser erschöpft, so nimmt man an, dass ihr sämmtlicher Stickstoff in ein Ammoniaksalz übergeht. In Wirklichkeit ist aber die Menge des während der Gährung entstehenden Ammoniaks ausserordentlich gering und bleibt weit hinter der zurück, welche der Verringerung des Stickstoffgehalts der Hefe entsprechen würde. Der Verlust an Stickstoff bei der Hefe ist nur scheinbar, und wird hauptsächlich durch die Vergrösserung ihres Gewichts in Folge der Aufnahme von Zucker, eines stickstofffreien Körpers, veranlasst. Die Schlüsse hieraus ergeben sich leicht.

Die Spaltung des Zuckers in Alkohol und in Kohlensäure hängt zusammen mit einer Lebensthätigkeit, einer Organisation von Kügelchen, an welchen der Zucker directen Antheil nimmt, indem er einen Theil der Elemente der Substanz dieser Kügelchen liefert.

Schlsslich erwähne ich noch einer Gährung der Weinsäure, welche sehr gut mit der gewöhnlichen rechten Weinsäure, dagegen sehr schlecht oder gar nicht mit der linken Weinsäure hervorgebracht werden kann.

Wenn man daher die Traubensäure, welche eine Verbindung der rechten und linken Weinsäure zu gleichen Theilen ist, auf gleiche Weise der Gährung unterwirft, so spaltet sie sich in rechte Weinsäure, welche gährt und in linke, welche unversehrt bleibt, so dass ich kein besseres Mittel zur Isolirung der linken Weinsäure kenne, als die Gährung der Traubensäure. Ich füge hinzu, dass die Natur der Produkte der Weinsuregahrung verglichen mit der der neuen Säuren, welche ich bei der Gährung des gewöhnlichen Zuckers gefunden habe, und in Verbindung mit merkwürdigen Beziehungen, zwischen der Krystallform

des Candiszuckers und der rechten Weinsäure mir wahrscheinlich macht, dass der Candiszucker dieselbe Molecularconstitution wie die rechte Weinsäure habe.

---

## LXXVII.

### Bernsteinsäure als Produkt der alkoholischen Gährung.

In einem Briefe an Dumas theilt Pasteur (*Compt. rend.* 1858. t. XLVI, (No. 4.) p. 179.) über die alkoholische Gährung folgende weitere Beobachtungen mit.

Bei einem Versuche über die Gährung habe ich gefunden, dass die Bernsteinsäure eine der Säuren ist, welche immer bei der alkoholischen Gährung auftreten, d. h. dass es keine alkoholische Gährung giebt, bei der sich nicht auf Kosten des Zuckers Bernsteinsäure bildet; ihre Menge beträgt wenigstens  $\frac{1}{2}$  p. C. vom gährungsfähigen Zucker.

Es ist nichts leichter als dies zu beweisen, wenn man nur mit einigen Grammen der gährungsfähigen Substanz arbeitet. Verdampft man z. B. die vergohrene Flüssigkeit, neutralisirt dieselbe, fällt durch ein Silbersalz, zersetzt darauf das bernsteinsäure Silberoxyd nach dem Auswaschen mit Schwefelwasserstoff, so erhält man nach dem Verdampfen Krystalle von Bernsteinsäure. Oder noch einfacher, man behandelt den eingedampften Auszug der vergohrenen Flüssigkeit wiederholt mit Aether, beim Verdunsten desselben scheiden sich dann nach und nach Krystalle von Bernsteinsäure aus. Wenn keine Krystallisation eintritt, d. h. wenn die Bernsteinsäure in dem milchsäure enthaltenden Syrup zurückbleibt, den der Aether beim Verdunsten hinterlässt, so braucht man nur die beiden Säuren mit Kalk zu sättigen. Der bernsteinsäure Kalk ist unlöslich in schwachem Alkohol und ist dadurch leicht von dem milchsäuren Kalk zu trennen.

Wenn die Therapie eine Anwendung dieser Säure finden sollte, so würde es nicht schwer sein, dieselbe

alten Destillationsrückständen von gegoh-  
nen zu gewinnen.

die Bernsteinsäure, wie aus Vorherge-  
hen normales, nothwendiges Produkt der  
Gährung ist, so muss sie in allen Flüssig-  
keiten haben, z. B. im Wein, aufgefunden  
worden. Und in der That wurde in einem Weine  
durch Verdampfen eines Liters von dem-  
selben des Rückstandes in Aether und Ver-  
weilung nach 24 Stunden die Abscheidung  
einer Menge von krystallisirter Bernsteinsäure  
enthaltenden Syrup beobachtet.

---

## LXXVIII.

### Ueber die Gährung der Weinsäure.

Von

**L. Pasteur.**

*Ann. Chem. Phys.* 1858. t. XLVI. (No. 13.) p. 615.)

Ich weiss seit langer Zeit, durch zufällige  
Verwendung der rohe weinsaure Kalk, der noch mit  
Kohlensäure gemengt ist, unter Wasser sich selbst  
zur Gährung übergehen kann. Nöllner hat  
dieser Gährung untersucht und darunter, wie  
eine neue Säure gefunden, deren Zusammen-  
setzung genau angegeben, und die sich nach  
den Angaben von Dumas, Malaguti und Le-  
Cyanwasserstoff-Aether als identisch mit  
der herausgestellt hat, welche Gottlieb  
von Kali auf Zucker erhielt.

Ich in Gegenwartem nicht mit den Sub-  
stanzen, welche bei der Gährung der Wein-  
säure und will nur angeben, dass meine Ver-  
suche weinsaure Ammoniak, und nicht auf  
Kalk beziehen. Diese Verschiedenheit der

Basis hat auch Verschiedenheit der Produkte und merkwürdige Eigenthümlichkeiten veranlasst.

Reines weinsaures Ammoniak wird in destillirtem Wasser gelöst und eine in Wasser lösliche stickstoffhaltige Albumin-Substanz hinzugefügt, ein Pflanzensaft, irgendetwas eine thierische Flüssigkeit, oder der lösliche Theil gewöhnlicher Bierhefe.

Die Weinsäurelösung braucht nur 2—3 Tausendtheile von diesem Körper zu erhalten. Die vollkommen klare Flüssigkeit wird in einer bis zum Halse damit angefüllten Flasche sehr warm gestellt. Wenn sie bis auf ohngefähr 30° abgekühlt ist, setzt man einige C. C. der trüben Flüssigkeit zu, welche von einer seit einigen Tagen gut in Gang befindlichen Weinsauregahrung herrührt, die auf gewöhnliche Weise eingeleitet worden ist. Die Menge der festen Substanz, welche man auf diese Weise in die Flüssigkeit bringt, ist unwägbar und dennoch hat sie einen sehr grossen Einfluss. Wenn die Temperatur, die Neutralität oder schwach alkalische Reaction der Flüssigkeit gut beobachtet worden sind, trübt sie sich nach einigen Stunden und die Gährung zeigt sich am folgenden Tage durch eintretende Gasentwicklung.

Die Flüssigkeit wird nach und nach trüber, eben so wird die Gasentwicklung stärker und es bildet sich allmahllich ein Niederschlag am Boden des Gefässes, der im Vergleich zum Gewichte des weinsauren Ammoniaks ausserordentlich gering ist. Wie bei allen Gährungen nimmt die Gasentwicklung ab, nachdem sie ein Maximum erreicht hat. Es ist sehr leicht, durch die optische Prüfung der Flüssigkeit die allmahlliche Umbildung der Weinsäure in inactive Produkte, welche ohne Wirkung auf das polarisirte Licht sind, zu verfolgen. Die Substanz, welche sich während der Gährung absetzt, erscheint unter dem Mikroskop bestehend aus sehr kleinen Granulationen, die zu Haufen und unregelmässigen Lappen zusammengehauert sind und wie durch eine klebende Substanz verbunden sind. Eine aufmerksamere Prüfung zeigt aber, dass diese Verfilzung eine Mischung von Körnchen wahrscheinlich von einer Verfilzung kleiner Fäden herrührt, die durch eine perlenschnurartige

Aneinanderreihung von Körnern entstehen. Der Durchmesser der kleinen Körner oder Kugeln ist augenscheinlich derselbe, wie der der Milchsäure-Hefe und das allgemeine Ansehen beider Produkte unter dem Mikroskop zeigt grosse Aehnlichkeiten. Das hier besprochene Produkt ruft, nachdem es mit sehr viel Wasser gewaschen worden ist, in einer reinen wässerigen Auflösung von weinsaurem Ammoniak die Gährung hervor. Nach einigen Stunden kann man nachweisen, dass umgebildetes Tartrat vorhanden ist, d. h. dass die Gährung beinahe unmittelbar eintritt.

*II. Theil.* Bekanntlich besteht die Traubensäure aus der Verbindung eines Molecüls rechter Weinsäure, d. i. der gewöhnlichen Weinsäure, mit einem Molecül linker Weinsäure, welche von der rechten nur dadurch verschieden ist, dass sich ihre Formen nicht decken, obwohl dieselben identisch sind, sowie durch das Drehungsvermögen, welches die erste nach Rechts, die zweite gleich stark nach Links besitzt. In den chemischen Eigenschaften stimmen beide Säuren bekanntlich so überein, dass es unmöglich ist, sie zu unterscheiden, wenn man sie nicht zusammenbringt mit Substanzen, welche auf das polarisirte Licht wirken, denn dann unterscheiden sie sich wesentlich.

Es war daher von sehr grossem Interesse zu untersuchen, ob die Traubensäure dieselbe Gährung wie die rechte Weinsäure erleide, oder mit anderen Worten, ob die Hefe, deren Erzeugung ich weiter oben beschrieben habe, die linke Weinsäure ebenso leicht und auf dieselbe Weise umbilde, wie die rechte Weinsäure. Das traubensaure Ammoniak ging unter denselben Umständen wie das rechte weinsaure Ammoniak in Gährung über, und zwar ebenso leicht wie dieses, mit denselben Erscheinungen und unter Bildung eines Bodensatzes von derselben Hefe. Beobachtet man aber den Gang der Erscheinung, mit Hilfe des Polarisationsapparates, so findet man ein ganz anderes Verhalten. Nachdem die anfangs inactive Flüssigkeit einige Tage gegohren hat, besitzt sie nun ein merkliches Rotationsvermögen nach Links, das sich in dem Maasse vergrössert, als die Gährung fortschreitet, so



dass sie ein Maximum erreicht, die Gährung wird alsdann unterbrochen. Die Flüssigkeit enthält nun keine Spurensache Weinsäure, sie giebt verdampft und mit dem gleichen Volumen Alkohol gemischt augenblicklich eine reichliche Krystallisation von linkem weinsauren Ammoniak.

---

## LXXIX.

### Ueber die Fäulniss bei 35° C. unter dem Gefrierpunkt.

Von

T. L. Phipson.

(*Compt. rend. 1857. t. XLV, (No. 25.) p. 1055.*)

Man nimmt gewöhnlich an, dass für Verwesung (*Br macausie*), Gährungen, Fäulniss etc. eine Temperatur von +15 bis +25° die günstigste sei. Diese freiwilligen Veränderungen der organischen Körper können aber, obwohl sie beim Gefrierpunkt nicht stattzufinden scheinen, selbst bei 20° unter dem Nullpunkt, also bei sehr starker Kälte eintreten. Dies hat die letzte Nordpol-Reise des Dr. Karsten während der Jahre 1853—1854 und 1855 bewiesen. Es scheint als würde das Fleisch gewisser Thiere, z. B. das des Rennthiers, ungeniessbar, wenn es eine kurze Zeit bei —20° der Luft ausgesetzt war, indem es hierbei ein rasches Fäulniss unterliegt. Die Eingebornen in Grönland betrachten Kälte als der Fäulniss sehr günstig und die Esquimaux haben die Gewohnheit, die Eingeweide eines Thieres gleich nach dem Tödteten desselben herauszunehmen und das Innere seines Körpers mit Kieselsteinen auszufüllen, um das Fleisch vor Zersetzung zu schützen.

Es scheint als hingen diese Thatsachen einestheils von der Verdichtung der Luft oder ihrem Reichthum an Sauerstoff bei dieser ausserordentlich niederen Temperatur

von der Beständigkeit des Ozons bei  
te.

verdichten sich 100 C. C. Luft von  
olumprocenten Sauerstoff, auf 84,5 C. C.  
gt daraus, dass die Quantität Sauerstoff,  
wissen Zeit bei + 25° auf die Oberfläche  
ers wirkt und durch 84,5 repräsentirt  
dieselbe Oberfläche wirkend durch 100  
n kann. Die Wirkung des Sauerstoffs  
— 20° würde daher, auf die Quantität  
Verhältniss 845 : 1000 stehen. Ist dieser  
Zustande des Ozons, so ist die letztere  
a. Nun habe ich früher gezeigt, dass  
nn er auf organische Körper reagirt, im  
s ist und dass die erste Phase bei allen  
nderungen organischer Körper an der  
(Gährung, Fäulniss) darin besteht, dass  
eser Luft in Ozon umgewandelt wird.  
, dass die Wärme (+ 75° bis + 200°) das  
Kälte aber, nach Houzeau's Versuchen  
Existenz zu wirken scheint, und es ist  
eifelhaft, dass das Ozon bei — 20° sehr

---

## LXXX.

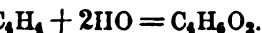
### Synthese des Holzgeistes.

Von

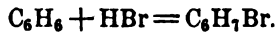
**Berthelot.**

*Ann. 1857. t. XLV. (No. 22) p. 916.)*

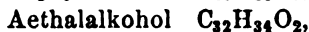
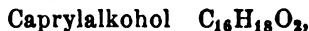
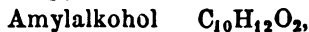
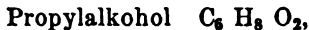
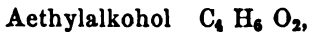
früheren Untersuchungen können die  
dem ölbildenden Gase analogen Kohlen-  
gestellt werden durch Fixation der Ele-  
:



Diese Fixation kann auf zwei Arten vor sich gehen: entweder verbindet man die Kohlenwasserstoffe mit Schwefelsäure und zersetzt die Verbindung durch Wasser, oder man vereinigt den Kohlenwasserstoff mit einer Wasserstoffsäure, um zuerst einen Aether zu bilden:



Auf diese Weise kann man aus den Kohlenwasserstoffen die folgenden Alkohole erhalten:

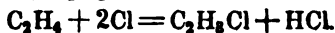


mit einem Worte den gewöhnlichen Alkohol und alle Alkohole mit höherem Aequivalent.

Ein einziger, der einfachste von Allen, der Methylalkohol oder Holzgeist, kann nicht auf diese Weise erhalten werden. Ich habe seine Synthese mit einem dem ölbildenden Gase nicht analogen Kohlenwasserstoffe, mit dem Sumpfgase versucht.

Diese Synthese stützt sich auf folgende leicht voraussehende Reactionen, deren Ausführung aber mit grossen Schwierigkeiten verknüpft ist, in Folge der Gasform der dabei in Anwendung kommenden Körper.

Wenn man Sumpfgas,  $\text{C}_2\text{H}_4$ , mit Chlor behandelt, erhält man unter andern Substitutionsprodukten den *Methylchlorwasserstoffäther*,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ :



Dieser Aether fixirt, bei zweckmässiger Zersetzung, die Elemente von Wasser, unter Abgabe von Chlorwasserstoffsäure und wandelt sich in Holzgeist um:



1) Verschiedene Chemiker haben bei der Reaction von Chlor auf Sumpfgas die Bildung eines chlorhaltigen gasförmigen Körpers beobachtet, dieses Gas wurde aber nie näher untersucht. Mehrere Autoren hielten es mit Methylchlorwasserstoffäther gleich zusammengesetzt, mit welchem es nicht identisch, sondern isomer sei.

Es ist dies dieselbe Verbindung, welche ich zum Ausgangspunkte wählte. Um sie zu erhalten, mischte ich in Literflaschen 40 Liter Chlor mit 40 Liter Sumpfgas, das durch Schwefelsäure gereinigt und über Wasser gesammelt worden war. Die gut verschlossenen Flaschen wurden dem unregelmässig zerstreuten Sonnenlichte, z. B. an einer Mauer, ausgesetzt und nach der Entfärbung des Gasgemisches über Quecksilber geöffnet, um die lösende Wirkung des Wassers zu vermeiden, und einige Stückchen Kali mit ein Paar Tropfen Wasser hineingebracht. Das Gasvolumen reducirt sich dadurch fast auf die Hälfte. Das zurückbleibende Gas enthält Methylchlorwasserstoffäther, welcher durch eine neue Reihe von Manipulationen isolirt werden muss, denn das so bereitete Gas ist durchaus nicht rein. Bei meinen Versuche bildete es nicht mehr als  $\frac{1}{3}$  des gasförmigen Rückstandes; der andere Theil ist grösstentheils unverändertes Sumpfgas und oft auch Wasserstoffgas. Der Aether ist schwer rein darzustellen, ich habe ihn auf folgende Weise isolirt.

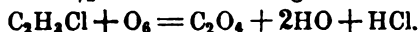
Auf 8 Liter des Gasgemenges liess ich 250 Grm. krystallisirbarer Essigsäure einwirken, indem ich das Gas allmählich in Literflaschen, welche das Lösungsmittel enthielten, über der Quecksilberwanne eintreten liess.

Nach dem Umschütteln und geschehener Einwirkung liess ich den gasförmigen Rückstand mit Hülfe eines umgekehrten Hebers in die Atmosphäre treten. Die Essigsäure entwickelt, zum Kochen gebracht, den grössten Theil des gelösten Gases, durch Sättigen derselben mit sehr concentrirter Natronlauge kann der Rest gewonnen werden.

Man sammelt das Gas über Quecksilber und schüttelt es mit einigen Stücken befeuchteten Kalis, um die Essigsäuredämpfe zu entfernen.

Es bleibt endlich ein Gas von ganz besonderem Geruch zurück, das mit charakteristischer grüner Flamme unter Bildung von Chlorwasserstoffsäure verbrennt, und löslich ist in  $\frac{1}{4}$  seines Volumens Wasser,  $\frac{1}{35}$  absoluten Alkohol oder  $\frac{1}{40}$  krystallisirbarer Essigsäure, bei  $-30^{\circ}$  flüssig wird etc., mit einem Worte dieselben Eigenschaften: wie der Methylchlorwasserstoffäther zeigt. Es hat auch

dieselbe Zusammensetzung wie dieser, denn 1 Vol. Gas, im Eudiometer verbrannt, gab 1 Vol. Kohlensäure, unter Absorption von  $1\frac{1}{2}$  Vol. Sauerstoffgas:



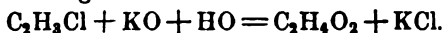
Das Quecksilber wurde nicht merklich während der Verbrennung angegriffen.

2) Die Identität dieses chlorhaltigen Derivats vom Sumpfgase mit dem Methylchlorwasserstoffäther war mithin durch die Analyse, so wie durch seine physikalischen Eigenschaft nachgewiesen, es blieb nun noch übrig die Umbildung dieses Körpers in Holzgeist auszuführen. Ich habe dieselbe ausgeführt an dem mittelst Essigsäure isolirten Gase, sowie an dem rohen, durch kein Lösungsmittel veränderten Gasgemenge.

Es gelingt auf dreierlei Weise den Methylchlorwasserstoffäther in Holzgeist umzuwandeln:

a) Der in Essigsäure gelöste Aether wandelt sich beim Erhitzen auf  $200^\circ$  mit essigsauerm Natron in Methylessigsäureäther um. Dies Verfahren ist aber nur anwendbar bei grösseren Mengen von Substanz.

b) Durch Erhitzen des Methylchlorwasserstoffäthers mit wässriger Kalilösung während einer Woche auf  $100^\circ$  wird Holzgeist regenerirt:



Mit 2 Liter Gas konnte ich 2 Grm. Holzgeist erhalten; eine beträchtliche Menge des regenerirten Holzgeistes geht aber während der Operation verloren in Folge seiner Flüchtigkeit und der grossen Oberfläche, welche die Gefässe haben müssen, um die gasförmigen Körper zu fassen. Es ist vorzuziehen, den Holzgeist in eine nicht flüchtige Verbindung umzuwandeln, die durch Verdampfen ihrer Lösung isolirt werden kann und charakteristische Eigenschaften besitzt.

c) Zu diesem Zwecke liess ich bei  $100^\circ$  auf den Methylchlorwasserstoffäther ein Gemenge von concentrirter Schwefelsäure mit schwefelsauerm Silberoxyd oder Quecksilberoxyd einwirken. Es bildete sich Methylschwefelsäure. Die gleichzeitige Anwendung von Schwefelsäure und Sil-

schwendig, da jedes Reagens für sich an-  
merkliche Einwirkung bei 100° ist.

So krystallisirten methylschwefelsauren  
Salze ist es leicht Holzgeist, Methyl-  
oder Methyloxalsäureäther darzustellen,  
wobei seine Krystallisation charakterisirt ist.  
Versuche ausgeführt mit dem aus Sumpff-  
Methylchlorwasserstoffäther und die so-  
charakteristischen Verbindungen erhalten.  
Das Sumpfgas,  $C_2H_4$ , umgewandelt  
in Alkohol,  $C_2H_4O_2$ ; eben so wie das ölbil-  
dende in gewöhnlichen Alkohol, das Propylen  
etc. verwandelt werden kann. Die zuletzt  
erhaltenen entstehen aus den Kohlenwasserstoffen  
aus dem Sumpfgas, der Methylalkohol aus dem Sumpff-  
gas von Sauerstoff nach einem Verfahren  
welches der Allylalkohol,  $C_6H_6O_2$ , und  
das Propylen,  $C_6H_6$ , entstehen. Ich füge  
das Sumpfgas aus seinen Elementen C und H  
zu dem Methylalkohol kann demnach eben so  
das Propyl-, Amylalkohol etc. mittelst der  
darstellung dargestellt werden, deren Synthese mir

---

## LXXXI.

### Ueber den Aldehyd

aus dem (Compt. rend. 1858. t. XLVI. (No. 13)  
aus dem Laboratorium nachfolgende Versuche

aus dem reinen Aldehyd, der mit einer Kälte-  
einwirkung war, ein Strom von vollkommen ge-  
waschenem Wasserstoffgas geleitet, wobei Absorption  
des Volumens stattfand, während sich  
die Flüssigkeit in zwei vollkommen farblose

Nach Beendigung der Einwirkung

wurden die Schichten sogleich von einander getrennt, wo sie in einer geschlossenen Röhre in gegenseitiger Berührung auf einander reagiren und sich theilweise zersetzen.

Die untere Schicht macht fast  $\frac{1}{3}$  vom Volumen der darüber liegenden aus, sie besteht aus mit Chlorwasserstoff gesättigtem Wasser, das immer eine kleine Quantität einer leichteren Flüssigkeit enthält, wodurch sie trübe erscheint und sich nach einiger Zeit bräunt. Da der Aldehyd sowohl als das Chlorwasserstoffgas wasserfrei waren, kann das Wasser nur von einer Zersetzung des Aldehyds durch die reducirende Wirkung der Chlorwasserstoffsäure herrühren.

Die obere Schicht besteht aus einer vollkommen farblosen und klaren Flüssigkeit. Nach mehrmaligen Destillationen über Chlorcalcium erhielt man daraus ein Product, das zwischen  $116$  und  $117^{\circ}$  siedet und folgende Zusammensetzung hatte:

	Gefunden.		Berechnet.
Kohlenstoff	33,41	33,46	33,57
Wasserstoff	5,81	5,77	5,59
Chlor	—	49,12	49,65

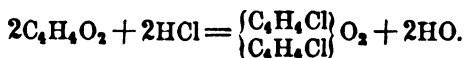
Dies entspricht der Formel:



Die Dampfdichte dieser Substanz berechnet sich, auf 4 Vol. bezogen, zu  $4,94$ ; gefunden wurde bei  $173^{\circ}$   $5,08$ .

Der Geruch dieses Körpers erinnert gleichzeitig an den des Aldehyds und des Chlorwasserstoffs; der Körper reagirt nicht sogleich auf Lakmuspapier, die betupfte Stelle röthet sich aber an der Luft sehr schnell. Seine Dichte ist bei  $12,6^{\circ}$  gleich  $1,1376$ . Der Verf. schlägt für denselben den Namen *Aethylydenoxychlorür* vor, indem er für die im Aldehyd oder in irgend einem seiner Derivate enthaltene Gruppe,  $C_4H_4$ , den Namen *Aethylyden* annimmt, um an die Isomerie mit den Aethylen zu erinnern.

Die Entstehung ist durch folgende Gleichung zu erklären:



Das Aethylidenoxychlorür mischt sich nicht mit Wasser, es bildet anfangs ein Oel, welches auf den Boden des Gefässes sinkt. Wenn man es aber schwach erwärmt, so zersetzt es sich, das Oel verschwindet vollständig ohne Färbung der Flüssigkeit, während sich Chlorwasserstoffsäure und Aldehyd gebildet haben.

Der Verf. hat versucht, mittelst Phosphorchlorid den noch in dem Körper enthaltenen Sauerstoff durch Chlor zu ersetzen. Es äussert dasselbe bei gewöhnlicher Temperatur keine Einwirkung auf den neuen Körper, erhitzt man dagegen beide Substanzen im Wasserbade während mehreren Stunden in einer verschlossenen Röhre, so tritt vollkommene Lösung ein. Es konnten jedoch bis jetzt die neben Phosphoroxychlorür entstehenden Produkte nicht getrennt werden.

Man ersieht aus der Constitution des Aethylidenoxychlorürs, dass es sich unmittelbar an den Aldehyd anschliesst, von dem es derivirt und welcher durch Zersetzung mittelst Wasser aus demselben regenerirt wird. Noch ist zu bemerken, dass dieses Produkt isomer mit dem Chlorätheral ist, welches d'Arcet (s. dies. Journ. XIII, 439) durch Einwirkung von Chlor auf rohes ölbildendes Gas erhalten hat.

---

## LXXXII.

### Ueber die Existenz der Glycose im thierischen Organismus.

Von  
Poiseuille und J. Lefort.

(*Compt. rend. t. 1858. XLVI. (No. 12.) p. 565.*)

Wir haben die Glycose ausser in der Leber auch in allen andern Organen der Wirbelthiere gesucht.

*Fische.* Von vierzig Fischen aus dem Meere und aus süssem Wasser ergaben die einen in der Leber einen Gehalt von 0,484 bis 1,5 Grm. Glycose in 100 Grm. Die Gedärme, die Milz, die Milch, die Eier und das Muskel-



fleisch enthielten keine Glycose; bei den andern war gar kein Zucker vorhanden.

*Frösche.* Die Lebern dieser Reptilien gaben 0,315—0,632 Grm. Zucker; die Eingeweide und das Muskelfleisch Null.

*Vögel.* Dieselben Resultate wie bei den Fischen; niemals Zucker in den Eingeweiden, die Lebern enthielten 2,164 p. C. Zucker.

*Säugethiere.* Eine Leber vom Hasen Null; vom Reh 1,092 Grm.; von 3 Kaninchen 1—1,163 Grm.; von 3 Katzen 0,807—2,305 Grm.; von 3 Marmelthieren im Winterschlaf 0,624 Grm.; in den übrigen Eingeweiden und dem Muskelfleisch war kein Zucker vorhanden.

Die meisten dieser Thiere, so wie auch die der oben erwähnten Classen, befanden sich nicht unter bestimmten physiologischen Verhältnissen.

Der Zucker zersetzt sich, wie wir gefunden haben, in den Auszügen der Organe und im Innern der Gewebe, da aber die Lebern von frisch getödteten Thieren uns stets Glycose gaben, so glauben wir, dass in solchen Lebern, in denen wir keine Glycose fanden, diese sich durch die Zeit zersetzt hatte. Zur Aufklärung der Frage, ob die Glycose in dem Organismus fertig gebildet durch das Muskelfleisch eingeführt wird, oder ob sie, wie bei den Herbivoren, durch Umbildung eines Theils der stärkemehlhaltigen Nahrungsmittel in Zucker entsteht, machten wir nachfolgende Versuche, vor deren Beschreibung wir erwähnen, dass wir öfters Zucker in dem Muskelfleische des Pferdes, wovon sich unsere Hunde nähren, fanden, so wie auch in dem Fleische des Hammels, des Kalbes, des Ochsen und des Schweines, obwohl nur in sehr geringer Menge: einige Milligrammen in 100 Grm. Fleisch.

A. *Hund, seit 60 Stunden nicht gefüttert.* Gewicht 33 Kilogramm., während 1½ Monate mit Pferdefleisch ernährt (täglich 3—4 Kilogramm. rohes Fleisch); Leber 1,487 Grm. Glycose; Lymphe aus dem *ductus thoracicus* 0,141 Grm.; Blut der Lebervenen 0,821 Grm.; Blut aus der Pfortader in den anastomotischen Bögen gesammelt, aus der *vena mesenterica* 0; Blut der *Carotis* 0; Blut der *vena cava inferior*, nahe dem Becken 0; Dünndarm (471 Grm.) 0; Mesenterial-

chte Herzkammer 0; linke Kammer 0;  
 0; Nieren 0; Gehirn 0; Urin 0; Muskel-

Flüssigkeiten enthielt Dextrin; dasselbe  
 anen, mit Ausnahme der Lebern, deren  
 schwach röthliche Färbung mit Jodwasser  
 keln, deren Abkochung eine sehr dunkle  
 Wir sehen, dass die Leber allein Zucker  
 s das Blut der Pfortader, entgegen den  
 er Gegner einer thierischen Zuckerbildung,  
 ohne Zweifel enthält dieses Blut, in Folge  
 die zur Bildung von Glycose geeigneten  
 nur die Leber kann diese Umbildung be-

a unter andern, dass die Lymphe des  
 ucker enthält, man muss sich fragen, wo  
 ne, ob von den Gedärmen oder von der  
 e Glycose durch die Zweige der Lymph-  
 armzotten absorbirt würde, so müsste man  
 den Darmwänden wiederfinden, was aber  
 Der Zucker kommt daher von den zahl-  
 fassen, welche von der Leber in den  
 führen.

Versuche mit starken Hunden, welche 36  
 gehungert hatten, ergaben uns dieselben

*voller Verdauung.* Es hatte soeben 10 Liter  
 nd an den beiden vorhergehenden Tagen  
 seiner Tödtung noch 10 Liter Hafer zu  
 eiten. Leber 2,292 Grm.; Lebervenen  
 us 0,222 Grm.; Lymphe aus dem Kopf  
 0,412; Blut der Carotis 0,069; Blut der  
 er der Unterbindung 0,050; Pfortaderblut  
 indung 0,065; Blut der *vena cava in-*  
 Unterbindung 0,057; Schleim vom Dünn-  
 Dünndarm, Spuren; Muskelfleisch vom  
 Muskelfleisch des Bewegungssystems,  
 zweifelhaft; Mesenterialganglien 0; Milz,  
 ungen, Urin 0; Gelenkschmiere aus dem

Ein anderer Versuch mit einem Hunde von 39 Kilogramm in Verdauung, gab ganz analoge Resultate. Wir konnten dabei die Glycose nicht allein in der Leber, den Lebervenen und dem Chylus, wie oben, nachweisen, sondern noch in dem arteriellen Blut, der Lymphe, dem Pfortaderblut, dem Blut der *vena cava inferior* und *superior*; in den Dünndarmwänden und im Muskelfleisch.

Aus diesen Thatsachen ergiebt sich nun, dass bei den Fischen, den Reptilien, den Vögeln und den Säugthieren unmittelbar nach dem Tode immer grosse Mengen von Glycose in der Leber gefunden werden; sowie dass die Gegenwart derselben in andern Theilen des Organismus zufällig und temporär ist und nur von speciellen physiologischen Umständen herrührt, durch welche in diesen Organen eine grössere Produktion von Zucker hervorgerufen wird. Sie zeigen aber noch ferner, dass bei den Wirbelthieren unter allen Organen die Leber allein Zucker bildet.

### LXXXIII.

## Ueber die oxydirenden Eigenschaften des übermangansauren Kalis.

Von  
L. Péan de Saint-Gilles.

### I. Theil. Bestimmung mehrerer Mineralsäuren.

(*Compt. rend. 1858. t. XLVI. (N. 13.) p. 624.*)

Beim Studium der Reactionen des übermangansauren Kalis habe ich gefunden, dass, um sie vollständig zu machen, häufig zwei Bedingungen erforderlich sind.

- 1) Das übermangansaure Salz muss im Ueberschuss zugesetzt werden,
- 2) die Flüssigkeiten müssen, je nach den Umständen alkalisch oder sauer sein.

So habe ich in der Kälte vollständig und fast augenblicklich: die unterschwefligsauren, schwefligsauren Salze und die Schwefelmetalle in Sulphate; freies Jod und die Jodüre in jodsaure Salze; die salpetrigsauren in salpeter

schwefligsauren in arseniksaure Salze verwandeln  
 Bestimmung dieser verschiedenen Verbindungen  
 sehr leicht mittelst des Margueritte'schen  
 Verfahrens Anwendung folgender zwei Lösungen:  
 1. Eine Flüssigkeit, welche auf 2 Liter Wasser  
 100 Grm. krystallisirtes übermangansaures Kali  
 enthält. Diese Flüssigkeit hielt sich bei Abschluss der  
 Operation mehrere Monate unverändert.

2. Eine Flüssigkeit, welche auf 1 Liter Wasser 100 Grm.  
 schwefelsaures Eisenoxydul und 100 C. C.  
 reine Schwefelsäure enthält. Die überschüssige  
 Säure bewirkt die Oxydation des Eisenvitriols an der  
 Oberfläche der Flüssigkeit von Zeit zu Zeit mit dem  
 Zusatz von neuen Salzen.

Die Ausführung der Methode geschieht auf folgende  
 Weise: In die untersuchenden Flüssigkeit setzt man, je  
 nach dem Fall, ein kohlenensaures Alkali oder eine  
 andere Base darauf so viel Chamäleonlösung, bis die  
 Flüssigkeit über dem Niederschlag von Manganoxyd  
 eine gewöhnlich bildet, intensiv roth wird.  
 Ist die Flüssigkeit alkalisch, so macht man sie nun sauer,  
 indem man einem bekannten Volumen der Eisenlösung  
 Chamäleonlösung zurück, bis die Flüssigkeit  
 eine schwache rothe Färbung annimmt.

Zieht man von der gebrauchten Gesamtmenge  
 Chamäleonlösung die zur Entfärbung der Eisenlösung  
 nöthig war ab, so ist der Rest das gesuchte Resultat.

*Bestimmung der schwefligen und unterschwefligen Säure*  
 Die Salze dieser Säuren reagiren bei  
 Zugabe überschüssiger Säure unvollständig auf das  
 übermangansaure Kali. Es entsteht hierbei ein Gemisch  
 von übermangansaurem und Unterschwefelsäure, nahe im Ver-  
 hältnisse 1:1. Wenn man die unterschwefligsauren  
 Salze durch den Niederschlag von Schwefel ver-  
 bindet, wenn das neutrale Salz in die angesäuerte  
 Flüssigkeit gegossen wird. In alkoholischen Flüssig-  
 keiten erscheinen anders: die schwefligsauren  
 Salze absorbiren genau 1 Aeq. und die unter-  
 schwefligsauren 4 Aeq. Sauerstoff und bilden sich in Sulfate  
 um. Diese Bestimmung geschieht ebenso und ist sehr genau.

*Unterschwefelsäure.* Das im Handel vorkommende Baryt- und Natronsalz dieser Säure enthält gewöhnlich Spuren von schwefligsaurem oder unterschwefligsaurem Salz, welche das Mangansalz entfärben. Wenn man zu ihren Lösungen überschüssiges Reagens setzt, so liefern die neuen Krystalle, welche sich aus der Flüssigkeit abscheiden, die reine Unterschwefelsäure, welche, auch wenn sie mit Alkali übersättigt worden ist, nicht auf Chamäleon reagirt.

*Schwefelwasserstoff.* In Gegenwart eines kohlen-sauren Alkalis absorbiren die löslichen und die meisten unlöslichen Schwefelmetalle 4 Aeq. Sauerstoff und wandeln sich in Sulfate um. Ich habe jedoch bemerkt, dass sich öfters eine sehr kleine Menge Schwefel der Oxydation entzieht, indem sich etwas Schwefelmangan bildet und mit den Oxyden niederfällt; in diesem Falle ist die durch die Eisenlösung entfärbte Flüssigkeit etwas milchig, was immer eine unvollständige Oxydation anzeigt.

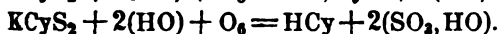
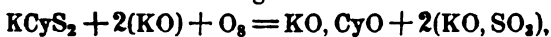
*Unterphosphorige Säure.* Diese Säure bildet ein Barytsalz, das sich in seiner Wirkung auf das Mangansalz den unterschwefligsauren Verbindungen nähert. Wenn man dieses Barytsalz mit Schwefelsäure zersetzt, so absorbirt die freigewordene Säure nicht genug Sauerstoff um Phosphorsäure zu bilden. Die Resultate, welche ich erhielt, entsprechen fast dem Verhältniss  $P_3O_{14}$ , was zwischen der phosphatischen Säure,  $P_3O_{13}$ , und der Phosphorsäure,  $P_3O_{10}$ , steht. Ich erwähne hier, dass die phosphatische Säure auf das Mangansalz reagirt.

*Jod und Jodwasserstoff.* Das übermangansaure Salz giebt an das Jod 5 Aeq. und an die Jodüre 6 Aeq. Sauerstoff ab und erzeugt Jodsäure,  $JO_5$ ,  $HO$ , welche ohne Wirkung auf das saure Eisensalz ist. Man kann mit sauren Flüssigkeiten arbeiten, die Oxydation geht aber schneller in alkalischen vor sich, und man braucht in diesem Falle die Gegenwart von Chlorüren und Bromüren nicht zu berücksichtigen, weil diese nicht reagiren. Die Bestimmung geschieht sehr leicht und ich habe sie zur Prüfung von käuflichem Jodkalium benutzt, das öfters 2—3 p. C. jodsaures Kali enthält.

*Cyanwasserstoffsäure.* Die freie Säure entfärbt das über-

mangansaurer Salz nicht, wenn man sie aber mit einem Alkali übersättigt, so absorbiert sie mehr oder weniger Sauerstoff, je nach dem Grade der alkalischen Beschaffenheit der Flüssigkeit; diese Menge scheint immer zwischen 2 Aeq. (ein Verhältniss, das der Cyansäure entspricht) und 4 Aeq. zu liegen. Ich werde mich mit dieser Reaction noch weiter beschäftigen.

*Schwefelcyanwasserstoffsäure.* Das Schwefelcyankalium,  $\text{KCyS}_2$ , oxydirt sich auf eine bestimmtere Weise als die Cyanüre. Nach übereinstimmenden Versuchen absorbiert diese Verbindung 8 Aeq. Sauerstoff in alkalischer Flüssigkeit und nur 6 Aeq. in sauren Lösungen. Diese Differenz kann vorausgesehen werden, weil die Cyanüre in Gegenwart von Säuren nicht reagiren:



*Salpetrige Säure.* Die Bestimmung dieser Säure ist auf folgende Thatsachen gegründet:

1) Man kann Schwefelsäure oder sehr verdünnte Salpetersäure in die Lösung eines salpetrigsauren Salzes giessen, ohne dass ein wahrnehmbarer Verlust von Stickstoffoxyd stattfindet, dies würde nicht der Fall sein, wenn man die Salzlösung in die Säure gösse.

2) Ein Ueberschuss von übermangansaurem Kali wandelt die salpetrige Säure vollständig in Salpetersäure um. Wenn man das Mangansalz tropfenweise zur salpetrigen Säure brächte, würde das Ende der Reaction nicht gut erkennbar sein, weil die Entfärbung gegen die Grenze hin langsamer eintritt.

Die Bestimmung der salpetrigsauren Salze gelingt daher sehr genau in sauren Flüssigkeiten.

*Arsenige Säure.* Die vorstehenden Beobachtungen macht man auch bei der arsenigen Säure, sie kann mit der grössten Genauigkeit in alkalischen und in sauren Flüssigkeiten bestimmt werden. Die röthliche Färbung, herrührend von der Entstehung eines Mangansalzes, das sich bildet, wenn man das übermangansaure Kali in die arsenige Säure giesst, macht die Anwendung der titrirten Eisenlösung unumgänglich nothwendig.

*Titirung des übermangansauren Kali.* Der Gehalt der Manganlösung kann sehr genau durch metallisches Eisen bestimmt werden, diese Methode ist aber etwas langwierig und nicht empfindlich genug. Zu gleichem Zwecke kann man die arsenige Säure, das unterschwefligsaure Natron und das Jod anwenden, ich gebe aber dem oxalsauren Ammoniak den Vorzug. Dieses Salz krystallisirt sehr gut, ist nicht hygroskopisch und leicht zu reinigen. Hempel hat gezeigt, dass die Oxalsäure das übermangansaure Kali, eben so gut wie die Eisenoxydulsalze, entfärbt, es ist dabei nur nöthig, etwas zu erwärmen und einen gewissen Ueberschuss an Schwefelsäure anzuwenden. Man erhält dann die genauesten Resultate.

Man drückt den Titer der Flüssigkeit gewöhnlich aus, indem man das Volumen angiebt, welches durch 1 Grm. Eisen entfärbt wird. Dieses Verfahren, welches für die Eisenbestimmungen sehr bequem ist, complicirt die Rechnung bei andern Anwendungen des Chamäleons. Es wäre vortheilhafter als Basis für den Titer den Sauerstoff zu nehmen, welchen das übermangansaure Salz an die reducirenden Körper abgiebt. So würde z. B. 350 der Titer einer Flüssigkeit sein, welche 1 Grm. Sauerstoff in 350 C. C. Lösung enthält. Diese Zahl durch 7 dividirt giebt genau den Titer derselben Flüssigkeit in Beziehung auf 1 Grm. Eisen, da bekanntlich 7 Theile Eisen 1 Theil Sauerstoff aufnehmen, wenn das Oxydul in Oxyd übergeht.

In Bezug auf vorstehende Angaben bemerkt Bussy, dass er sich schon seit dem Jahre 1847 des übermangansauren Kalis zur Bestimmung der arsenigen Säure in Lösungen bedient und sein Verfahren im *Journ. de Pharm. et de Chim. t. XXII, p. 321* beschrieben hat.

## II. Theil. Bestimmung organischer Verbindungen.

(*Compt. rend. 1858. t. XLVI. (No. 17.) p. 808.*)

Dasselbe Verfahren zur Vergleichung der verschiedenen Affinitäten angewendet, welche die organischen Körper zu Sauerstoff zeigen, kann sehr genaue Aufschlüsse

über die Art, wie über das Maas dieser Affinitäten geben. Die Temperatur, die saure oder alkalische Beschaffenheit des Mittels äussern häufig auf diese Reactionen Einfluss und charakterisiren dieselben. Was die numerischen Resultate anlangt, so lassen sie sich durch eine beinahe constante Anzahl von Sauerstoffäquivalenten ausdrücken, welche von jeder organischen Verbindung absorbirt werden.

Die Oxalsäure, abgesehen von den Elementen des Wassers, ist bekanntlich nach der Kohlensäure die höchste Oxydationsstufe,  $C_2O_3$ , des Kohlenstoffs. Unmittelbar darunter, dem Verhältniss  $C_2O_2$  entsprechend, stellen sich die Ameisensäure und einige andere noch wenig bekannte Säuren (Tartronsäure von Dessaignes, Oxyglykolsäure von Debus). Diese Produkte entstehen, wie ihre Zusammensetzung beweist, im Allgemeinen bei Reactionen, wo der Sauerstoff unter verschiedenen Formen oxydirend einwirkt und werden aus einer grossen Anzahl von Körpern erhalten, von denen die bemerkenswerthesten die Weinsäure, mehrere andere nicht ohne Zersetzung flüchtige Säuren und viele neutrale Substanzen sind, wie Stärkemehl, Zuckerarten oder Alkohole.

Vor Beschreibung der Oxydation zusammengesetzter Substanzen, werde ich die Reaction des übermangansauren Kalis auf die Oxalsäure und die Ameisensäure besprechen.

*Oxalsäure.* Nach Hempel reducirt die Oxalsäure, unter Zusatz von Schwefelsäure, das übermangansaure Kali augenblicklich bei  $35-40^\circ$  und verwandelt sich in Wasser und Kohlensäure:



Es ist unnöthig, einen Ueberschuss des Chamäleons anzuwenden, weil die Entfärbung so gut wie bei Eisenoxydsalzen vor sich geht.

Wenn man die Oxalsäure mit einem kohlen sauren Alkali übersättigt, so wird das Chamäleon selbst nicht in der Siedehitze zersetzt.

*Ameisensäure.* Dieselbe entfärbt bei Gegenwart von Mineralsäuren das Chamäleon selbst in der Wärme nicht; in einer alkalischen Flüssigkeit ist aber die Reaction



augenblicklich und bei gelinder Wärme vollständig. Aller Kohlenstoff wird zu Kohlensäure oxydirt:



Die Bestimmung der ameisensauren Salze kann daher nach der Methode ausgeführt werden, welche ich für die unterschwefligsauren Salze und die Jodüre vorgeschlagen habe. Nach den angegebenen Thatsachen wird es sogar möglich sein, die Ameisensäure und die Oxalsäure nach einander in derselben Flüssigkeit und mit demselben Reagens zu bestimmen, was sich auch durch den Versuch bestätigt hat.

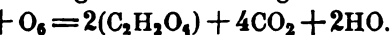
Obwohl ich mich in Gegenwärtigem nicht mit den stickstoffhaltigen Substanzen beschäftigen werde, will ich doch angeben, dass sich die Cyanwasserstoffsäure hinsichtlich ihrer Reaction auf das übermangansaure Kali wie die Ameisensäure verhält.

Die Oxalsäure und die Ameisensäure sind bis jetzt die einzigen organischen Verbindungen, deren sämmtlichen Kohlenstoff ich *direct* durch Berührung mit dem übermangansauren Kali in Kohlensäure umwandeln konnte. Die anderen in dieser Hinsicht geprüften oxydablen Körper scheinen unter denselben Umständen eine Art Spaltung zu erleiden und gleichzeitig zwei oder mehrere Oxydationsprodukte, wie Kohlensäure, Ameisensäure, Essigsäure etc. zu geben. Die Natur dieser verschiedenen Produkte ist bekanntlich vielfach untersucht worden, in Ermangelung geeigneter Methoden, konnten aber ihre relativen Mengen nicht festgestellt werden. Ich hoffe in dieser Hinsicht nützliche Beobachtungen machen zu können.

*Weinsäure.* Döbereiner und später Persoz haben gezeigt, dass sich die Weinsäure, bei der Einwirkung des übermangansauren Kalis unter Bildung von Ameisensäure und Kohlensäure zersetzt. Die Weinsäure ist ein sehr sauerstoffreicher Körper, das Verhältniss des Kohlenstoffs zum Sauerstoff ist, abgesehen von den Elementen des Wassers, ausgedrückt durch  $\text{C}_8\text{O}_6$ .

Wenn man das Chamäleon in eine mit Schwefelsäure versetzte Weinsäurelösung giesst bleibt die rothe Farbe in der Kälte, sie verschwindet aber beim Erwärmen auf

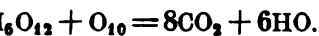
rend sich Kohlensäure entwickelt. Vor  
 Reaction scheidet sich Manganoxyd aus,  
 die Anwendung von titrirtem schwefel-  
 al nöthig macht. Wenn man den genü-  
 ss des Chamäleons zugefügt hat, so be-  
 rte Sauerstoff immer 6—7 Aeq. Mehr  
 unter den verschiedensten Umständen in  
 eratur, Concentration und Mengenver-  
 girenden Substanzen ausgeführt, gaben  
 tate, welche zwischen diesen Grenzen  
 araus, dass 6 Aeq. dem Minimum der  
 einsäure in saurer Lösung entsprechen  
 zu folgender Gleichung:



Ameisensäure.

ehen, ob dieser Ausdruck gut mit  
 es Versuchs übereinstimmt und habe  
 das Gewicht der gebildeten Kohlensäure  
 genau dem Gewicht des absorbirten  
 echend gefunden. Wenn man durch  
 t des absorbirten Sauerstoffs bezeichnet,  
 icht der Kohlensäure ausgedrückt sein

isensäure betrifft, so war es leicht, ihre  
 n Gemische selbst, so wie in den Destil-  
 esselben zu bestimmen. Ich wandte dazu  
 ene Methode an und habe nachweisen  
 enn man die Weinsäurelösung nach ein-  
 alkalisch macht, das übermangansaure  
 toff in Kohlensäure durch Aufnahme von  
 überführt, wovon 6—7 Aeq. von der  
 ebrige von der alkalischen Flüssigkeit  
 den:



Verfolgung dieser Untersuchungen werde  
 Reaktionen der der Weinsäure in dieser  
 e stehenden Säuren, wie der Aepfelsäure,  
 , Schleimsäure studiren und sodann die  
 Substanzen, die unter denselben Um-

ständen oxydabel sind, sowie die der Milchsäure, welche sich von den vorhergehenden Verbindungen durch die Natur und die relativen Mengen der aus ihr entstehenden Oxydationsprodukte unterscheidet. Es scheinen diese Produkte ausser Kohlensäure, Aldehyd und Essigsäure zu sein.

Endlich erwähne ich noch, dass das übermangansaure Kali ohne Wirkung ist auf Essigsäure, Buttersäure, Valeriansäure, Benzoësäure, Korksäure, Bernsteinsäure, Camphersäure etc.; sowie dass dasselbe sehr leicht und oft schon in der Kälte auf die meisten Brenzprodukte reagirt, wie z. B. auf die Pyrogallussäure, Citraconsäure, Itaconsäure, Aceton etc. Die Pyroweinsäure macht hiervon eine Ausnahme, sie oxydirt sich selbst in der Siedhitze nicht.

---

## LXXXIV.

### Die voluminometrische Analyse der Milch mittelst übermangansauren Kalis

welche E. Monier kürzlich beschrieben hat (*Compt. rend.* 1858. t. XLVI. (No. 5.) p. 236), und zu welcher er zwei titrirte Flüssigkeiten, eine Caseïn die andere Albumin enthaltend, anwendet, kann auch mit *einer* titrirten Flüssigkeit ausgeführt werden. Der Verf. hat sich nämlich durch neuere Versuche (*Compt. rend.* 1858. t. XLVI. (No. 8.) p. 425) überzeugt, dass gleiche Gewichte von Caseïn und von Albumin gleiche Volumina der Chamäleonlösung reduciren, und dass daher bei Analyse der Milch die anfangs von ihm verwendete titrirte Albuminlösung nicht nöthig ist. Es kann mit der titrirten Caseïnlösung allein eben so gut das Albumin der Milch bestimmt werden, welches sich in der mit Essigsäure coagulirten und abfiltrirten Flüssigkeit findet.

Das Verfahren gründet sich auf folgende Thatsachen:

1) Die mit Wasser verdünnte und angesäuerte Milch entfärbt die Chamäleonlösung nur in Folge ihres Gehalts an Caseïn und Albumin.

2) Die Butter und der Milchzucker äussern keine desoxydirende Wirkung.

*s Caseins.* Man bestimmt das Volumen  $V$  Lösung, welches durch 10 C. C. einer bt wird, die 2 p. C. Casein enthält, und 10 C. C. der mit Wasser verdünnten und ch so lange von derselben Chamäleon- nde rosa Färbung eintritt. Bezeichnet man rauchte Volumen der Manganlösung mit  $V'$  in demselben Verhältniss, wie die ins in der titrirten Flüssigkeit und in der ch, und es kann für  $V'$  durch eine ein- leicht ein Zahlenwerth gefunden werden, *s Albumins.* Man erwärmt 10 C. C. der , und bringt durch Zusatz eines Tropfens Casein und alle Butter zum Gerinnen und räscht gut aus, säuert das Filtrat, welches hält, an, und bestimmt das Volumen  $V''$  ung, welche davon entfärbt wird.  $V''$  und gleichfalls in dem Verhältniss wie die. umins in der Milch und des Caseins in igkeit, und der Zahlenwerth für  $V''$  wird en gefunden, weil gleiche Mengen von Albumin ganz gleiche Wirkung auf Cha- gen, da beide gleichviel reduciren.

*er Butter.* Man bringt das Coagulum von uf ein Filter, trocknet dasselbe und be- a Gewicht  $P$ . Zieht man davon das Ge- ins ab, wie es oben gefunden wurde, so z die Menge der Butter.

beschreibt der Verf. eine Methode zur *Mehlsorten* mittelst der Chamäleonlösung, folgende Thatsachen gründet: 1) Auf die Mehlsubstanzen in verdünnter Salzsäure; ung des Chamäleons durch die stickstoff- heile: Gluten, Fibrin, Casein und Albumin drauf, dass die stickstofffreien Substanzen, ose etc., keine Wirkung äussern.

edient sich bei diesen Versuchen eines welchem ein für allemal der Stickstoff- ist, und welches in Flaschen mit einge-

geschliffenem Stöpsel vor Feuchtigkeit und Zersetzung geschützt aufbewahrt wird. Von diesem Mehle bringt man 0,3 Grm. in einen Kolben, setzt verdünnte Chlorwasserstoffsäure zu und lässt einige Minuten kochen, ebenso verfährt man zu gleicher Zeit mit 0,3 Grm. des zu untersuchenden Mehls. Darauf bestimmt man die Volumen  $V$  und  $V'$  der Chamäleonlösung, welche nöthig sind, diesen Flüssigkeiten gleiche rosa Färbung zu ertheilen; da nun die Volumen proportional den stickstoffhaltigen Substanzen sind, so wird, wenn  $A$  den Stickstoff des Probe-Mehls und  $X$  den des zu prüfenden Mehls bezeichnet:

$$X = A \frac{V'}{V}.$$

Zur Vermeidung von Irrungen, ist es nöthig, in beiden Versuchen gleiche Mengen der Säure zu nehmen und gleich lange Zeit kochen zu lassen.

*Bestimmung der Stärke.* Aus dem auf die beschriebene Weise bestimmten Stickstoff ergibt sich die Menge der stickstoffhaltigen Bestandtheile des Mehls. Man erhält die Menge der stickstofffreien, wie der Stärke, des Dextrins, der Glycose, der Fette etc., wenn man von 100 Th. des getrockneten Mehls das Gewicht der stickstoffhaltigen Bestandtheile abzieht. Die Bestimmung des Stickstoffs im Mehl gelingt auf solche Weise in kurzer Zeit und ohne Anwendung eines Apparats, während die Bestimmung der Stärke mehr Zeit erfordert, weil sie das Austrocknen eines bekannten Gewichts des Mehles nöthig macht.

Eine grosse Menge stickstoffhaltiger, in Wasser oder Säuren löslicher Körper, üben auf das Chamäleon eine mehr oder weniger bemerkbare desoxydirende Wirkung aus. Man könnte desshalb vielleicht durch analoge Methoden, wie die oben beschriebene, diese Körper bestimmen, so etwa den Stickstoff der Cerealien und Leguminosen, deren stickstoffhaltige Substanzen dieselbe Zusammensetzung haben, und löslich in Chlorwasserstoffsäure sind.

Das Legumin reagirt eben so wie das Gluten.

Zu den nicht auf das Chamäleon wirkenden stickstoffhaltigen Substanzen gehören unter Andern die meisten Pflanzenbasen und der Harnstoff.

## LXXXV.

## Ueber die Bestimmung des Mangans, des Nickels, Kobalts und des Zinks

hat A. Terreil (*Compt. rend.* 1857. t. XLV. (No. 17) p. 652) die nachfolgenden Versuche gemacht, welche zeigen, dass die Fällung der erwähnten Metalle aus alkalischer Lösung durch Schwefelammonium unvollständig ist, wenn Ammoniaksalze zugegen sind.

Die Mangansalze geben bei Gegenwart von Ammoniaksalzen mit Schwefelammonium einen schmutzig weissen bis hellgelben Niederschlag, der um so mehr die erste Farbe hat, je mehr Ammoniaksalze vorhanden sind. Enthält die Flüssigkeit ausserdem noch freies Ammoniak, so ist das gefällte Schwefelmetall schwefelgelb. Alle diese Niederschläge bräunen sich an der Luft und enthalten nicht alles vorhandene Mangan. Die abfiltrirten Flüssigkeiten, welche nicht mehr durch Schwefelammonium gefällt werden, hinterlassen beim Verdampfen und Glühen einen Rückstand von Mangan, der um so beträchtlicher ist, je mehr Ammoniak und Ammoniaksalze vorhanden waren und je schwefelhaltiger das Schwefelammonium ist. Wenn man zu einem Mangansalze so viel Ammoniaksalz zufügt, dass durch freies Ammoniak keine Trübung mehr entsteht, so wird das Mangan nun durch Schwefelammonium nicht gefällt. Es bedarf das Mangansalz ungefähr des 60fachen seines Gewichts an Ammoniaksalz und eines Ueberschusses an Ammoniak, wenn diese Reaction gut eintreten soll.

Die neutralen oder sauren Nickelsalze werden bekanntlich durch Schwefelammonium schwarz gefällt und das Schwefelmetall ist in einem Ueberschusse des Fällungsmittels etwas löslich. Fügt man zu einer mit überschüssigem Ammoniak versetzten Nickellösung 2—3 Tropfen Schwefelammonium, so erhält man einen braunen Niederschlag, der sich augenblicklich wieder auflöst, während die blaue Farbe der Flüssigkeit in eine mahagonibraune übergeht.

Bei weiterem Zusatz von Schwefelammonium entsteht der braune Niederschlag von Neuem und löst sich endlich in einem Ueberschusse des Fällungsmittels.

Eben so unvollständig ist die Fällung der neutralen oder sauren Salze des Kobalts und des Zinks durch Schwefelammonium bei Gegenwart von Ammoniak und dessen Salzen, wie der durch Verdampfen der filtrirten Flüssigkeit bleibende Glührückstand zeigt. Bei Kobalt ist die filtrirte Flüssigkeit mahagonibraun.

Das Chromoxyd, das sich beim Behandeln eines violetten Chromsalzes mit Ammoniak in der Kälte auflöst, wird nicht durch Schwefelammonium aus dieser Lösung gefällt.

Es ist hier von Metallen die Rede, deren Oxyde in Ammoniak löslich sind, und deren saure Lösungen nicht durch Schwefelwasserstoff gefällt werden.

Nur die Eisenoxydulsalze zeigen die Eigenschaft, durch Schwefelammonium unvollständig gefällt zu werden, nicht, obwohl das Eisenoxydulhydrat sehr löslich in Ammoniak ist und seine saure Lösung nicht durch Schwefelwasserstoff gefällt wird.

Eben so hat sich der Verf. überzeugt, dass auch die Metalle, deren Oxyde gleichfalls in Ammoniak löslich sind, aber deren saure Lösungen von Schwefelwasserstoff gefällt werden, wie Cadmium, Kupfer, Silber etc. unter denselben Umständen nicht die Eigenschaften wie Mangan, Nickel etc. zeigen.

Da nun in neutralen oder sauren Flüssigkeiten, welche keine Ammoniaksalze enthalten, durch Schwefelammonium, das selbst mit Schwefel gesättigt ist, die erwähnten Erscheinungen nicht eintreten, so schlägt der Verf. vor, zur Abscheidung des sämmtlichen Schwefelmetalls die ammoniakalische und schwefelammoniumhaltige Flüssigkeit so lange zu kochen bis sie entfärbt ist und dasselbe im Gemenge mit dem niedergefallenen Schwefel durch Filtration abzuschneiden; oder, noch besser, die Flüssigkeiten zur Trockne zu verdampfen und den Rückstand zu glühen, um den überschüssigen Schwefel und die Ammoniaksalze zu entfernen, das Schwefelmetall bleibt dann als Rückstand.

ngan, Nickel, Kobalt und Zink in einer bestimmen, so ist es nöthig, die Lösung verdampfen und alle Ammoniaksalze aus durch Glühen zu vertreiben.

---

## LXXXVI.

### Darstellung des Uranoxydes

*Compt. rend.* 1858. t. XLVI. (No. 11) p. 530  
ergeben, welche sich auf die grosse Veralkali-Bicarbonate zum Uranoxyd und die des Urans zum Schwefel gründet.

Pechblende in Salpetersäure, fügt Wasser ungefähr 30° mit Schwefelwasserstoff und Sulfidverbindungen von Arsen, Kupfer und Zinn, die Flüssigkeit oxydirt man das Eisen wieder, durch Chlor oder durch warme Salpetersäure, einzu und sättigt durch Ammoniak, wo die Lösung bleibt. Bringt man in diese Lösung eine gesättigte doppelkohlensaure Natronlösung von Neuem und rasch Schwefelwasserstoff ein, so fällt Zink, Eisen, Nickel und Kobalt gefällt, das Uranoxyd in Lösung bleibt. Man wäscht diese Lösung in einer verdünnten Lösung von mit Kohlenstoff gesättigtem doppelkohlensauren Natron, die mit Schwefelwasserstoff versetzt ist. Durch Verdampfen der Lösung und Glühen erhält man das Uranoxyd.

Man beachte, dass das doppelkohlensaure Ammoniak nicht gegeben wird. Man würde dann bei seiner Analyse durch Glühen, vielleicht unter Einwirkung von salpetersaurem Ammoniak, ein von Alfröden freies Uranoxyd erhalten.

Bei der Ausführung dieses Verfahrens Sorge zu nehmen, während des Einleitens des Schwefelwasserstoffes, dass die saure Flüssigkeit stets überschüssige



Kohlensäure in der Lösung vorhanden ist, weil diese das Uran vor der Schwefelung schützt, und die Schwefelmetalle hindert, lösliche Sulfosalze zu bilden. Es geschieht dies, indem man das Gas aus einem Apparat entwickelt, in welchem sich neben dem Schwefeleisen Marmor befindet. Schadet die Gegenwart von etwas Alkali im Uranoxyd nichts, so kann man die Weinsäure durch Weinstein ersetzen.

---

## LXXXVII.

### Miscellen, chemischen und physikalischen Inhalts.

Von

Prof. Böttger.

(Im Auszuge aus d. Jahresber. d. physik. Vereins zu Frankfurt a. M. 1856—57.)

#### 1. Ueber das bei der Elektrolyse des Antimonchlorids an der Kathode sich ausscheidende Metall.

Gore\*) beobachtete, dass wenn man unter Mitbewer- dung einer schwach wirkenden, kleinen Smee'schen Batterie von 1 oder 2 Plattenpaaren, den officinellen *Liquor Stibü chlorati* zerlege, so zwar, dass die positive Elektrode mit einem Stück *Antimon* und die negative Elektrode mit einem entsprechend grossen Stück Kupferblech verbunden werde und beide Metallstücke in der zu zerlegenden Flüssigkeit circa 2—3 Zoll einander gegenüber ständen, sich nach kürzerer oder längerer Zeit auf das Kupferblech metallisches, spiegelglänzendes Antimon ablagere, welches nach einer gewissen erlangten Dicke, aus der der Elektrolyse unterworfenen Flüssigkeit herausgezogen, beim Ritzen oder Reiben mit einer harten Substanz, desgleichen beim sanften Schlagen, *unter Erhitzung und Explosion und unter gleichzeiti-*

---

\*) Dies. Journ. Bd. LXIV, p. 439.

*ger Ausstossung eines weissen Dampfes in viele kleinere Stücke zerspringe.*

Was die Erklärung dieses sonderbaren Phänomens betrifft, so könnte man auf den ersten Anblick versucht werden, zu glauben, es existire das Antimon in zwei verschiedenen allotropischen Zuständen, und gehe das elektrolytisch gewonnene Metall beim Ritzen oder beim schwachen Erwärmen aus dem einen in den andern Zustand über; dass dem aber nicht so sei, davon werden wir uns bald überzeugen, nachdem ich zuvor erst in der Kürze das von mir befolgte Verfahren der Gewinnung des die erwähnte auffallende Erscheinung zeigenden Antimons werde näher beschrieben haben.

Ein beim Ritzen augenblicklich, unter starker Erhitzung zerplatzendes oder in Stücke zerstäubendes Antimon gewinnt man sehr leicht, wenn man sich zur Zerlegung des officinellen Chlorantimons von 1,350 spec. Gew. einer *schwach und möglichst constant wirkenden Batterie irgend einer Art*, aus circa 2 oder 3 Plattenpaaren bestehend, bedient. Zu meinen Versuchen dienten meist *drei*, 6 Zoll hohe und 4 Zoll weite, mit 5 p. C. Schwefelsäure haltigem Wasser gefüllte *Kupferbecher*, in welche entsprechend grosse, mit Kochsalzlösung gefüllte Thonzellen, zur Aufnahme von nicht amalgamirten Zinkblöcken, gestellt wurden. Das Gefäss, worin die Zersetzung des Chlorantimons vor sich ging, bestand aus einem weiten Becherglase mit parallelen, senkrechten Wänden. Um gleich eine grössere Anzahl von Exemplaren explodirender Metallstücke zu erzielen, verband ich stets 6—8 unter einander verknüpfte, 3—4 Zoll lange, senkrecht und in gleichen Abständen von ungefähr 4 Linien aufgestellte dünne Kupferdrähte mit der negativen Elektrode. Als positive Elektrode fungirte ein entsprechend grosses, ziemlich dickes, an einen starken Kupferdraht angegossenes Stück käuflichen Antimons, welches in einem Abstände von 3 Zoll, innerhalb der Chlorantimonlösung, von jenen Kupferdrähten angebracht war. Alle 24 Stunden wurden die stromerregenden Flüssigkeiten erneuert, die Zinkblöcke abgewaschen, und so meistentheils schon innerhalb 2, höchstens 3 Tagen sämtliche Kupfer-

drähte mit (einige Linien) dickem, silberglänzenden Antimon überwachsen erhalten. Auf diese Weise bin ich in kurzer Zeit in den Besitz einer grossen Anzahl von zu den mannichfaltigsten Versuchen geeigneten Antimonstücken gekommen. Da die officinelle Chlorantimonlösung, in Folge vorwaltender Salzsäure, sehr stark sauer reagirt und überdies ohne Ausnahme eine *gelbliche* Farbe zeigt, welche diese Farbe jedoch, sonderbarer Weise, *während der Elektrolyse* nach Verlauf von ungefähr 24 Stunden, *völlig verschwindet* (nach längerem Hinstellen der Flüssigkeit in einem *offenen* oder *verschlossenen* Gefässe aber, und zwar dem elektrischen Strome entzogen, sich stets wieder erneuert), so vermutete ich anfangs, dass diese gelbliche Farbe möglicher Weise von einem geringen *Eisengehalte* des Chlorantimons herrühre, und dass vielleicht gerade dieser Eisengehalt des Chlorantimons, bei der Elektrolyse des letzteren, die Veranlassung zur Erzeugung einer Art von Réaumur'scher *Eisen-Antimonlegirung* \*) gebe, von welcher bekannt ist, dass sie bei mässig starker Friktion an einer scharfkantigen stählernen Feile, unter Ausstossung weisser Dämpfe (bestehend während von verbrennendem Antimon) *Funken sprüht*. Es war sehr wohl denkbar, dass, im Falle jene Prämisse gegründet, sich auf elektrolytischem Wege eine in *bestimmten Mischungsverhältnissen* auftretende, und eben deshalb mit den genannten Eigenschaften in einem besonders hohen Grade begabte Legirung erzeugen werde. Diese Vermuthung fand ich indess *nicht bestätigt*, denn obwohl ich bei der elektrochemischen Zerlegung einer völlig eisenfreien, chlorantimonmisch reinen Auflösung von *Brechweinstein* kein mit expandirenden Eigenschaften begabtes Metall zu erzielen vermochte, so sah ich doch auf der anderen Seite stets mit grosser Leichtigkeit ein solches hervorgehen, wenn ich mich einer chemisch reinen, *völlig eisenfreien*, aus sogenanntem

\*) Man erhält die Réaumur'sche Eisen-Antimonlegirung leicht, wenn man zu 2 Theilen geschmolzenem, mit Kohlengestiebe wohl überdecktem Gusseisen 1 Theil metallisches geschmolzenes Antimon fügt, das Gemisch umrührt und schnell erkalten lässt; dasselbe wird von einem Stahlmagnete *nicht* afficirt.

tem Algarothpulver eigens bereiteten *Chlorantimonlösung* bediente.

Sollte es vielleicht gar eine feste *Antimonwasserstoff-*Verbindung geben, welche bei mässig starker Friktion oder durch Druck oder durch Schlag jene auffallende Erscheinung des explosionartigen Zerspringens zeigt? Die *Möglichkeit* der Entstehung einer solchen Verbindung bei der elektrolytischen Zerlegung einer salzsäurehaltigen Chlorantimonlösung war nicht zu bezweifeln, indess haben fortgesetzte, diesen Punkt mehr und mehr aufhellende Versuche gezeigt, dass auch die Annahme einer Antimonwasserstoff-Verbindung hier unzulässig ist. Ritzt man nämlich ein auf elektrolytischem Wege erzeugtes Antimonstängelchen *unter Wasser von mittlerer Temperatur* (von + 10 bis 12° R.) mit einem zugespitzten Eisenstabe, so lässt sich dasselbe zwar, zufolge seiner Sprödigkeit, mit Leichtigkeit zerbröckeln, indess bemerkt man hierbei *weder eine Temperaturerhöhung, noch eine Entwicklung von Wasserstoffgas oder irgend eine besonders auffallende Erscheinung*. Ritzt man dagegen ein solches Antimonstängelchen unter destillirtem Wasser, welches zuvor bis auf circa 60° *erhitzt* worden war, so sieht man das Stängelchen *unter starkem Zischen in eine Menge kleinerer Stücke zerfallen, das Wasser wird dabei von einem sich ausscheidenden weissen flockigen Körper getrübt und reagirt augenblicklich auffallend sauer*. Diese letztere Erscheinung führt uns in der Beurtheilung der chemischen Constitution jenes räthselhaften Körpers einen Schritt weiter, obwohl seine wahre Natur dadurch noch immer unerklärt bleibt.

Bringt man auf vorerwähnte Weise in Wasser von + 60° R. *mehrere* Antimonstängelchen durch Ritzen zum Zerfallen, so lassen sich darin *freie Salzsäure* und sogenanntes *Algarothpulver* (Antimonoxychlorid) mit Leichtigkeit erkennen. Da nun das Zerspringen und explosive Umherstieben jener Antimonstängelchen in bald grössere bald kleinere Stücke nicht bloß durch Ritzen oder Schlagen, sondern auch durch Temperaturerhöhung (nach meiner Beobachtung bei + 160° R.) erfolgt, so suchte ich die bei jenem Vorgange auftretenden flüchtigen Dämpfe in einer

an dem einen Ende verschlossenen langen, engen Glasköhre zu condensiren, um sie einer genaueren Prüfung unterwerfen zu können. Eine grosse Anzahl in dieser Richtung angestellter und sehr sorgfältig durchgeführte Versuche ergaben sämmtlich, in qualitativer Hinsicht durchaus gleiche, in quantitativer Hinsicht aber völlig verschiedene Resultate. Es entwickelt sich nämlich beim Erhitzen solcher Antimonstängelchen in, der atmosphärischen Luft keinen Zutritt gestattenden gläsernen Destillationsgefässe ohne Ausnahme, *wasserfreies Antimonchlorid* (sogenannte Spiessglanzbutter), welches sich als eine starre, farblos durchscheinende, krystallinische, weiche Masse an den kalten Innenwänden des Destillationsgefässes ansetzt. Die Menge dieses Chlorids in der explodirenden Metallmasse ist, wie gesagt, sehr verschieden, sie variirt, meinen Beobachtungen zufolge, zwischen 3,03 bis 5,83 p. C.

Es liegt die Vermuthung nahe, es möchte das Vorhandensein von wasserfreiem Antimonchlorid in jener Metallmasse vielleicht nur ein ganz *zufälliges* sein, indem aller Theorie schnurstraks entgegen unmöglich angenommen werden könnte, dass bei der Elektrolyse eines (sei es in Wasser oder in Salzsäure gelösten) *Chlorides* an der *Kathode* jemals eine Ausscheidung von *Chlor* stattfinden würde, aber wenn Beispiele der Art zur Zeit auch noch nicht bekannt sind, so kann doch hier in unserem Falle auf die Bestimmteste nachgewiesen werden, dass die in jener explodirenden Metallmasse enthaltene Chlorverbindung keineswegs als ein bloß *zufälliger, rein mechanischer Gemengtheil* figurire. Denn wäre dies der Fall, so müsste sich das Chlor bekanntlich in Wasser so überaus leicht lösliche, ja an der Luft von selbst zerfliessende Antimonchlorid auch auf *mechanischem Wege durch blosses Ausspülen mit Wasser* von jener *explodirenden Metallmasse entfernen* lassen können. Das ist aber nicht so!

Ich habe im Vorgehenden gezeigt, dass das mit explodirenden Eigenschaften begabte Antimon in Wasser von *mittlerer Temperatur*, beim Ritzen keine besonders auffallende Erscheinung erkennen lasse. In der That kann man sorgfältig abgewaschene, ja selbst mit *siedendem Wasser* zuv

einige Zeit lang behandelte Antimonstängelchen der Art, in einem Porcellanmörser, mit *kalt*em *destillirtem* Wasser überschüttet, mittelst eines Pistills *anhaltend zerstoßen*, ohne dass man das Wasser im mindesten hierbei sich trüben oder eine saure Reaction annehmen sieht, was doch unstreitig erfolgen müsste, wenn jene Annahme von einer blossen *mechanischen Einsprengung* des Antimonchlorids gegründet wäre. Wenn ich nun auch zur Zeit noch nicht im Stande bin, ein klares Bild von jener scheinbar ganz anomalen Verbindung von Antimonchlorid mit metallischem Antimon zu entwerfen, so glaube ich doch durch den zuletzt angeführten Versuch bewiesen zu haben, dass von einer *blos mechanischen Bindung* von Antimonchlorid hier nicht wohl die Rede sein könne. Mir scheint das *Chlor* an der *Kathode*, bei der Elektrolyse eines Chlorides, mit dem Auftreten von *Silber* oder von *Silbersuperoxyd* an der *Anode*, bei der elektrochemischen Zerlegung von Silbernitrat in einer gewissen Relation oder Parallele zu stehen. Sei dem nun aber wie ihm wolle, so glaube ich durch vorstehende Thatsachen doch wenigstens *einige* dunkle Punkte in ein helleres Licht gestellt und vielleicht Veranlassung gegeben zu haben, dass das in Rede stehende höchst interessante Factum recht bald auch noch von *Andern* experimentell werde weiter verfolgt werden.

Was die Erhitzung betrifft, welche sich beim Ritzen des elektrolytisch gewonnenen Antimons momentan zu erkennen giebt, so ist dieselbe sehr bedeutend, indem die von mir dabei beobachtete Temperatur des Metalls fast in allen Fällen sich bis auf  $+200^{\circ}$  R. erhebt. Umwickelt man ein solches Antimonstäbchen vor dem Lädiren mit guter *Schiesswolle* (die meinen Beobachtungen zufolge bei  $184^{\circ}$  R. sich momentan zersetzt) oder mit einem Streifen *Stanniol*, und ritzt es alsdann an irgend einer Stelle, so erfolgt im ersteren Falle eine Entzündung, respective Verpuffung der Schiesswolle, im letzteren eine vollkommene Schmelzung des Zinns. Lässt man den Strom einer aus 3 Volta'schen Elementen bestehenden, stark geladenen Bunsen'schen Batterie durch einen circa 2 Linien dicken und 1 Zoll langen Antimonfaden gehen, so erfolgt gleichfalls ein

augenblickliches Zerstieben des Metallfadens, unter Aufstossung einer grossen Menge, blaues Lakmuspapier auf die stärkste röthenden, Antimonchloriddampfs; ganz dasselbe geschieht, wenn man eine kleine, mässig stark geladene Leidner Flasche mit dem elektrolytisch gewonnenen Antimonstabe entladet oder ihn mit dem einen oder dem anderen Ende der Inductionsspirale eines Ruhmkorff'schen Apparates in Verbindung setzt und dann das andere Ende des Inductionsdrahtes dem Antimonstabe so nahe bringt, dass ein Funkenstrom entsteht.

Zerbricht man einen elektrolytisch gewonnenen Antimonstab unter Wasser von mittlerer Temperatur in grobe Stücke, so sieht man, wie ich bereits oben angegeben, dass das Wasser sich weder erwärmen, noch im mindesten trüben, trocknet man aber einzelne grössere Fragmente der zerbröckelten Metallmasse schnell recht sauber mit weichem Fliesspapier ab und ritzt sie hierauf oder schlägt sie, auf Papier gewickelt, leise mit einem Hammer, so erfolgt augenblicklich eine Zerstiebung der Fragmente und eine gleichzeitige Entwicklung von Antimonchloriddämpfen. Ich habe explodirende Antimonstäbchen *ein halbes Jahr* lang locker in Baumwolle gepackt, in gewöhnlichen Pappschaufeln aufbewahrt, ohne eine merkliche Abnahme ihrer Eigenschaften zu entdecken.

Dass die mehrerwähnte *Chlorverbindung* in der explodirenden Metallmasse bei dem Phänomene des Verpuffens oder Zerstiebens eine *Hauptrolle* spielt, dass überhaupt nur aus einer *stark gesäuerten Chlorantimonlösung* eine explodirende Metallmasse gewonnen werden könne, davon wird sich Jeder leicht überzeugen, der versucht, den rätselhaften Körper aus einem *andern, keine Chlorverbindungen* enthaltenden Antimonsalze darzustellen. Weder aus dem Brechweinstein (dem weinsauren Antimonoxyd-Kali), noch aus dem sogenannten Schlippe'schen *Salze* (dem Schwefelantimon-Schwefelnatrium) vermochte ich ihn zu gewinnen.

Versetzt man eine officinelle Chlorantimonlösung lange mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron, so die freie Salzsäure darin fast, jedoch nicht ganz neutralisirt.

sirt ist, und zerlegt diese Chlorantimon-Chlornatriumlösung mittelst der vorhin erwähnten ziemlich constant wirkenden kleinen Batterie, so gewinnt man nach Verlauf von circa 4 Tagen eine so starke, silberglänzende metallische Ablagerung, wie die ist, welche man schon innerhalb zweier Tage aus der gewöhnlichen officinellen stark sauren Chlorantimonlösung resultiren sieht. Die Metallablagerung erwies sich frei von Natrium, zeigte aber das Phänomen des Ausstossens dicker, weisser, ätzend saurer Dämpfe beim blossen schwachen Ritzen *nicht*; setzte man es aber einer *Erhitzung* oder auf einer Unterlage von Papier einem *starken* Stosse oder Schläge mit einem Hammer aus, so zeigte es das gleiche Phänomen wie das aus blosser Chlorantimonlösung gewonnene Produkt.

Schliesslich verdient auch noch angeführt zu werden, dass wenn man die Zerlegung der Chlorantimonlösung auf die Weise in Ausführung bringt, dass man die mit der Kathode verbundenen Kupferdrahtstifte, statt sie dem mit der Anode communicirenden Antimonstücke direct in der Flüssigkeit gegenüberzustellen, vielmehr in eine besondere mit der Chlorantimonlösung angefüllte mattgebrannte Thonzelle einsenkt, man vergeblich auf das Erscheinen einer explodirenden Metallmasse zu hoffen hat.

## 2. Ueber die Gewinnung eines sich nicht leicht zersetzenden Kupferoxydhydrats.

Die Darstellung eines reinen Kupferoxydhydrats ist bekanntlich, wegen seiner leichten Zersetzbarkeit in Folge seines locker gebundenen Hydratwassers, mit mancherlei Schwierigkeiten verknüpft. Folgende Methode giebt bei grosser Leichtigkeit und Sicherheit der Ausführung stets ein völlig untadelhaftes Präparat, welches selbst im feuchten Zustande oder mit warmem Wasser behandelt, nicht die allergeringste Zersetzung befürchten lässt. Man digerire zu dem Ende das bekannte, durch die unvollkommene Fällung einer Kupfervitriollösung mittelst Aetzammoniakflüssigkeit resultirende, gehörig ausgesüsste, körnig krystallinische, grüne basische Kupfersalz mit einer nicht zu schwachen Lösung von Aetzkali oder Aetznatron bei mitt-



lerer Temperatur, wobei man in wenig Augenblicken die grüne Farbe dieses basischen Salzes in eine schön himmelblaue Farbe, in die des reinsten Hydrats übergeht, sieht. Das so dargestellte Präparat lässt sich wegen seiner körnig krystallinischen Structur mit grosser Leichtigkeit und in aller kürzester Zeit aussüssen, behält in mässiger Wärme getrocknet, ja selbst im *feuchten* Zustande willkürlich lange aufbewahrt, seine himmelblaue Farbe unverändert bei, und erweist sich bei genauer Prüfung als völlig rein. Eine wesentliche Bedingung zur Erzielung eines Hydrats von solch einer körnig krystallinischen Structur ist, dass das zu seiner Bereitung dienende grüne basische Salz gleichfalls zuvor diesen Aggregatzustand zeige. Diesen erzielt man aber sehr leicht, wenn man die Aetzammoniakflüssigkeit nach und nach zu einer *siedend heissen* *fortan im Sieden zu erhaltenden* Kupfervitriollösung schüttet und mit dem Zusetzen des Ammoniaks in dem Augenblicke aufhört, wo das sich ablagernde basische Salz eben Miene macht, eine schwach bläuliche Farbennüance anzunehmen.

### 3. Ueber eine neue Bereitungsweise von Bleisuperoxyd und Wismuthsuperoxyd.

Bisher war man bekanntlich der Ansicht, dass bei der Behandlung von kohlen-saurem Bleioxyd mit einer Auflösung von Chlorkalk in der Wärme kein von Chlorblei freies Bleisuperoxyd gewonnen werden könne. Wenn man indes ein frisch bereitetes, noch feuchtes kohlen-saures Bleioxyd einigemal hintereinander mit oftmals erneuerter Chlorkalklösung in der Siedhitze behandelt, und zuletzt das auf diese Weise resultirende Superoxyd wiederholt mit heissem Wasser aussüsst, so erhält man dasselbe in der That frei von Chlorblei. Ja, meinen Beobachtungen zufolge, lässt sich selbst reines, *frisch gefälltes Chlorblei* mit Leichtigkeit bei seiner Behandlung mit Chlorkalklösung in der Siedhitze *vollständig* zersetzen und in Bleisuperoxyd überführen. Kocht man nämlich frisch gefälltes (durch Zerlegung eines Auflöser) von Bleinitrat mittelst Kochsalzsolution bereitetes) Chlorblei zu wiederholten Malen mit einer klaren,

lösung, so sieht man in kurzer Zeit ein  
sches Bleisuperoxyd resultiren, das, ge-  
n Wasser ausgesüsst, sich als vollkommen  
Thatsache, dass das Chlor im Chlorblei,  
beständigen Chlorverbindung, durch den  
terchlorigen Säure im Chlorkalk gänzlich  
ist besonders in theoretischer Beziehung  
und erscheint gewissermassen als ein  
bekannten Erfahrung der Austreibung des  
, bei dem Erhitzen einer Auflösung von  
mit letzterem, wobei als Endresultat  
Kali entsteht.

nach erwiesen ist, dass *Chlorblei* durch die  
Auflösung von Chlorkalk in der Sied-  
Bleisuperoxyd übergeführt werden kann,  
h die Annahme, es könne ein mittelst  
eioxyd und Chlorkalklösung bereitetes  
ei von Chlorblei erzielt werden, keines-  
fertigt. Da indess auch bei dieser letz-  
sweise des Bleisuperoxyds ein längeres  
präparats mittelst heissen Wassers eine  
lige Bedingung ist, wie erfahrungsmässig  
nung aus Mennige und Salpetersäure, so  
nen einfacheren Weg zur Bereitung dieses  
neueren Zeit zu technischen Zwecken  
adung kommenden Körpers zu ermitteln.  
auf folgende Weise, nach deren genauer  
sich eines vollkommen reinen Präparats  
halten darf. Man versetze eine concen-  
r angesäuerte) Auflösung von neutralem  
oxyd (selbst eine trübe durchs Filter ge-  
ses Salzes erweist sich als brauchbar) in  
einer frisch bereiteten vollkommen klaren  
chlorkalk, und zwar in einem solchen Ver-  
durch nicht die ganze in Arbeit genom-  
Bleiacetats zerlegt wird, sondern ein  
n Salzes in Lösung bleibt, fahre dann  
n noch einige Zeit fort, lasse absetzen,  
dem Niederschlage stehende Flüssigkeit,

ersetze solche durch eine Portion frischer Chlorkalklösung und wiederhole dies so oft, unter fortwährendem Erhitzen des Ganzen, bis das Superoxyd die bekannte dunkelbraune Farbe angenommen. Ein auf diese Weise bereitetes Superoxyd hat ein körnig krystallinisches Ansehen, lässt sich verhältnissmässig sehr kurzer Zeit äusserst leicht aussüßen und erweist sich völlig frei von Chlor.

Zur schnellen Erzeugung eines *Wismuthsuperoxyds* bei folgendes Verfahren mir stets ein erwünschtes Resultat ergeben: Man bringe Natronhydrat in einer etwas weiten schmiedeisernen Schale in glühenden Fluss, was ab, bis dasselbe ganz ruhig, ohne Blasenwerfen fliesst, und trage dann, unter fortwährendem Umrühren mit einem Eisenspatel, in kleinen Portionen, basisch salpetersaures Wismuthoxyd (sogenanntes *Magisterium bismuthi*) ein; fahre wenn eine gehörige Quantität des basischen Salzes eingetragen, noch so lange mit dem Erhitzen und Umrühren der Masse fort, bis sie fast schwarz oder schwarzbraun gefärbt erscheint, giesse sie dann auf eine Stein- oder Eisenplatte aus, pulvere und behandle sie in der Siedhitze mit Wasser, lasse das röthlichbraun erscheinende Pulver sich absetzen und digerire es schliesslich in der Kälte mit verdünnter reiner Salpetersäure, süsse es endlich gehörig mit Wasser aus und trockne es. Die Farbe des auf diese Weise gewonnenen Superoxyds ist der des Bleisuperoxyds völlig gleich.

#### 4. Ueber die Entstehung von Untersalpetersäure und Salpetersäure durch Decomposition der atmosphärischen Luft mittelst Inductionselektricität.

Es ist eine bekannte Erfahrung, dass bei wiederholten elektrischen Entladungen, insbesondere bei dem öfteren Entladen einer innerhalb eines begrenzten, mit atmosphärischer Luft gefüllten Raumes aufgestellten Lane'schen Flasche, sich in kurzer Zeit ein deutlicher Geruch nach Untersalpetersäure zu erkennen giebt. Um nun eine solche Decomposition der atmosphärischen Luft durch statische Elektricität auf eine recht instructive, dabei äusserst einfache Weise, in einer verhältnissmässig ganz kurzen Zeit

einen grösseren Zuhörerkreise vorzuführen, dürfte die Benutzung der mittelst eines Ruhmkorff'schen Apparats erzeugten Inductionselektricität ganz besonders zu empfehlen sein. Es ist zur Anstellung dieses lehrreichen Versuches nichts weiter nöthig, als eine circa 4—6 Zoll weite Glaskugel, oder in Ermangelung einer solchen, eine gewöhnliche Glasflasche von entsprechender Grösse, an zwei diametral gegenüberliegenden Seiten mittelst eines kleinen Drillbohrers zu durchbohren und in die so erhaltenen zwei Oeffnungen 2 Platindrähte (etwa mit Siegelack) derart zu befestigen, dass ihre aufs feinste zugespitzten Enden im Innern der Glaskugel sich etwa (je nach der Wirksamkeit des Inductionsapparates) auf 2—3 Linien gegenüberstehen. Die ausserhalb der Kugel hervorragenden Enden dieser Platindrähte werden zu kleinen Oehren umgebogen und die entblössten Enden der Inductionsspirale darin eingehakt. Sorgt man dafür, dass die in der Glaskugel eingeschlossene Luft einen hohen Grad von Trockenheit zeigt, verschliesst hierauf die Kugel mit einem gut passenden Kork, und setzt dann, unter Mitawendung einiger Bunsen'schen Elemente, den Inductionsapparat in Thätigkeit, so gewahrt man oft schon nach Verlauf von 15—30 Minuten eine nicht unbedeutende Menge gelblich gefärbter Dämpfe von Untersalpetersäure. Oeffnet man die Kugel, so erkennt man auch durch den Geruch ganz deutlich das Vorhandensein genannter Säure. Senkt man in dieselbe einen schmalen, mit Jodkalium haltigem Kleister bestrichenen Papierstreifen, so sieht man diesen augenblicklich sich intensiv dunkelblau färben. Man könnte versucht werden, diese letztgenannten Reactionen dem Vorhandensein von sogenanntem Ozon zuzuschreiben, indess dem widerspricht folgender Versuch auf das Bestimmteste.

Man schwenke die Glaskugel mit einigen Tropfen reiner concentrirter Schwefelsäure aus, lasse von Neuem noch einige Zeit lang die Elektricität von einer Drahtspitze zur andern überströmen, und prüfe dann die in ein kleines Reagensglas ausgeschüttete Schwefelsäure durch Hinzufügung einer Messerspitze voll reinen, durch Alkohol gefällten vollkommen trocknen Eisenvitriols, so wird man

letzteren augenblicklich die so charakteristische bräunliche oder violettrothe Farbe annehmen sehen, wodurch sich bekanntlich stets das Vorhandensein einer höheren Oxydationsstufe des Stickstoffs zu erkennen giebt. Schüttet man in die zuvor sorgfältig gereinigte Glaskugel, anstatt Schwefelsäure etwas destillirtes Wasser, so nimmt dasselbe nach längerer Einwirkung der Elektrizität so viel Salpetersäure auf, dass man nach deren Sättigung mit einer entsprechenden Quantität kohlen-sauren Natrons und langsamen Abdampfen, krystallisirten Salpeter ganz unzweideutig hervorgehen sieht.

Aus dem Mitgetheilten und aus längst schon früher von Anderen beobachteten Thatsachen ähnlicher Art folgt, dass, da in der atmosphärischen Luft zu allen Zeiten freie Elektrizität vorhanden ist, stets grössere oder geringere Mengen freie Salpetersäure darin dürften anzutreffen sein, denn wenn auch die Anwesenheit derselben zur Zeit nicht erst in stark befruchtenden *Gewitterregen*\*) hat constatirt werden können, so ist doch nicht zu bezweifeln, dass dieselbe über kurz oder lang auch wohl noch gelingen werde, *direct* in der *Atmosphäre* nachzuweisen.

##### 5. Ueber das Schwarzfärben und Hochätzen des Zinks.

Die von Dr. M. Pettenkofer gemachte interessante Beobachtung, der zufolge die sowohl mit der sogenannten Braconnot'schen Tinte (bekanntlich einer Auflösung von gleichen Gewichtstheilen krystallisirtem Grünspan und Smiak in 10 Theilen Wasser), wie die mit anderen Kupfersalzsolutionen auf Zink erzeugten schwarzen Schriftzüge aus einer Art *amorphem Messing* oder einer Legirung von Kupfer und Zink bestehen, gab Veranlassung, zu versuchen, ob, da Messing und ähnliche Zinkkupfer-Legirungen sich zu reinem Zink bekanntlich *elektronegativ* verhalten, möglich sein werde, dieses Verhalten zu benutzen, u

---

\*) Ducros wies unter andern freie Salpetersäure auch in *Hagelkörnern* nach, die während eines Gewitters im Jahre 1842 in der Stadt Nimes niedergefallen waren. (*Journ de Pharm. et de Ch.* 1845. p. 273.)

derartige Schriftzüge durch theilweise Wegätzung ihrer Zinkumgebung im *haut-relief* hervortreten zu lassen. Mir ist dies auf folgende Weise gelungen.

Unter allen Compositionen zur Erzeugung recht intensiv schwarz erscheinender Schriftzüge auf Zink, bin ich bei der nachfolgenden, als diesen Zweck am besten erfüllenden, stehen geblieben: Man löse nämlich 2 Gewichtstheile krystallisirtes salpetersaures Kupferoxyd und 3 Gewichtstheile krystallisirtes Kupferchlorid in 64 Gewichtstheilen destillirten Wassers auf und füge dieser Lösung dann noch 8 Gewichtstheile Salzsäure von 1,1 spec. Gew. hinzu. Diese schwach bläulich gefärbte Flüssigkeit hat die Eigenschaft, ein mit verdünnter Salzsäure, unter Mitanderwendung von etwas feinem Sand blank gescheuertes Zinkblech, bei dessen Eintauchen momentan intensiv *sammetschwarz* zu färben. Zieht man ein so behandeltes Zinkblech *sogleich* nach geschehener Eintauchung aus der Flüssigkeit wieder hervor, spült dasselbe behende und ohne allen Zeitverlust mit einer grösseren Menge reinen Wassers ab, und lässt es hierauf trocknen, so sieht man den schwarzen Ueberzug sehr fest dem Zinke adhären, und liegt die Vermuthung nahe, es möchte die genannte Flüssigkeit vielleicht in manchen Fällen, als Anstrichfarbe für Zink, insbesondere für Zinkdächer, eine vortheilhafte Anwendung finden können.

Zum *Hochätzen* des Zinks bedarf es nichts weiter, als ein mit jener Flüssigkeit beschriebenes, nicht allzudünnes Blech, nach erfolgter Trocknung der Schriftzüge. in höchst verdünnte Salpetersäure (bestehend aus 1 Gewichtstheil Säure, von 1,2 spec. Gew., und 8 Gewichtstheilen Wasser), je nach Bedarf, 1 bis 3 Stunden einzulegen. Das zu den ~~aus~~ sogenannten amorphen Messing bestehenden Schriftzügen sich elektropositiv verhaltende Zink wird hier nach und nach bis zu einer gewissen Tiefe aufgelöst oder weggeätzt, während die Schriftzüge auf dem Bleche fast in unveränderter Gestalt *en relief* stehen bleiben. Es würde mich freuen, wenn so behandelte Zinkplatten vielleicht für künstlerische oder sonstige industrielle Zwecke sich geeignet zeigen möchten.

### 6. Ueber das Verhalten einiger ätherischer Oele zu wasserfreiem Chlor.

Benetzt man etwa ein haselnussgrosses, locker zusammengedrücktes Bäschchen trockene Baumwolle mit rectificirtem *Terpentinöl* oder mit rectificirtem *Spiköl*, und senkt dasselbe, an einem Draht befestigt in eine mit vollkommen trockenem Chlorgas, gefüllte, circa 3 Pfund Wasser fassende, Flasche, so sieht man *sofort* eine Menge weisser Dämpfe in letzterer aufsteigen und wenige Augenblicke darauf das Oel, unter Ausstossung einer grossen Menge von Russ, in *Flamme* ausbrechen. Bei gleicher Anwendung von Rosmarinöl, Thymianöl und Citronenöl findet meist nur eine oberflächliche Verkohlung des Baumwollbäschchens, niemals eine Entflammung jener Oele statt. Rectificirtes Steinöl und Benzol verhalten sich völlig indifferent.

### 7. Ueber die Zerstörung von Baumwolle und Leinen in gemischten Wollenzeugen.

Handelt es sich darum, Baumwolle und Leinen in alten abgetragenen gemischten Wollenstoffen, unbeschadet der Wolle (etwa behufs einer Benutzung der letzteren zu sogenannter Kunstwolle) gänzlich zu zerstören, so zeigt sich hierzu die *concentrirte Schwefelsäure* im hohen Grade geeignet. Aus dem Verhalten derselben zur Baumwolle in Leinengeweben, bei der bekannten Leinwandprobe, war zu schliessen, dass, da erfahrungsgemäss Schaafwolle von concentrirter Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur nicht corrodirt wird, diese Säure ein brauchbares Mittel abgeben werde, den genannten Zweck zu erreichen. Dem ist in der That so. Ueberschüttet man zu dem Ende die gehörig sortirten wollenen, zum Theil mit Leinen und Baumwolle untermischten, völlig getrockneten Lumpen in einem bleiernen oder gusseisernen wohl zu bedeckenden Gefässe mit concentrirter Schwefelsäure, in der Art, dass dieselbe durch und durch von Säure imprägnirt erscheinen, und überlässt sie so 10—15 Minuten sich selbst, so findet man, dass alles Leinen und alle Baumwolle zerstört und in eine kleisterähnliche Masse verwandelt, dagegen die Wolle

völlig erhalten ist. Presst man nun von dem feuchten Magma die überflüssige Säure sorgfältig ab, wirft die etwas auseinander gerissene Masse sodann portionweise mittelst eines gabelförmig gestalteten Eisens in eine grössere Menge kalten Wassers, wäscht sie darin, unter jeweiligem Erneuern des Wassers, oberflächlich einigemal aus, und überschüttet sie dann schliesslich noch mit einer verdünnten Lösung von Soda, so sieht man die Wolle, in Folge der hierbei tumultuarisch entweichenden Kohlensäure, sich lockern und zugleich in einen Zustand versetzt, in welchem sie sofort zu dem oben angedeuteten Zweck verarbeitet werden kann.

---

## LXXXVIII.

### Notizen.

#### 1) *Ueber den gegenwärtigen Standpunkt der Erzeugung und Verarbeitung des Aluminium in Frankreich*

hat Prof. A. Schrötter der k. Akad. d. Wissensch. einen Bericht erstattet (Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. Bd. 28. No. 2), aus welchem wir Folgendes entnehmen:

Herr Dr. Wilhelm Schwarz, Sectionsrath und Canzleidirector im k. österr. Consulate zu Paris, fasste den glücklichen Gedanken, eine Sammlung verschiedenartiger Gegenstände aus Aluminium und mehreren seiner Legirungen, wie derlei gegenwärtig in Paris in täglich wachsender Menge gefertigt werden, zusammenzustellen und nach Wien zu senden.

Herr Deville hat von dem unbeschränkten Credite, welchen ihm Kaiser Napoleon III. zur Ausführung seiner Versuche im Grossen bewilligte, nur 36,000 Francs verbraucht.

Bezüglich der Eigenschaften des Aluminiums führt der Verf. an, dass wir dieselben noch nicht mit hinreichender Schärfe kennen, da fast alle Versuche sie zu erforschen nicht mit ganz reinem Metalle angestellt wurden.



Ein Blick auf die erwähnte Sammlung von Gegenständen aus Aluminium, welche 159 Nummern zählt und einen Werth von 7000 Francs repräsentirt, zeigt unwiderleglich, dass dieses Metall, sowohl für sich als in mehreren seiner Legirungen vollkommen geeignet ist, nach den bekannten Verfahrungsarten verarbeitet zu werden. In der That enthält die Sammlung gegossene dann kalt gestreckte Barren, ferner Bleche und Drähte von äusserster Feinheit und gezogene Röhren. Ferner von verarbeitetem Metall, grosse und kleine Löffel, Gabeln, Becher, elegante, theilweise galvanisch vergoldete, ciselirte Tassen und andere Gefässe, Bracelets, Brillengestelle von allen Formen, Perspective, Busennadeln von ciselirter Arbeit, zum Theil vergoldet, Hemdknöpfchen, Medaillons u. s. w. Da sich das Aluminium vortrefflich feilen, abdrehen, drücken und radiren lässt, somit auch für feine Theilungen sehr geeignet ist, so wird es ohne Zweifel für physikalische, geodätische und astronomische Instrumente, bei denen es so oft auf Leichtigkeit ankommt und deren Theilungen an der Luft unverändert bleiben müssen, eine bedeutende Verwendung finden.

Von den Legirungen sind besonders hervorzuheben die mit Zinn, die mit Silber und endlich die mit Kupfer.

Die mit Zinn (3 Theile Aluminium auf 100 Theile Zinn) ist härter und wird weniger von Säuren angegriffen als dieses. Sie verspricht eine grosse Anwendung und wird das reine Zinn bei seinem mannigfaltigen Gebrauche verdrängen.

Die Legirung mit Silber und zwar die aus 5 Theilen von diesem mit 109 Theilen Aluminium wird ihrer Härte und Elasticität wegen bereits in beträchtlicher Menge zu Obst- und Dessertmessern verarbeitet. Bei 100 Theilen Silber mit 5 Theilen Aluminium eignet sich die Legirung besonders für Münzen, und es dürfte das Aluminium in nicht allzu ferner Zeit das Kupfer als Beimischung des Silbers bei Münzen ersetzen, wodurch nicht bloß die Schönheit und Dauerhaftigkeit der Münzen erhöht, sondern auch noch andere Vortheile erreicht würden.

Die grösste Wichtigkeit dürfte jedoch die Legirung von Kupfer und Aluminium erlangen, indem dieselbe bei 5—10 p. C. Aluminium (*Bronce d'Aluminium*) an Farbe vollkommen dem Golde gleicht und durch Härte, Festigkeit, Elasticität und Unveränderlichkeit in der Luft, in Salzlaugen und sauren Flüssigkeiten ausgezeichnet ist. Diese Legirung wird das Messing und Tombak in allen seinen Anwendungen, wo es sich um Schönheit der Farbe und Dauerhaftigkeit handelt, ersetzen; schon jetzt zieht dieselbe die Aufmerksamkeit der Bijoutiers und Bronce-Arbeiter in hohem Grade auf sich und wird in nicht unbeträchtlicher Menge verarbeitet.

Aus diesen Thatsachen geht hervor, dass das Aluminium zur Darstellung seiner Legirungen vielleicht in noch grösserer Menge verbraucht werden wird als in reinem Zustande.

Was den Preis des Aluminiums betrifft, so dürfte derselbe für die allgemeine Verwendung dieses Metalles kein Hinderniss mehr sein. Er ist bereits von 1200 auf 300 Francs per Kilogramm gesunken, ja er wird sogar bei Abnahme von grossen Partien, wie 100 Kilogramm, auf 100 Francs für das Kilogramm gestellt. Und doch beschäftigen sich gegenwärtig nur erst zwei Fabriken in Frankreich mit der Erzeugung dieses Metalles. Die eine befindet sich zwei Stunden von Paris zu *Nanterre* und steht unter der Leitung des Herrn Paul Morin; sie wurde von Deville gegründet und ist das erste Etablissement für Aluminium und Natrium; die zweite wurde von Herrn William Martin gegründet und befindet sich zu *Amsreville-la-Mit-voie* bei Rouen; sie steht unter der Leitung der Herren Charles und Alexandre Tissier. Die erste erzeugt gegenwärtig monatlich 60, die zweite 80 Kilogramm Aluminium. Die letztere ist dadurch besonders merkwürdig, dass sie nicht wie die zu Nanterre das Natrium-Aluminiumchlorid  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Al}_2\text{Cl}_3$ , sondern den Kryolith  $3\text{NaF}$ ,  $\text{Al}_2\text{F}_3$  nach der Anregung, die Heinrich Rose hierzu gegeben hat, verarbeitet. Der Kryolith findet sich nämlich in so enormen Massen an den Küsten Grönlands, dass er zu 3 Francs per 100 Kilogramm, das ist 40 Kreuzer per Centner,

in einen französischen Hafen gestellt wird, und zwar 3000 Tonnen per Jahr, wozu sich die Eigenthümer der Grube durch 20 Jahre verpflichten.

Da der Kryolith nicht bloß ungleich bequemer zu gebrauchen und seiner Reinheit wegen auch noch mit anderen Vortheilen verknüpft ist, ferner als Nebenprodukt Fluornatrium giebt, das leicht in Soda und Flussspath umgewandelt werden kann, so muss dessen Verwendung zur Erzeugung des Aluminiums einen günstigen Einfluss auf den Preis des letzteren üben, und man darf annehmen, dass dieser bis auf 50 Francs per Kilogramm. herabsinken werde.

Es hängt dies vorzugsweise von dem Preise ab, um welchen der Fabrikant sich das Natrium verschaffen kann; denn dieses bleibt wohl noch für lange Zeit die Basis der ganzen Aluminium-Industrie. Nach Deville betragen die Gesteungskosten des Natriums aber nur noch 9 Francs per Kilogramm., und man braucht 3 Kilogramm. davon, um 1 Kilogramm. Aluminium zu erzeugen.

Setzt man den Preis des Aluminiums auf 100 Francs per Kilogramm., so ist der des Silbers  $2\frac{1}{3}$  Mal höher, da dieses Metall per Kilogramm. 220 Francs kostet. Da aber die Dichte des Aluminiums nur  $\frac{1}{4}$  von der des Silbers beträgt, so würde mit Rücksicht auf das Volumen der Preis des Aluminiums nur etwas über  $\frac{1}{9}$  von jenem des Silbers betragen. Dass dieses günstige Verhältniss eintritt, hängt also nur mehr von dem gesteigerten Verbräuche und der dadurch bedingten Concurrenz ab, und es ist bei den vortrefflichen Eigenschaften dieses Metalls, insbesondere bei seiner absoluten Unschädlichkeit und grossen Widerstandsfähigkeit gegen alle im gewöhnlichen Leben vorkommende Flüssigkeiten, so wie bei seiner Verwendbarkeit zu Legirungen, mit Sicherheit zu erwarten, dass in nicht allzu ferner Zeit diese Hoffnung realisiert sein wird.

---

## 2) Ueber Trennung der Tantalsäure von den Säuren des Niobiums.

Von R. Hermann.

Ich habe angegeben, dass sich das Sulphat der Tantal-säure gegen Natronlauge ganz verschieden verhalte, wie die Sulphate der Säuren des Niobiums. Letztere werden nämlich sehr leicht und vollständig in Natronsalze umgewandelt, während das Sulphat der Tantalsäure grösstentheils in Hydrat verwandelt wird. Dieses verschiedene Verhalten wurde von mir benutzt, um die Tantalsäure von den Säuren des Niobiums zu trennen und glückte es mir dadurch einen bedeutenden Gehalt von Tantalsäure im Columbite von Bodenmais, so wie niobige Säure im Tantalite von Kimito nachzuweisen. Diesen Angaben wurde von Herrn Oesten (d. Journ. LXXIII, 377) widersprochen. Derselbe fand zwar auch, dass sich die schwefelsaure Tantalsäure gegen Natronlauge verschieden verhalte, wie die schwefelsaure Niobsäure, doch war die Menge von Tantalsäurehydrat, welches sich hierbei bildete, viel geringer, als ich bei meinen Versuchen fand. Von 100 Th. Tantalsäure blieben bei Oesten's Versuchen nur 20, 24 und 33 Th. ungelöst, während bei meinen Versuchen bei einer ersten Behandlung mit Natronlauge 85 Th. ungelöst blieben. Hier fand also ein sehr verschiedenes Verhalten der schwefelsauren Tantalsäure gegen Natronlauge statt, für das ich keinen anderen Grund einsehen kann, als dass die zu diesen Versuchen verwandte schwefelsaure Tantal-säure, durch eine vorhergehende verschiedene Behandlung einen verschiedenen Aggregatzustand angenommen haben dürfte. Sobald ich die nöthige Musse finde, werde ich mich mit Versuchen über diesen Gegenstand beschäftigen.

---

## 3) Das valeriansaure Atropin

ist von Miette (*Compt. rend.* 1857. t. XLV. (No. 25) p. 1052) nach dem Verfahren von Michéa, der es zuerst dargestellt hat, im Zustande der vollkommensten Reinheit auf folgende Weise erhalten worden:

Es wurde zu einer sehr concentrirten alkoholischen Lösung von Atropin Valeriansäure in geringem Ueberschusse zugesetzt und die Mischung mit dem doppelten Volumen an destillirtem Wasser verdünnt. Man muss Sorge tragen, die Sättigung in der Kälte auszuführen, weil zu starke Wärme die entstandene Verbindung wieder zersetzt. Die Flüssigkeit überlässt man darauf in einer flachen Schale der freiwilligen Verdunstung oder dampft sie bei einer 50° nicht übersteigenden Temperatur ab. Der beim Verdampfen in der Schale bleibende Rückstand ist das valeriansaure Atropin.

Es ist nicht krystallisirbar wie das auf ähnliche Weise vom Prinzen Lucien Bonoparte dargestellte valeriansaure Chinin, sondern stellt eine syrupartige Flüssigkeit von hellgelber Farbe dar, die an der Luft orangefarben wird. Es besitzt den üblen Geruch der Valeriansäure und lenkt das polarisirte Licht sehr wenig nach Links ab; sein Rotationsvermögen kann auf — 11,807 geschätzt werden; in Wasser ist es sehr löslich und giebt eine anfangs neutrale, beim Verdunsten aber sauer werdende Lösung.

Mit Galläpfeltinktur giebt es viel langsamer und in geringerer Menge einen Niederschlag als Atropinlösung. Goldchlorid erzeugt eine citrongelbe Färbung, ohne einen Niederschlag zu bilden; Jodtinktur giebt keine braune Färbung.

Die wässrige Lösung des valeriansauren Atropins wird nicht durch Chlorbarium, wohl aber durch salpetersaures Silberoxyd gefällt. Der Niederschlag ist löslich in viel Wasser und verschwindet sogleich bei Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure.

Aus der wässrigen Lösung wird endlich, selbst durch die verdünntesten Mineralsäuren, die Valeriansäure frei gemacht.

#### 4) Für die Bestimmung des Stickstoffs im Guano

und anderen Düngerarten ist von Bobierre (*Compt. rend.* 1857. t. XLV. (No. 22) p. 923) folgendes Verfahren angegeben worden:

2 Decigram. Guano oder anderer Dünger, welche wenigstens 1 p. C. Stickstoff enthalten, können nach den Erfahrungen des Verf. durch 13 C. C. feinpulverisirten Natronkalk vollständig, in Verlauf von 15 Minuten und über einer gewöhnlichen Spirituslampe, zersetzt werden. Die Absorption des Ammoniaks geschieht vollständig durch schwefelsäurehaltige Flüssigkeit, die sich in einer Flasche befindet, auf deren Boden das knieförmig gebogene Rohr reicht, in welchem die Zersetzung vorgenommen wird. Bei weniger stickstoffreichen Körpern, wie Poudrette etc., nimmt man 3 Decigram. zur Analyse.

*Verfahren.* Man biegt eine Glasröhre von 0,010 Meter Durchmesser rechtwinklig, indem man sie dabei an der Stelle der Biegung etwas verengt; ihr kurzer Theil kann 7 Cm., ihr längerer 22 Cm. sein. Die Röhre wird im Innern getrocknet und gereinigt und an den verengten Theil ein loser Asbestpfropfen gebracht. Man füllt nun rasch grob gepulverten Natronkalk (auf 3 Cm. Länge) ein, und darauf das innige Gemenge der Substanz mit feingepulvertem Natronkalk, das 9—10 Cm. der Röhrenlänge füllen kann, und zuletzt etwas Natronkalk, zu welchem man einige Krystalle von Oxalsäure gesetzt hat. Man zieht nun die Röhre über einer Lampe aus, während man sie dabei unter  $45^{\circ}$  biegt und schmilzt das Ende des langen Schenkels zu. Von der Biegung an misst dann die Röhre nur noch 0,18 Meter. Wenn die Röhre dünn ist, umgiebt man den langen Schenkel mit einem dünnen Messingblech, das 40 Verbrennungen aushält.

Die Röhre wird nun auf die gewöhnliche Weise bis zur Rothgluht erhitzt, während ihr kurzer Schenkel in eine Flasche taucht, welche titrirte Schwefelsäure enthält. Nach beendigter Verbrennung bricht man die Spitze ab und saugt durch, lässt einige Augenblicke erkalten, hebt die Röhre vorsichtig aus dem Ballon und wäscht die in Schwefelsäure getauchte Spitze gut ab und titrirt zurück. Der Verf. bedient sich dazu einer verdünnten Zuckerkalklösung.

Bei diesem Verfahren ist, wie man sieht, die Anwendung eines Korkes umgangen, der wegen seiner Porosität

im Laufe der Verbrennung leicht zu Fehlern Veranlassung geben kann. Obwohl dabei nur geringe Mengen der Substanz verbrannt werden können, so hat man dafür den Vortheil, dass jeder Ammoniakverlust vermieden ist.

5) *Ueber die Bildung von Glycerin bei der alkoholischen Gährung* hat L. Pasteur (*Compt. rend.* 1858. t. XLVI. (No. 18) p. 85) folgende briefliche Mittheilung an Dumas gemacht:

Unter den Produkten der alkoholischen Gährung ist stets Glycerin vorhanden, es ist aber schwierig, dasselbe in reinem Zustande daraus abzuscheiden. Der Verf. glaubt jedoch die Menge des entstehenden Glycerins auf 3 p. von 100 Th. Zucker schätzen zu dürfen. Diese Quantität des Glycerins in gegohrenen Flüssigkeiten, hauptsächlich im Wein, ist jedenfalls eben so überraschend als die Thatsache selbst, dass Glycerin unter den Produkten der Gährung vorhanden ist.

#### 6) *Analysen badischer Mineralien.*

*Perowskit von Schelingen am Kaiserstuhl.* So haben Quenstedt und Volger ein Mineral bezeichnet, welches von Butzengeiger im körnigen Kalk bei Vogtsburg gefunden und von Walchner als eine eisenhaltige Titansäure betrachtet wurde. F. Seneca (*Ann. d. Chem. u. Pharm.* CIV, 371) hat dasselbe nochmals analysirt und die Resultate davon sind nachstehend mitgetheilt.

Die kleinen Krystalle kommen in einem gelblichen körnigen Kalk vor, begleitet von Glimmer, Magnetkies, Pyrochlor u. a. Sie sind Würfelaggregate, zwischen deren verkitteten Flächen zarte Häutchen von Kalkspath liegen. Spec. Gew. = 4,02. Härte zwischen Apatit und Feldspath. Farbe eisenschwarz. Lebhafter Glasglanz.

Die Analyse geschah durch Aufschliessen mit zweifach schwefelsaurem Kali, in 1. wurden Titansäure und Eisenoxyd durch Ammoniak gefällt und deren Scheidungsbewerkstelligte man mit Schwefelammonium in der wein-sauren salzsauren Lösung; in 2. wurde das Eisenoxyd

durch Schwefelwasserstoff reducirt und die Titansäure mittelst kohlensaurem Baryt ausgefällt, Kalk und Eisen wie gewöhnlich bestimmt.

Es wurde in 100 Th. erhalten:

	1.	Sauerstoff.	2.	Sauerstoff.
Ti	58,95	23,5	59,30	23,61
Ca	35,69	10,19	35,94	10,28
Fe	6,23	1,38	5,99	1,33
	<u>100,87</u>		<u>101,23</u>	

Es ist also ein Kalktitanat  $\text{CaTi}$ , in welchem ein Theil Kalkerde durch Eisenoxydul ersetzt ist.

### 7) Schmelzpunktserniedrigung.

Die Erscheinung, dass zwei oder mehre Körper zusammengemischt einen niedrigeren Schmelzpunkt besitzen, als jeder einzelne allein für sich, hat F. G. Schaffgotsch (Pogg. Ann. CII, 293) auch an einigen Salzen beobachtet.

Die Methode der Beobachtungen war folgende: das Thermometer wurde entweder dicht über der schmelzenden Masse angebracht, die Kugel öfters eingetaucht und nach Entfernung der Wärmequelle in das eben erstarrende Salz schnell eingetaucht, oder die Kugel des Thermometers wurde mitten im flüssigen Salz erhalten, und wenn die Mitte der Oberfläche des Salzes erstarrte, las man ab, oder es wurde das im Salz befindliche Thermometer während der Erkaltung der weit über den Schmelzpunkt erhitzten Masse von Grad zu Grad beobachtet, und da wo die grösste Verzögerung eintrat, der Erstarrungspunkt angenommen. Die Grade sind C.

*Essigsures Kali und Natron.* Das Kalisalz erstarrte bei  $292^{\circ}$ , das Natronsalz bei  $319^{\circ}$ , beide wurden möglichst gegen Zersetzung geschützt. Werden beide Salze im Verhältniss gleicher Aequivalente gemischt, so schmilzt das Gemenge bei  $224^{\circ}$  (ohne Correction der hervorragenden Scala). Die Auswüchse, welche sich beim Erstarren der einzelnen Salze zeigen, sind am Gemisch nicht zu beobachten.



*Salpetersaures Kali und Natron.* Das Kalisalz erstarrt bei 323°, das Natronsalz bei 300°. Verschiedene Gemenge beider hatten folgende Erstarrungspunkte:

Salpeters. Natron mit	10	p. C.	Kalisalz	286°	
"	"	"	20	"	270,5°
"	"	"	30	"	253°
"	"	"	37,26	"	240°
"	"	"	37,29	"	240° (= 1 At. $\overset{\cdot\cdot}{\text{K}}\overset{\cdot\cdot}{\text{N}} + 2 \text{ At. } \overset{\cdot\cdot}{\text{Na}}\overset{\cdot\cdot}{\text{N}}$ )
"	"	"	40	"	236°
"	"	"	41,1	"	234°
"	"	"	43,9	"	229°
"	"	"	50	"	222°
"	"	"	54,3	"	219° (gleiche At. beider Salze)
"	"	"	60	"	223°
"	"	"	70	"	242°
"	"	"	70,4	"	243° (2 At. $\overset{\cdot\cdot}{\text{K}}\overset{\cdot\cdot}{\text{N}} + 1 \text{ At. } \overset{\cdot\cdot}{\text{Na}}\overset{\cdot\cdot}{\text{N}}$ )
"	"	"	80	"	270°
"	"	"	90	"	298°

Die angegebenen Temperaturen sind die, wie sie abgelesen wurden, ohne eine Correction für die herausragende Scala. Der Verf. hat eine solche Correction beigefügt, erklärt sie aber selbst für ziemlich willkürlich.

### 8) Eine neue Zuckerpflanze.

Nach einer brieflichen Mittheilung des Dr. Gössmann (Ann. d. Chem. u. Pharm. CIV, 335) wird jetzt in den Vereinigten Staaten Nord-Amerikas eine Pflanze gebaut, die wegen ihres Reichthums an Zucker die Aufmerksamkeit in Anspruch nimmt. Es ist eine Graminee, *Sorghum saccharatum*, aus Nord-China eingebürgert, ähnlich dem Mais, gelangt in einem Jahr zur Reife, wächst 12—16 Fuss hoch und enthält 70—75 p. C. Saft, aus welchem der Verf. 6—7 p. C. eines guten Candisrohrzuckers und wohlschmeckende Melasse darstellte. Aller Zucker war als Rohrzucker darin enthalten.

# A u g d e n.

## Strahlstein.

	eur.	Maneetsok.		Greiner.	Arendal.
	0	3,004		3,067	3,026
		—		—	—
		oder			
Kieselsäure	0	54,71	56,50	55,50	56,77
Thonerde	8	—	—	—	0,97
Eisenoxydul	6	2,41	2,48	6,25	5,88
Talkerde	0	23,92	24,74	22,56	21,48
Kalkerde	9	15,06	15,58	13,46	13,56
Glühverlust	0	3,33		1,29	2,20
	2	99,43	99,40	99,06	100,86

### Specificsches Gewicht

Titansäure  
 Kieselsäure  
 Thonerde  
 Eisenoxyd  
 Eisenoxydul  
 Manganoxydul  
 Talkerde  
 Kalkerde  
 Natron  
 Kali  
 Glühverlust

ii,  $\bar{Al}$ )<sub>2</sub>.

Fredriksvärn.		Vesuv.	Härtlingen.	Cernosin.	Honnef.	Stenzelberg
3,287		3,282	3,270	3,225	3,277	3,266
a.	b.					
0,80	1,07	—	1,01	0,80	1,53	0,19
—	—	—	—	—	—	—
40,00	40,00	39,62	42,52	40,95	41,01	38,62
8,00	7,37	14,20	11,00	14,31	13,04	14,92
10,10	10,45	6,00	8,30	5,81	5,38	10,28
11,04	13,38	11,03	9,12	7,18	10,75	7,67
1,03	1,85	0,30	—	—	—	0,24
11,51	7,51	10,72	13,45	14,06	13,48	11,32
10,26	11,28	12,62	12,25	12,55	9,31	12,65
2,72	—	0,55	1,71	1,64	1,26	1,12
2,53	—	3,37	1,92	1,54	1,79	2,18
0,60	0,54	0,37	—	0,26	0,79	0,48
98,59		98,78	101,28	99,10	98,34	99,67

$2\bar{Si}_2 + 4\bar{Al}\bar{Si}_2$ .

Fig. 1.

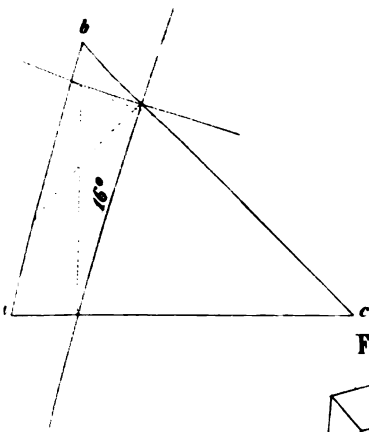


Fig. 2.

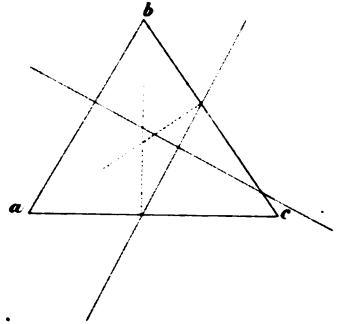


Fig. 3.

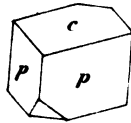


Fig. 4.

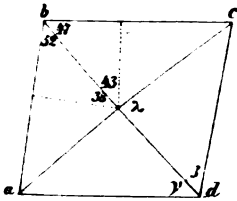


Fig. 5.

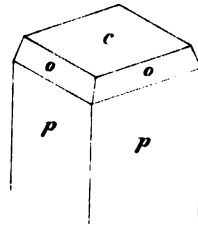


Fig. 6.

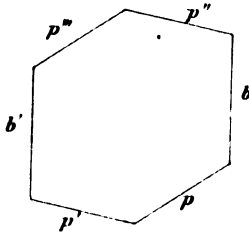


Fig. 7.

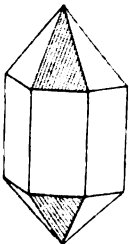
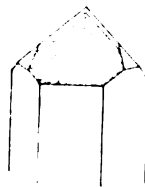


Fig. 8.







**JOURNAL**  
FÜR  
**PRAKTISCHE**  
**CHEMIE**

HERAUSGEGEBEN

VON

**OTTO LINNÉ ERDMANN,**

ORD. PROF. D. TECHN. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG

UND

**GUSTAV WERTHER,**

ORD. PROF. D. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU KÖNIGSBERG.

---

**JAHRGANG 1858.**

**ZWEITER BAND.**

---

**LEIPZIG 1858.**

VERLAG VON JOHANN AMBROSIOUS BARTH.

**JOURNAL**

**FÜR**

**PRAKTISCHE**

**EMIE**

**HERAUSGEBEN**

**VON**

**EDMUND LINNÉ ERDMANN,**

**PROFESSOR DER ANORGANISCHEN CHEMIE AN DER UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG**

**UND**

**JUSTAV WERTHER,**

**PROFESSOR DER ANORGANISCHEN CHEMIE AN DER UNIVERSITÄT ZU KÖNIGSBERG.**

---

**UND SIEBZIGSTER BAND.**

---

**LEIPZIG 1858.**

**VERLAG VON JOHANN AMBROSIVS BARTH.**





# **n h a l t**

des vier und siebenzigsten Bandes

**als für praktische Chemie.**

## **Erstes Heft.**

	Seite
aus dem chemischen Laboratorium zu Prag. Rochleder.	
Gerbstoff der Früchte von <i>Gardenia grandifolia</i> . . . . .	1
Gerbstoffe der grünen Theile von <i>Thuja occidentalis</i> . . . . .	8
Wirkung der grünen Theile von <i>Thuja occidentalis</i> . . . . .	19
Wirkung der Weinsäure gegen Chloracetyl . . . . .	26
Wirkung von basisch-essigsäurem Bleioxyd . . . . .	28
Gerbstoff . . . . .	—
Neue Verbindungen des Fluorkiesels. Von P . . . . .	41
Zusammensetzung der in der Natur vorkom- menden siliciumhaltigen Mineralien. Von H. Rose . . . . .	63
Wirkung der wirksamen Chinarinden Neu-Grana- den . . . . .	66
Wirkung des salpetersauren Uranoxydes in Lösung . . . . .	67
Wirkung des Phosphorsuperchlorids auf einige organische Körper . . . . .	71
Wirkung auf den Thierkörper . . . . .	72
Wirkung auf übersättigter Lösungen . . . . .	73
Wirkung auf Cyanuräther . . . . .	74
Wirkung auf schwefelsäure Magnesia . . . . .	75

	Seite
6. Ueber ein Produkt der Einwirkung der salpetrigen Säure auf das Naphtalidam . . . . .	—
7. Ueber das Cinchonin . . . . .	76
8. Ueber die Anwesenheit von Jod in den atmosphärischen Wässern . . . . .	77
9. Ueber Silicium und Mangan . . . . .	79
10. Stickstoffwolfram und Stickstoffmolybdän . . . . .	80

## Zweites Heft.

VII. Ueber die Wirkung des Phosphorchlorids auf Chlorbenzoyl. Von L. Schischkoff und A. Rosing . . . . .	81
VIII. Ueber die Zusammensetzung des Formenamin, des Acetamin und mehrerer analoger Basen. Von S. Cloëz . . . . .	84
IX. Ueber die rationelle Zusammensetzung einiger organischer Verbindungen. Von Woloot Gibbs . . . . .	89
X. Ueber die Bildung des Indigblaus. Von Ed. Schunck . . . . .	99
XI. Die Bestandtheile des Gehirns . . . . .	103
XII. Ueber Bildung der Hippursäure im menschlichen Organismus . . . . .	106
XIII. Ueber die reducirenden Eigenschaften des Harns gesunder Menschen. Von Prof. Ernst Brücke . . . . .	108
XIV. Ueber das Vorkommen von Zucker im Urin gesunder Menschen. Von Prof. Ernst Brücke . . . . .	115
XV. Ueber die das Kupferoxyd reducirenden Bestandtheile des Harns . . . . .	120
XVI. Notizen.	
1. Nachweis sehr geringer Mengen löslicher Jodmetalle . . . . .	123
2. Analyse des Carminspaths . . . . .	124
3. Zur Geschichte des Inosits . . . . .	125
4. Umwandlung der aus Fleisch gewonnenen in die gewöhnliche Milchsäure . . . . .	126
5. Untersuchung der Tabake auf ihren Gehalt an Nicotin . . . . .	127
6. Darstellung des Acetamids aus essigsaurem Ammoniak . . . . .	128

**Drittes Heft.**

	Seite
Über die chemische Einwirkung von Wasser, Ammonsalzen etc. auf einige Gesteine. Von Dr. Theodor Dietrich . . .	129
Uano von den Inseln des caraibischen Meeres	147
As der Ophiolithe . . . . .	150
Chalcodit . . . . .	155
Neue Darstellungsweise einiger krystallisirten. Von H. Ste.-Claire Deville und . . . . .	157
Isomorphismus der Fluosilicate und der Fluoride wie über das Atomgewicht des Siliciums. Arignac . . . . .	161
Brom- und Chlor-Aluminium . . . . .	165
Knallsauren Salze der schweren Metalloxyde des Knallquecksilbers . . . . .	171
Bildung des Indigblaus. Von Ed. Schunck	174
Nitrosalicyl- und Anilotinsäure . . . . .	181
Essigsäure . . . . .	183
Über die elektrolytische Abscheidung des Kalium	185
Über die Constitution des Aldehyds und Chloraldehyd . . . . .	186
Einwirkung von Ammoniak auf Allyltribromür . . . . .	187
Über die Hippursäure im Harn der Pflanzen . . . . .	189
Über die Spaltung des Piperins . . . . .	191
Über Chloralid . . . . .	192

**Viertes Heft.**

Über einige stickstoffhaltige Verbindungen. Von G. Bentele.	
Beobachtungen über die knallsauren Salze . . . . .	193
Über das Mellon und einige hieher gehörige Verbindungen . . . . .	196

	Seite
	198
	199
XXXI.	201
XXXII.	205
XXXIII.	209
XXXIV.	218
XXXV.	221
XXXVI.	223
XXXVII.	227
XXXVIII.	230
XXXIX.	232
XL.	233
XXI.	244
	246
	247
	248
	249
	250
	251
	252
	253
	—
	254
	—

	Seite
Canit, ein neues Mineral . . . . .	—
Die Verbindung von Kalium, Eisen, Kupfer Cyan . . . . .	256

## und sechstes Heft.

Meromerie und heteromere Mineralien. Von mann . . . . .	257
Verbindbarkeit metallischer Superoxyde mit Von C. F. Schönbein . . . . .	315
anigebildung auf nassem Wege. Von C. F. ein . . . . .	323
riechenden Flussspath von Weserdorf in Von C. F. Schönbein . . . . .	325
Verhalten des Bittermandelöles zum Sauer- Von C. F. Schönbein . . . . .	328
Notizen. Von Dr. Julius Löwe.	
das Verhalten des basisch-salpetersauren anthoxydes zu einer wässrigen Lösung von ersaurem Ammoniak . . . . .	341
er die quantitative Bestimmung des Wismuth- s . . . . .	344
er die quantitative Trennung des Wismuth- s vom Bleioxyde . . . . .	345
er die quantitative Trennung des Wismuth- s von Kupfer-, Blei- und Cadmiumoxyd . . . . .	346
er die Auflöslichkeit des schwefelsauren Blei- s in einer wässrigen Lösung von unter- figsaurem Natron . . . . .	348
er die qualitative Trennung des Quecksilber-, Wismuth-, Kupfer- und Cadmiumoxydes . . . . .	349
er die Prüfung auf Jod durch Stärkekleister alpetrige Salpetersäure bei Anwesenheit or- her Substanzen . . . . .	353
ndung und Trennung des Arsens vom Anti- und Zinn . . . . .	355
inerz von Borneo . . . . .	361
Sulphobenzoësäure . . . . .	362

		Sei-
LI.	Oxydation des Leucins und einiger Säuren der Reihe $C_nH_nO_4$ durch übermangansaures Kali . . . . .	30
LII.	Ueber die quantitative Bestimmung des Zuckers . . . . .	31
LIII.	Ueber einige Abkömmlinge des Naphtalidins. Von N. Zinin . . . . .	32
LIV.	Notizen.	
	1. Zu v. Babo's Aufsatz über die Zersetzungsprodukte des Cinchonins . . . . .	33
	2. Färben der amorphen Baumwolle . . . . .	34
	3. Neue Bildungsweise der Acichloride von Chrom, Wolfram und Molybdän und des chromsauren Chlorkaliums . . . . .	-
	4. Einige Doppelverbindungen des Cyanquecksilbers . . . . .	35
	5. Ueber Quecksilbermethyl . . . . .	36

## Siebentes Heft.

LIV.	Ueber die Beschaffenheit der im Sommer 1857 gewachsenen Rüben. Von Friedrich Michaëlis . . . . .	37
LVI.	Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium der Universität zu Prag. Von Friedrich Rochleder.	
	1. Ueber den Galläpfelgerbstoff . . . . .	38
	2. Ueber Albumin der Hühnereier . . . . .	40
	3. Ueber Chinaroth . . . . .	41
LVII.	Ueber die Chinarinden-Alkaloide . . . . .	42
LVIII.	Ueber die Reactionen der Chinarinden-Alkaloide . . . . .	43
LIX.	Ueber die Anissäure. Von A. Engelhardt . . . . .	44
LX.	Ueber die Einwirkung des Chlorbenzoyls auf schwefelsaures Argent-Diammonium. Von A. Engelhardt . . . . .	45
LXI.	Ueber das ätherische Oel der Samen des Wasserschierlings ( <i>Cicuta virosa</i> ). Von Julius Trapp . . . . .	46
LXII.	Ueber einige Salze. Von Carl Ritter v. Hauer.	
	1. Schwefelsaures Manganoxydul-Kali mit 4 Äquivalenten Wasser . . . . .	47
	2. Essig-Salpetersaurer Strontian . . . . .	48
	3. Ueber die Löslichkeitsverhältnisse der schwefelsauren Doppelsalze von Kobalt- und Nickeloxydul mit Ammonium und Kali . . . . .	49

LXIII. Notizen.	Seite
1. Neues Vorkommen von Honigstein . . . . .	436
2. Krystallisirte Caseinverbindung . . . . .	—
3. Ueber das Aequivalent des Aluminiums . . . . .	437
4. Darstellung des Calciums . . . . .	438
5. Darstellung des Nickels . . . . .	439
6. Ueber die Wirkung des Wasserdampfes und des Kohlenoxyds auf einige Sulfate . . . . .	441
7. Ueber eine neue Verbindung der Schwefelsäure mit Aether . . . . .	442
8. Ueber den Zucker aus Sorghum sacharatum . . . . .	444
9. Ueber die Cochenille . . . . .	—
10. Trocknen und Wägen der Niederschläge bei analytischen Versuchen . . . . .	445
11. Titirende Bestimmung der Salpetersäure . . . . .	446
12. Säuren des gegohrenen diabetischen Harns . . . . .	447
13. Laurostearin und Laurinsäure . . . . .	448

## Achstes Heft.

LXIV.	Ueber die Zusammensetzung der rhomboëdrisch und regulär krystallisirten natürlichen Eisenoxyde. Von Rammelsberg . . . . .	449
LXV.	Ueber das Niob. Von H. Rose . . . . .	458
LXVI.	Ueber das Niobchlorid. Von H. Rose . . . . .	461
LXVII.	Ueber die Chloride des Schwefels . . . . .	463
LXVIII.	Ueber die Anwendung der unterschwefligsauren Salze in der Analyse, sowie insbesondere zur Trennung der Thonerde von dem Eisenoxyd. Von G. Chancel . . . . .	471
LXIX.	Ueber die Zuckersäure . . . . .	474
LXX.	Ueber die Milchsäure. Von Ad. Würtz . . . . .	479
LXXI.	Ueber eine neue Milchsäure. Von Ad. Würtz . . . . .	483
LXXII.	Ueber die Salicylsäure. Von Couper . . . . .	485
LXXIII.	Umbildung der Essigsäure in Methylalkohol. Von C. Friedel . . . . .	489
LXXIV.	Ueber Trehalose, eine neue Zuckerart. Von Berthelot . . . . .	491



	Seite
LXXV. Ueber den Einfluss des reinen oder verschiedene Salze enthaltenden Wassers auf Rohrzucker in der Kälte. Von A. Béchamp . . . . .	495
LXXVI. Ueber die Synthese der Kohlenwasserstoffe. Von Berthelot . . . . .	499
LXXVII. Ueber die Veratrinsäure. Von Merck . . . . .	503
LXXVIII. Ueber Cuminol und Cymen . . . . .	505
LXXIX. Notizen.	
1. Ein neuer Kohlenwasserstoff aus dem Holztheer	507
2. Verbindungen der Chromsäure mit Quecksilberoxyd	508
3. Sulphobenzolamid und Sulphotoluolamid . . . . .	510
4. Ueber die Alkaloide der Nux vomica . . . . .	—
5. Ueber die alkoholische Gährung . . . . .	512

# I.

## Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium zu Prag.

Von

Dr. Fr. Rochleder.

(Im Ausz. aus d. Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wissensch. Bd. XXIX.)

### I. Gelber Farbstoff der Früchte von *Gardenia grandiflora*.

Herr Lorenz Mayer hat sich mit der Untersuchung der sogenannten chinesischen Gelbschoten schon im Jahre 1856 zu beschäftigen begonnen. In einer vorläufigen Notiz (dies. Journ. LXXII, 394) habe ich erwähnt, dass er den Farbstoff dieser Früchte dargestellt habe. Die Untersuchung dieses Farbstoffes hat die im Folgenden angeführten Resultate gegeben. Nachdem die von M. v. Orth angewendete Methode den Farbstoff zu isoliren aufgegeben werden musste, da sie keine hinreichende Menge desselben in reinem Zustande lieferte, so gebe ich hier den Gang der Darstellung, der eine bessere Ausbeute von Farbstoff in chemisch-reinem Zustande gab. Die Früchte wurden zu grobem Pulver zerstoßen und dieses mit Weingeist ausgekocht. Das dunkel gefärbte Decoct wurde zuerst durch Leinwand colirt, dann durch Papier filtrirt, zuletzt der Destillation im Wasserbade unterworfen. Der wässrige Rückstand ist mit einer grünen, beinahe schwarzen Schichte bedeckt, welche durch ein nasses Filter von der wässrigen Flüssigkeit getrennt wird. Diese Masse besitzt einen ranzigen Geruch und besteht zum grössten

Theile aus einer flüssigen, fetten Säure. Von einem darin enthaltenen farblosen, krystallisirten Körper, der ein Gemenge zweier, im Schmelzpunkte sehr verschiedenen Wachsarten zu sein scheint, konnte keine zur Untersuchung hinreichende Menge erhalten werden.

Die wässrige, von Fett befreite Flüssigkeit, die nach dem Abdestilliren des Weingeistes bleibt, wurde mit viel Wasser verdünnt und mit Thonerdehydrat vermischt, das durch Fällen von Alaun mit Schwefelammonium dargestellt und vollkommen ausgewaschen worden war. Nach mehrtägigem Stehen wurde die Flüssigkeit durch Filter von der Thonerde und den entstandenen Thonerdeverbindungen getrennt. Die auf dem Filter bleibende Masse ist schmutzig braungelb gefärbt, es ist darin alle Gerbsäure enthalten, so wie etwas von färbenden Substanzen, die durch Zersetzung des Farbstoffes und der Gerbsäure entstanden waren. Die filtrirte Flüssigkeit wird mit basisch essigsaurem Bleioxyde in wässriger Lösung versetzt, wodurch ein schön orangefarbiger Niederschlag entsteht, der schnell abfiltrirt wird. Auf dem Filter mit Wasser gewaschen, dann in Wasser vertheilt, wird er durch einen Strom von Schwefelwasserstoffgas zersetzt, wobei der Farbstoff vom Schwefelblei aufgenommen und zurückgehalten wird.

Man wäscht das Schwefelblei daher mit Wasser vollkommen aus und beseitigt die abfiltrirte Flüssigkeit und die Waschwässer, kocht das gewaschene Schwefelblei mit Alkohol aus, der den Farbstoff aufnimmt, und trennt die Lösung vom Schwefelblei durch ein Filter auf einem Wasserbadtrichter. Diese Lösung wird im Vacuo über Schwefelsäure verdunstet, da bei fortgesetztem Erhitzen sich der Farbstoff verändern würde. Der amorphe Rückstand wird in Wasser gelöst, von dem man hiezu die kleinste erforderliche Menge verwendet, die Lösung von etwas ausgeschiedenem Schwefel abfiltrirt und abermals in der Leere über Schwefelsäure zum Trocknen gebracht.

Die Zusammensetzung dieses Farbstoffes ergab folgende Resultate bei der Analyse:

I	0,3385	gaben	0,681	Kohlensäure	und	0,2045	Wasser.
II.	0,4415	„	0,8868	„	„	0,2605	„

Diese Zahlen stimmen mit denen, welche bei der Analyse derselben Substanz von anderer Bereitung gewonnen wurden, die ich hier beisetze.

III. 0,1778 gaben 0,357 Kohlensäure und 0,1109 Wasser.

In Procenten ausgedrückt ist die Zusammensetzung dieses Farbestoffes also folgende:

	I.	II.	III.
C	54,87	54,78	54,76
H	6,71	6,55	6,93
O	38,42	38,67	38,31
	100,00	100,00	100,00

Dieser Farbstoff, dem ich den Namen *Crocine* beilege, stellt zerrieben ein lebhaft rothes Pulver dar, leicht löslich in Wasser und Alkohol. Die Lösungen besitzen die Farbe einer Chromsäurelösung. Bleisalze fällen den Farbstoff mit orangerothener Farbe. Die concentrirte wässrige Lösung mit concentrirter Schwefelsäure versetzt, wird anfangs indigoblau, später violett. Sowohl durch Salzsäure als durch Schwefelsäure in verdünntem Zustande wird die wässrige Lösung des *Crocine* beim Erwärmen zersetzt, wobei ein schön dunkelrothes Zersetzungsprodukt sich ausscheidet. Die Flüssigkeit bleibt von einer kleinen Menge dieses Spaltungsproduktes gelb gefärbt, sie enthält einen süßen, krystallisirbaren, farblosen Körper in Lösung.

Die Zersetzung des *Crocine* wurde einmal mit Salzsäure, ein zweites Mal mit Schwefelsäure ausgeführt, Das sich ausscheidende, rothe Spaltungsprodukt, welches ich *Crocetin* nennen will, wurde auf einem Filter gesammelt und mit Wasser gewaschen. Es wurde über Schwefelsäure im Vacuo getrocknet. Die Analyse des *Crocetin* ergab folgende Zahlen:

I. 0,214 gaben 0,5048 Kohlensäure und 0,1448 Wasser.  
 II. 0,1845 „ 0,437 „ „ 0,1205 „

Die zu beiden Analysen verwendete Substanz war von zwei Bereitungen, das *Crocine* war einmal mit Salzsäure, das andere Mal mit Schwefelsäure zersetzt worden.

In 100 Th. ist also die Zusammensetzung des *Crocetin* folgende:

	I.	II.
C	64,33	64,60
H	7,52	7,26
O	28,15	28,14
	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>

Das *Crocetin* ist ein dunkelrothes, amorphes, in Wasser wenig, in Alkohol leicht lösliches, auch in Aether nicht unlösliches Pulver. Es zeigt bei der Einwirkung concentrirter Schwefelsäure dieselbe blaue Färbung wie das *Crocin*. Durch Bleisalze werden die Lösungen des *Crocetin* citrongelb gefällt. Das *Crocetin* ist ein echter Farbstoff, mit Zinnsalz gebeizte Zeuge werden davon beim Kochen schmutzig grünlichgelb gefärbt, nehmen aber nach Behandlung mit ammoniakhaltigem Wasser eine glänzende, goldgelbe, am Licht und an der Luft beständige, beim Waschen mit Seife unveränderliche Farbe an. Bekanntlich färben die Chinesen die gelben Gewänder der Mandarinen mit den Früchten der *Gardenia*.

Die Zersetzung des *Crocin* durch Salzsäure, sowie durch Schwefelsäure geht mit besonderer Leichtigkeit vor sich. Es ist aber unumgänglich nöthig, diese Spaltung in einer Atmosphäre von Kohlensäure oder Wasserstoff vorzunehmen, da das *Crocin* und noch schneller das *Crocetin* in erwärmten Lösungen Sauerstoff aufnehmen. Schon an der weniger reinen Farbe des *Crocetin*, welches sich bei Luftzutritt ausscheidet, ist diese Veränderung bemerkbar. Dass ein Körper, der sich durch den Sauerstoff der Luft leicht verändert, noch schneller im Abscheidungs momente davon angegriffen wird, ist von vorne herein zu erwarten.

In der That haben Analysen von *Crocetin*, welches bei Luftzutritt dargestellt worden war, einen viel niederen Wasserstoffgehalt gegeben, als dem reinen *Crocetin* zukommt.

Bei der Zersetzung einer sehr concentrirten *Crocin*-Lösung mit verdünnten Säuren scheidet sich der grösste Theil des *Crocetin* aus der Flüssigkeit aus (gegen 41 p. C.), so dass etwa 8 p. C. davon in der Flüssigkeit gelöst bleiben, die davon eine goldgelbe Farbe besitzt.

Wird die Zersetzung durch Salzsäure bewerkstelligt und die vom *Crocetin* abfiltrirte Flüssigkeit nach der von

mir (d. Journ. LXXII, 387) angegebenen Methode behandelt, so bleibt nach dem Verdunsten ein süß schmeckender, leicht krystallisirender Körper zurück.

Bei dem Versuche mit der Fehling'schen Flüssigkeit die Menge dieses Zuckers zu bestimmen, wurden folgende Resultate erhalten: Bei der Zersetzung mit Salzsäure wurden 28,5 p. C., bei der Spaltung durch Schwefelsäure 27,94 p. C. Zucker gefunden ( $= C_{12}H_{12}O_{12}$ ). Da aber nach der Gegenwart eines flüchtigen oder nicht flüchtigen dritten Zersetzungsproduktes gesucht und kein derartiges Produkt entdeckt werden konnte, so hat man da keinen Traubenzucker, sondern ein anderes Kohlehydrat vor sich, welches gerade halb so viel Kupferoxyd reducirt, als der Traubenzucker. Dass ein derartiges Kohlehydrat existirt, ist um so weniger befremdend, als Milchzucker, Traubenzucker und Quercitronzucker nach den Versuchen von Rigaud (Ann. d. Chem. Bd. XC, p. 297) ungleiche Mengen Kupferoxyd reduciren.

Berthelot (d. Journ. LXVII, 230) hat uns die Existenz eines Zuckers kennen gelehrt, der sogenannten Melitose, welcher dieselbe Zusammensetzung wie der Traubenzucker besitzt und gährungsfähig ist, aber bei der Gährung nur halb so viel Kohlensäure und Alkohol liefert als Traubenzucker, während in der gegohrenen Flüssigkeit die Hälfte des Gewichtes der Melitose an Eucalyn enthalten ist, welches bei 100° C. getrocknet, die Zusammensetzung des bei 100° C. getrockneten Traubenzuckers besitzt. So wie es süsse Kohlehydrate giebt, z. B. die Melitose von Berthelot, welche Kupferoxyd aus der Fehling'schen Flüssigkeit nicht reduciren, so haben wir hier einen Körper dieser Classe, welcher gerade halb so viel Zucker reducirt als der Traubenzucker.

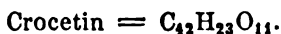
Leider war die Menge des Crocin, welches aus einem halben Centner Gelbschoten gewonnen wurde, so gering, dass auf die Untersuchung dieses Gardeniazuckers nicht näher eingegangen werden konnte. Das Material reichte nicht hin, seine Elementarzusammensetzung, seine Gährungsfähigkeit und sein Verhalten gegen das polarisirte Licht auszumitteln, um zu erfahren, ob er durch fortge-

setzte Behandlung mit Säure oder Baryt in einen andern Zucker oder deren zwei übergeführt werden könne nicht.

Mit Berücksichtigung der gefundenen Zahlenresultate ergeben sich folgende Formeln für das Crocin und Crocetin



	Berechnet.		Gefunden.		
			I.	II.	III.
C =	54,85		54,87	54,78	54,76
H =	6,70		6,71	6,55	6,93
O =	38,45		38,42	38,67	38,31
	100,00		100,00	100,00	100,00



	Berechnet.		Gefunden.	
			I.	II.
C =	64,76		64,33	64,60
H =	7,30		7,52	7,26
O =	27,94		28,15	28,14
	100,00		100,00	100,00

Diese Formeln verlangen 56,6 p. C. Zucker, Doppelte der gefundenen Menge.

Diese Zersetzung geht also in folgender Weise sich:



Die hier ausgemittelte Zusammensetzung des Farbstoffes lässt einige interessante Beziehungen zu andern Bestandtheilen der *Gardenia florida* (Früchte) nicht kennen. M. v. Orth, der vor vier Jahren diese Früchte untersuchte, fand darin eine Gerbsäure, welche bei dem von L. Mayer eingeschlagenen Verfahren zur Gewinnung des gelben Farbstoffes von der Thonerde zurückgehalten wird. Die Zusammensetzung wurde von Orth der Formel  $\text{C}_{46}\text{H}_{28}\text{O}_{26}$  entsprechend gefunden (dies. Journ. LXIV, 1847). Wenn von dieser Substanz die Elemente des Zuckers abgezogen werden, so bleibt ein Körper von der Formel  $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{O}_{16}$ , d. h. eine Substanz, die um 5 Aeq. Wasser weniger und um 5 Aeq. Sauerstoff mehr enthält als Crocetin. Ein harziger Farbstoff, welcher von Orth analysirt wurde, gab Zahlen bei der Analyse, welche der empirischen Formel  $\text{C}_{30}\text{H}_{19}\text{O}_{21}$  entsprachen. Dieser F

stoff muss die Formel  $C_{28}H_{17}O_{11}$  erhalten, welche diesen harzigen Körper als das Glied derselben Reihe von homogenen Substanzen erscheinen lässt, welcher auch das Crocetin angehört, denn  $C_{28}H_{17}O_{11}$  ist um  $C_6H_6$  von dem Crocetin =  $C_{34}H_{23}^{(1)}O_{11}$  verschieden.

Stenhouse\*) hat einen krystallisirten gelben Farbstoff aus dem Gummi der *Gardenia lucida* dargestellt. Da er aber noch nicht analysirt wurde, lässt sich über den Zusammenhang der Farbstoffe in beiden so nahe verwandten Pflanzen nichts ersehen.

Alle Reactionen des Farbstoffes der Früchte der *Gardenia grandiflora* stimmen vollkommen, so wie seine Eigenschaften mit denen des Polychroit oder des Safranfarbstoffes überein.

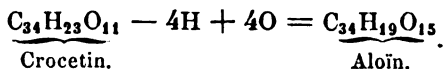
Die Zusammensetzung dieses Farbstoffes wurde von Quadrat ausgemittelt. Er fand 55,54 und 54,47 p. C. Kohlenstoff, also etwas (0,4 p. C.) zu wenig, ebenso zu wenig Wasserstoff, und hatte offenbar keinen reinen Farbstoff in den Händen. Eine Oxydation des Farbstoffes unter Verlust von Wasserstoff ist durch das von ihm angewendete Verfahren der Darstellung nicht ausgeschlossen. Bei dem Verdampfen des alkoholischen Auszuges des Schwefelblei musste eine Oxydation eintreten, ebenso bei dem Verdunsten der wässrigen Lösung des Rückstandes der alkoholischen Lösung. Die Formel des von Quadrat analysirten Bleisalzes stimmt im Kohlenstoff- und Bleigehalte mit der Formel  $C_{58}H_{44}O_{32}$ , 9PbO nahe überein. Nachdem an der Identität des Polychroit und des Farbstoffes der Gelbschoten nicht zu zweifeln ist, belege ich diesen Körper mit dem Namen Crocin. Der Name Polychroit ist ohnedies kein glücklich gewählter zu nennen.

Bei der Nähe der Stellung, welche die Familien der *Asphodeleae* und der *Irideae* einnehmen, ist es kaum auffallend, dass die Farbstoffe zweier Pflanzen, die diesen beiden Familien angehören, in so naher Beziehung stehen, wie dieses bei Aloin und Crocin der Fall ist. Nach Stenhouse hat das von Smith in der Barbadoës-Aloë ent-

\*) Dies. Journ. LXVIII, 35.



deckte Aloïn die der Formel  $C_{34}H_{19}O_{15} = C_{34}H_{18}O_{14}$ , HO entsprechende Zusammensetzung. Die Anzahl der Kohlenstoffatome im Aloïn und Crocetin ist gleich, die Summe der Wasserstoff- und Sauerstoffatome ist in beiden Körpern gleich der Anzahl der Kohlenstoffatome, denn  $19 + 15$  im Aloïn ist  $34$  und  $23 + 11$  in Crocetin ist ebenfalls  $34$ . Beide Körper lassen sich als Derivate eines Kohlenwasserstoffes  $C_{34}H_{34}$  ansehen, in dem verschiedene Mengen von Wasserstoff durch Sauerstoff substituirt sind.



Vielleicht lässt sich durch geeignete Oxydationsmittel aus Crocetin das Aloïn künstlich darstellen. In der Aloë wird sich bei näherer Untersuchung gewiss eine dem Crocetin entsprechende, gepaarte Verbindung des Aloïn auffinden lassen.

## II. Gelbe Farbstoffe der grünen Theile von *Thuja occidentalis*.

Herr Kawalier hat sich seit mehreren Jahren mit der Untersuchung der sogenannten *Frondes Thujae* in meinem Laboratorium beschäftigt. Ich habe die Ergebnisse dieser Untersuchung zum Theil der kais. Akademie im Jahre 1854 vorgelegt (d. Journ. LXIV, 16).

Ich füge hier die Resultate der Untersuchung zweier gelber krystallisirter Stoffe hinzu, welche in dieser Pflanze enthalten sind. Die Untersuchung dieser Materien ist um so mühsamer gewesen, als die in der Pflanze enthaltene Menge derselben sehr gering ist. Ist das Material nicht ganz frisch, so erhält man von den zu besprechenden Substanzen nichts. Es wurden 240 Pfd. *Frondes Thujae* verarbeitet, um einige Grammen dieser Körper zur Untersuchung zu erhalten. Die Darstellungsweise ist folgende:

Die zerkleinerten *Frondes Thujae* werden mit Weingeist gekocht und das Decoct von dem ungelösten Material durch Leinwand abcolirt. Beim Erkalten setzt sich aus dem Decocte viel Wachs ab, welches auf einem Filter gesammelt wird. Die abfiltrirte Flüssigkeit wird im Wasserbade abdestillirt und der Destillationsrückstand mit mehr

Wasser vermischt, wodurch Harze und Wachs abgeschieden werden. Die trübe Flüssigkeit verstopft die Poren der Filter, dass sie nicht filtrirt werden kann. Man versetzt sie deshalb mit einigen Tropfen Bleizuckerlösung. Durch die kleine Menge des entstehenden Niederschlages werden die suspendirten Unreinigkeiten niedergerissen, so dass die Flüssigkeit sich leicht filtriren lässt. Das Filtrat ist braun-gelb gefärbt, klar und giebt mit Bleizuckerlösung versetzt einen gelben Niederschlag, der auf Filtern gesammelt und mit Wasser gewaschen wird. Er wird hierauf in verdünnter Essigsäure gelöst, die Lösung von etwas Ungelöstgebliebenem abfiltrirt und das Filtrat mit Bleiessig ausgefällt. Der schön gelbe Niederschlag wird mit Wasser gewaschen, anfangs durch Decantiren, dann auf einem Filter und dann, in Wasser vertheilt, durch einen Strom von Schwefelwasserstoff zersetzt. Die Flüssigkeit wird sammt dem Schwefelblei zum Sieden erhitzt und auf einem Wasserbadtrichter filtrirt. Das Schwefelblei wird mit etwas heissem Wasser ausgewaschen. Die Filtrate werden in einem Strom von Kohlensäure so lange erwärmt, bis der Schwefelwasserstoff verjagt ist, dann in Schalen unter die Glocke der Luftpumpe über Schwefelsäure gestellt. Nach mehrtägigem Stehen scheidet sich eine gelbe, krystallisirte Substanz aus. Die Krystalle werden auf einem Filter gesammelt und in siedendem Wasser gelöst, dem so lange kleine Mengen starken Alkohols zugesetzt werden, bis die Lösung erfolgt ist. Durch theilweises Verdunsten der Lösung im Vacuo über Schwefelsäure scheiden sich die Krystalle wieder ab, sie sitzen fest an den Wänden des Gefässes und besitzen einen starken Glanz und eine rein citrongelbe Farbe. Oft ist ein zweimaliges Umkrystallisiren hinreichend sie zu reinigen, bisweilen ist eine öftere Wiederholung des Verfahrens nöthig. Eine Lösung der Krystalle in wasserhaltigem Weingeist darf mit etwas Aetzammoniak versetzt, keine grüne Färbung annehmen. Einen Theil dieses citronengelben Körpers kann man noch aus dem mit Wasser ausgewaschenen Schwefelblei durch heissen Weingeist ausziehen. Der Geschmack dieser Substanz ist adstringirend. Die Krystalle erscheinen bei 380 facher linearer Vergrösse-

rung als vierseitige Tafeln. Auf dem Platinblech verbrennen sie, rasch erhitzt, und lassen eine voluminöse Kohle, die ohne Asche langsam verbrennt.

Die Elementaranalyse dieses im Vacuo bei 100° C. getrockneten Körpers, dem der Name *Thujin* beigelegt wurde, gab folgende Zahlen:

I. 0,4479 Substanz gaben 0,8670 Kohlensäure und 0,1990 Wasser.

III. 0,2086 Substanz gaben 0,4040 Kohlensäure und 0,0950 Wasser.

III. 0,3324 Substanz gaben 0,6415 Kohlensäure und 0,1500 Wasser.

IV. 0,2440 Substanz gaben 0,4728 Kohlensäure und 0,1130 Wasser.

V. 0,2312 Substanz gaben 0,4483 Kohlensäure und 0,1520 Wasser.

Die Substanz, welche bei jeder Verbrennung angewendet wurde, war jedesmal von einer anderen Darstellung; die zur Analyse II gebrauchte Substanz war aus Schwefelblei ausgezogen.

In 100 Th. ist also die Zusammensetzung folgende, welche mit der später zu rechtfertigenden Formel übereinstimmt.

		Berechnet.	Gefunden.				
			I.	II.	III.	IV.	V.
C	40 = 240	52,86	52,79	52,82	52,63	52,85	52,88
H	22 = 22	4,84	4,94	5,06	5,01	5,15	5,06
O	24 = 192	42,30	42,27	42,12	42,36	42,00	42,06
	454	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Eine weingeistige Lösung des Thujin wird durch eine Eisenchloridlösung dunkelgrün gefärbt. Kali und Ammoniak bewirken eine gelbe Färbung, die Flüssigkeit wird an der Luft braunroth. Zinnchlorid bewirkt eine intensiv gelbe Färbung, bringt aber keinen Niederschlag hervor. Sowohl Bleizucker als Bleiessig erzeugen schön gelbe Niederschläge von der Farbe des chromsauren Bleioxydes, salpetersaures Silberoxyd zeigt keine Veränderung, auf Zusatz von etwas Ammoniak entsteht ein grauschwarzer Niederschlag. Schwefelsaures Kupferoxyd und Platinchlorid bringen keine Färbung oder Fällung hervor. Ebenso

Säure und Schwefelsäure die Flüssigkeit  
 gefärbt. Barytwasser erzeugt anfangs  
 einen grünen Niederschlag, der sich  
 in Wasser löst und beim Kochen der  
 verändert, so dass die Flüssigkeit sich

weingeistige Lösung des Thujin mit ver-  
 säure oder Salzsäure versetzt, nachdem  
 Wasserbade erwärmt wurde, so färbt sie sich  
 grün, im nächsten Momente aber wieder  
 beim Erwärmen im Wasserbade scheidet  
 Substanz aus in dem Maasse als der Al-  
 dunstung hinweggeht, so dass die Flüssig-  
 ganz farblos erscheint. Das gelbe Spal-  
 nämlich in Wasser fast unlöslich, aber  
 ist, so wie auch in Alkohol und Aether.  
 enthält Zucker, der nach Wegschaffen der  
 kohlensaurem Baryt und Verdunsten der  
 kohlensaurem Baryt abfiltrirten  
 süssige Masse zurückbleibt. Bei 100° C.  
 eine farblose, nach dem Erkalten zu  
 zähe Masse. Die syrupdicke Lösung  
 bleibt bei mehrmonatlichem Stehen nicht.  
 dieses bei 100° C. getrockneten Zuckers  
 Säure und 0,1312 Wasser oder in 100 Th.:

	Berechn.	Gefund.
C 12 = 72	40,00	39,83
H 12 = 12	6,67	6,81
O 12 = 96	53,33	53,36
180	100,00	100,00

Die Zusammensetzung des bei 100° C. ge-  
 trockneten Zuckers, von dem sich dieser Zucker  
 durch die Fähigkeit zu krystallisiren unterscheidet.  
 wird durch Kupferoxyd als der Traubenzucker aus  
 der Flüssigkeit.

Die Menge des Zuckers wurde wie die Menge des  
 Spaltungsproduktes quantitativ bestimmt.

Bei 100° C. im Vacuo getrocknet, gaben  
 1,0815 gelbes Spaltungsprodukt und  
 nach der Methode von Fehling bestimmt,

d. h. aus 100 Theilen Thujin sind 40,484 p. C. Zucker (=  $C_{12}H_{12}O_{12}$ ) entstanden und 66,783 p. C. von dem gelben Spaltungsprodukte, welches den Namen Thujetin erhalten hat. Die beiden Zersetzungsprodukte, welche aus 100 Thujin entstanden sind, haben ein Gewicht von 107,267. Es fand also eine Aufnahme von den Elementen des Wassers statt und beträgt die gefundene Menge 7,3 p. C. Wasser vom Gewichte der Substanz.

Die Analyse des bei 100° C. im Vacuo getrockneten Thujetin gab folgende Resultate:

I. 0,2368 Thujetin gaben 0,4690 Kohlensäure und 0,0940 Wasser.

II. 0,3230 Thujetin gaben 0,6425 Kohlensäure und 0,1245 Wasser.

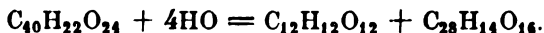
III. 0,2626 Thujetin gaben 0,5220 Kohlensäure und 0,1013 Wasser.

Die Zusammensetzung in 100 Th. ist folgende:

		Berechnet.	Gefunden.		
			I.	II.	III.
C	28 = 168	54,19	54,02	54,25	54,34
H	14 = 14	4,52	4,41	4,28	4,29
O	16 = 128	41,29	41,57	41,47	41,37
	310	100,00	100,00	100,00	100,00

Die Substanz zu jeder Analyse war von einer andern Darstellung. Der zu niedrig gefundene Wasserstoff rührt von der Einwirkung des Sauerstoffes der Luft auf diesen Körper bei seiner Darstellung her, wie sich weiter unten zeigen wird.

Dem gefundenen Quantum der Zersetzungsprodukte nach geht die Zerlegung des Thujin in Zucker und Thujetin unter Aufnahme von Wasser nach folgendem Schema vor sich:



Hiernach sollen 100 Theile Thujin geben 39,54 p. C. Zucker und 68,28 p. C. Thujetin (gefunden wurden 40,48 p. C. von Zucker und 66,78 p. C. Thujetin) und dabei 7,9 p. C. Wasser (gefunden 7,3 p. C.) aufnehmen.

Eine Lösung des Thujetin in Weingeist wird, mit einer Eisenchloridlösung versetzt, tintenartig, nach einiger Zeit setzt sich ein dunkler Niederschlag ab. Ammoniak

färbt, in kleiner Menge zugesetzt, die Lösung prachtvoll blaugrün. Mit Kali entsteht ebenfalls eine grüne Färbung. Die Farbe geht beim Stehen an der Luft in Gelb, dann in Rothbraun über; Säuren fällen dann einen rothen Körper. Barytwasser giebt einen gelben Niederschlag, der beim Kochen rothbraun wird. Bleizucker so wie Bleiessig geben rothe Niederschläge. Der durch Bleiessig erzeugte, hellrothe Niederschlag wird beim Kochen schön dunkelroth gefärbt. Zinnchlorid färbt die Lösung intensiv gelb, ohne einen Niederschlag hervorzubringen. Salpetersaures Silberoxyd färbt die Flüssigkeit sogleich schwarzgrau, später setzt sich ein Niederschlag ab. Platinchlorid anfangs keine Veränderung, bald aber färbt sich die Flüssigkeit gelbbraun. Salzsäure und Schwefelsäure im verdünnten Zustande zeigen keine Veränderung, auch bewirken sie keine Zersetzung weiter in der Wärme.

Thujetin wurde mit Barytwasser gekocht, nach einiger Zeit verdünnte Schwefelsäure, dann Alkohol hinzugefügt und das Ganze heiss auf ein Filter gebracht, um den schwefelsauren Baryt zurückzuhalten. Der vom Baryt getrennte Körper scheidet sich in Flocken, die unter dem Mikroskop als feine Nadeln erscheinen, aus der filtrirten Flüssigkeit aus. Nach dem Erkalten sammelt man die Flocken auf einem Filter, wäscht sie mit Wasser, löst sie in erwärmtem Weingeist und fällt sie mit Wasser wieder aus der Lösung aus. Die bei 100° C. im Vacuo getrocknete Substanz zeigt folgende Zusammensetzung:

- I. 0,1409 gaben 0,3055 Kohlensäure und 0,0510 Wasser.  
 II. 0,1362 „ 0,2955 „ „ 0,0494 „  
 0,1535 „ 0,0006 schwefelsauren Baryt.

Das Material zu beiden Analysen war von zwei verschiedenen Darstellungen.

Diese Zahlen auf 100 Th. berechnet geben:

		Berechnet.		Gefunden.	
				I.	II.
C	28 = 168	59,36	59,13	59,20	
H	11 = 11	3,88	4,02	4,03	
O	13 = 104	36,76	36,85	36,77	
		283	100,00	100,00	100,00

Die durch Einwirkung des Baryt aus Thujetin entstandene Säure wird *Thujetinsäure* genannt.

Die Thujetinsäure ist also durch Austreten von Wasserstoff und Sauerstoff aus dem Thujetin entstanden. Eine Darstellung und Untersuchung ihrer Salze musste wegen der geringen Menge des Materiales, das zu Gebote stand, unterbleiben.

Die Thujetinsäure entsteht auch bei der Zersetzung des Thujin mit Barytwasser in der Wärme neben krystallisirbarem Zucker.

Thujin wurde in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas mit heissem Barytwasser behandelt. Nach einem zwei Stunden langen Kochen war die Zersetzung vollständig. Das Thujin löst sich anfangs mit dunkelgelber Farbe im Barytwasser auf. Bald entsteht ein orangegelber Niederschlag, dessen Farbe bei fortgesetztem Kochen immer intensiver wird und zuletzt dunkel rothgelb erscheint. Nach beendeter Zersetzung wird das Wasserstoffgas durch Kohlensäure ersetzt, von der ein Strom so lange in die Flüssigkeit geleitet wird, bis aller Baryt in kohlen-sauren und zum Theil in doppelt kohlen-sauren Baryt verwandelt und die Flüssigkeit erkaltet ist. Durch ein Filter wird der gelb gefärbte, kohlen-saure Baryt von der Flüssigkeit getrennt, mit Wasser gewaschen und mit Essigsäure behandelt, wobei sich der kohlen-saure Baryt löst, während die Thujetinsäure zurückbleibt. Man wäscht sie mit Wasser, worin sie beinahe vollkommen unlöslich ist, aus, löst sie in Alkohol auf, filtrirt die Lösung und vermischt das Filtrat mit Wasser, wobei sich die Thujetinsäure mit rein citrongelber Farbe ausscheidet. Auf einem Filter gesammelt und bei 100° C. im Vacuo getrocknet, gab sie folgende Zusammensetzung:

0,2601 gaben 0,5673 Kohlensäure und 0,099 Wasser, oder in 100 Theilen:

		Berechn.	Gefund.
C	28 = 168	59,36	59,48
H	11 = 11	3,88	4,22
O	13 = 104	36,76	36,30
	283	100,00	100,00

Der Baryt wurde aus der vom kohlen-sauren Baryt und der Thujetinsäure abfiltrirten Flüssigkeit mit Schwefel-säure entfernt, der Flüssigkeit wurden einige Tropfen Blei-essig zugesetzt, filtrirt, das Filtrat durch Schwefelwasser-stoff von Spuren von Blei befreit, das Schwefelblei durch ein Filter weggeschafft, der Schwefelwasserstoff ausgetrie-ben und die Lösung im Wasserbade verdunstet. Es bleibt ein honigdicker, süß schmeckender Rückstand, welcher alle Reactionen des Zuckers giebt und nach kurzer Zeit zu Krystallen von Zucker erstarrt. Diese gaben bei 100° C. getrocknet die Zusammensetzung des Traubenzuckers.

0,2532 Substanz gaben 0,3695 Kohlensäure und 0,1570 Wasser, oder in 100 Theilen:

		Berechn.	Gefunden.
C	12 = 72	40,00	39,79
H	12 = 12	6,67	6,88
O	12 = 96	53,33	53,33
	180	100,00	100,00

So wie sich Thujin durch Salzsäure oder Schwefel-säure in der Wärme in Thujetin und einen amorphen Zucker zerlegt, so spaltet es sich durch die Einwirkung von Baryt in der Wärme in Thujetin und krystallisirbaren Zucker, das Thujetin geht dabei zugleich in Thujetinsäure über.

Wie sich aus der Zusammensetzung des Thujin ergibt, entsteht Zucker und Thujetin aus demselben, ebenso wie Zucker und Thujetinsäure unter Aufnahme der Elemente des Wassers. Wie wir sogleich sehen werden, ist es mög-lich, das Thujin so zu spalten, das neben Zucker eine Substanz entsteht, die weniger Wasserstoff und weniger Sauerstoff als Thujetin und mehr als Thujetinsäure enthält Dieser Körper, welcher den Namen *Thujigenin* erhalten hat, ist in der *Thuja occidentalis* fertig gebildet in sehr kleiner Menge enthalten.

Es wurde weiter oben bei der Darstellung des Thujin gesagt, dass das weingeistige Decoct der *Fron-des Thujae* filtrirt, dann der Weingeist durch Destillation entfernt, der Destillationsrückstand mit Wasser vermischt, dann mit einigen Tropfen Bleizucker versetzt und filtrirt wird, worauf durch Bleizucker ein gelber Niederschlag entsteht. Die



von diesem Niederschlage abfiltrirte gelbe Flüssigkeit giebt mit basisch essigsauerm Bleioxyd abermals einen Niederschlag, der mit Wasser gewaschen und in Wasser vertheilt, durch einen Strom von Schwefelwasserstoff zersetzt wird. Die Flüssigkeit wurde mit dem Schwefelblei zum Kochen erhitzt und auf einem Wasserbadtrichter die Filtration vorgenommen. Aus der Flüssigkeit wurde durch Kohlensäure der Schwefelwasserstoff verjagt und die Flüssigkeit über Schwefelsäure ins Vacuum gebracht. Bei einer gewissen Concentration scheiden sich in der Flüssigkeit Flocken aus. Ist dieser Körper einmal ausgeschieden, so ist er in Wasser sehr schwer löslich, so dass er aus einer alkoholischen Lösung durch Wasser beinahe vollständig ausgefällt werden kann. Unter dem Mikroskop erscheint diese Substanz bei 380 maliger linearer Vergrößerung in Nadeln krystallisirt, welche in Weingeist löslich sind. Die Lösung färbt sich wie die des Thujetin mit Ammoniak prächtig grün, mit einem Stich ins Blaue. Das Thujin ist gewöhnlich mit diesem Thujigenin verunreinigt und deshalb ein wiederholtes Umkrystallisiren behufs der Reindarstellung nöthig. Bei 100° C. im Vacuo getrocknet, gab Thujetin bei der Analyse folgende Zahlen:

0,2829 Thujigenin gaben 0,5990 Kohlensäure und 0,0980 Wasser, was folgender Zusammensetzung entspricht:

		Berechn.	Gefund.
C	28 = 168	57,53	57,74
H	12 = 12	4,11	3,85
O	14 = 112	38,36	38,41
	292	100,00	100,00

Der etwas zu hohe Kohlenstoff- und zu kleine Wasserstoffgehalt zeigt, dass Thujigenin durch eine höhere Temperatur vielleicht in einen Körper  $C_{28}H_{11}O_{13}$ , d. h. in Thujetinsäure überzugehen Neigung habe oder mit diesem in kleiner Menge verunreinigt sei.

Die Entstehung des Thujigenin aus Thujin zeigte sich bei folgendem Versuche: Ein alkoholisches Decoct der *Fronde Thujae* wurde wie oben bei Bereitung des Thujin angegeben ist, behandelt. Die durch Zersetzen des Niederschlages, den Bleizuckerlösung hervorbringt, so wie des Niederschlages, den hierauf Bleiessig erzeugt, erhaltenen

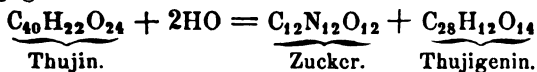
Flüssigkeiten wurden im Vacuo über Schwefelsäure verdunstet, bis sich Thujin und Thujetin auszuschcheiden begannen. Diese kleinen Mengen wurden durch ein Filter entfernt, die Flüssigkeiten mit Salzsäure versetzt und im Wasserbade erwärmt. So wie sich eine Trübung bemerkbar machte, wurde die Flüssigkeit von dem Wasserbade entfernt und durch Umgeben der Schale mit kaltem Wasser rasch abgekühlt. Der sich beim Abkühlen ausscheidende Körper ist Thujigenin. Nachdem er auf einem Filter gesammelt worden war, wurde er in Weingeist gelöst und durch Wasser aus dieser Lösung gefällt. Nach dem Trocknen bei 100° C. im Vacuo gab er bei der Analyse folgende Zahlen:

0,1753 Substanz gaben 0,3711 Kohlensäure und 0,0628 Wasser, oder in 100 Theilen:

	Berechnet.	Gefunden.
C 28 = 168	57,53	57,73
H 12 = 12	4,11	3,92
O 14 = 112	38,36	38,35
	292	100,00
	100,00	100,00

Auch hier ist eine kleine Beimengung von  $C_{28}H_{11}O_{13}$  durch den höheren Kohlenstoff- und geringeren Wasserstoffgehalt angezeigt. — Durch weiteres Erwärmen der Flüssigkeit, aus welcher sich Thujigenin absetzte, und Abkühlen erhält man Thujetin mit einem rothen Körper verunreinigt, der durch öfteres Auflösen in Alkohol und Fällen mit Wasser beseitigt werden kann, wobei das Thujetin in reinem Zustande gewonnen wird.

Man sieht daraus, dass die Spaltung des Thujin unter den angegebenen Verhältnissen nach der Gleichung



vor sich geht.

Thujigenin wurde in einem Kölbchen mit Chloracetyl (=  $C_2HO_2Cl$ ) übergossen und mit einem aufwärts gerichteten Kühlapparate so verbunden, dass das beim Erhitzen sich verflüchtigende Chlorid wieder zurückfließen musste. Nachdem bei der Siedhitze die Einwirkung eine Viertelstunde gedauert hatte, wurde das Chloracetyl abdestillirt. Thujigenin färbt sich bei der Einwirkung des Chlorids so-

gleich orangeroth. Der nach dem Abdestilliren des Chloracetyls bleibende Rückstand wurde mit Alkohol übergossen, worin er leicht löslich ist. Diese Lösung lässt auf Zusatz von Wasser keine Krystalle, sondern eine harzartige Masse fallen, welche zu einem Klumpen zusammengeht. Die Lösung dieses Stoffes in Alkohol bekommt sehr bald in Berührung mit Luft einen Stich ins Rothe, beim Verdunsten in einer Schale im Wasserbade bleibt ein rothgelber Rückstand, wenn man während dem Verdampfen den weggehenden Alkohol durch Wasser ersetzt. Dieser Körper ist Thujigenin, in welchem ein Aequivalent Wasserstoff durch Acetyl (= C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>) ersetzt ist.

Die bei 100° C. im Vacuo getrocknete Substanz gab bei der Analyse folgende Zahlen:

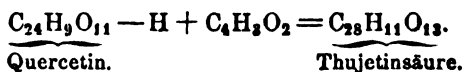
0,2003 lieferten 0,4198 Kohlensäure und 0,0723 Wasser, was in 100 Theilen folgender Zusammensetzung entspricht:

		Berechnet.	Gefunden.
C	32 = 192	57,48	57,15
H	14 = 14	4,19	4,01
O	16 = 128	38,33	38,84
	334	100,00	100,00

Das Thujigenin ist mit dem Aloïn aus der Barbadoës-Aloë homolog. Das bei 100° C. getrocknete Aloïn ist der Formel C<sub>24</sub>H<sub>18</sub>O<sub>14</sub> entsprechend zusammengesetzt. C<sub>24</sub>H<sub>18</sub>O<sub>14</sub> ist aber C<sub>28</sub>H<sub>12</sub>O<sub>14</sub> + C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>. Die Eigenschaften beider Körper scheinen ebenfalls für diese Beziehung zu sprechen.

Das Thujin unterscheidet sich von dem Datiscin aus *Datisca cannabina* (s. dies. Journ. LXVIII, 35) durch 2 Atome Kohlenstoff, die es weniger enthält als das Datiscin. C<sub>42</sub>H<sub>22</sub>O<sub>24</sub> ist Datiscin, C<sub>40</sub>H<sub>22</sub>O<sub>24</sub> ist Thujin. Das Datiscin lieferte beim Spalten durch Säuren ebenfalls Zucker und Datiscetin = C<sub>30</sub>H<sub>10</sub>O<sub>12</sub>. Das Datiscetin lässt sich ansehen als ein Thujigenin — 2HO in dem ein Aequivalent Wasserstoff durch das Radical C<sub>2</sub>H ersetzt ist. C<sub>28</sub>H<sub>10</sub>O<sub>12</sub> — H + C<sub>2</sub>H = C<sub>30</sub>H<sub>10</sub>O<sub>12</sub>.

Die Thujetinsäure und Quercetin scheinen gleichfalls in naher Beziehung zu stehen, denn



Nach dem schon beim Crocin Angeführten bilden Crocin, Aloin, Thujin eine Gruppe von gelben Farbstoffen, deren Beziehungen zu einander nicht ohne Interesse sind. Herr Kawalier hat mit der grössten Gewissenhaftigkeit die Versuche durchgeführt, die ich hier besprochen habe.

### III. Gerbsäure der grünen Theile von *Thuja occidentalis*.

Herr Kawalier hat auch die Gerbsäure untersucht, welche in der Thuja neben Thujin und Thujigenin enthalten ist. Wenn der Niederschlag, der durch Bleizuckerlösung aus dem, von Wachs und Harz getrennten, wässrigen Rückstande des weingeistigen Decoctes erhalten wird, durch Schwefelwasserstoff zerlegt und die Flüssigkeit mit dem Schwefelblei erhitzt und heiss filtrirt wird, so erhält man Thujin und die Gerbsäure in Lösung. Nachdem das Thujin auskrystallisirt hat, wird die Mutterlauge zur Trockne verdunstet und der Rückstand mit einem Gemenge von wasserfreiem Alkohol und Aether ausgezogen. Nach dem Filtriren wird diese Lösung rasch im Wasserbade verdunstet und die zurückbleibende Säure zerrieben über Schwefelsäure ins Vacuum gebracht. Zerrieben stellt sie ein blassbräunlich-gelbes Pulver dar, dessen wässrige Lösung stark adstringirend schmeckt. Sie verbrennt auf dem Platinblech erhitzt, unter Zurücklassung einer voluminösen Kohle, die langsam, aber ohne Asche zu hinterlassen, verbrennbar ist. Eine Eisenchloridlösung bringt anfangs eine sehr dunkel rothbraune Färbung hervor, nach langem Stehen bildet sich ein Niederschlag. Bleisalze erzeugen schön gelbe Niederschläge. Die Säure zeigt überhaupt alle Reactionen der Pinitanssäure, welche Herr Kawalier in den Nadeln von *Pinus sylvestris* auffand (d. Journ. LX, 321).

0,3914 Säuren gaben 0,7688 Kohlensäure und 0,1923 Wasser, oder in 100 Th. folgende Zusammensetzung:

		Berechnet.	Gefunden.
C	14 = 84	53,84	53,56
H	8 = 8	5,12	5,45
O	8 = 64	41,04	40,99
	156	100,00	100,00

Der Niederschlag, welchen Bleiessig in der Flüssigkeit hervorbringt, welche von dem durch Bleizuckerlösung

erzeugten Niederschlag abfiltrirt wurde, der Thujin und Pinitansäure enthält, enthält noch eine Portion von Pinitansäure neben etwas Thujigenin. Die Mutterlauge des Thujigenin im Vacuo verdunstet, lässt diese Säure zurück.

0,3453 Pinitansäure gaben 0,6810 Kohlensäure und 0,1727 Wasser, oder in 100 Theilen:

C	53,78
H	5,55
O	40,67
<hr/>	
	100,00

Diese bei der Darstellung von Thujin und Thujigenin gewonnenen Quantitäten von Pinitansäure benutzte Herr Kawalier auch zur Zersetzung durch Säuren. Es ist schon in der Untersuchung des Herrn Kawalier über *Pinus sylvestris* (l. c.) angegeben, dass durch Salzsäure und Schwefelsäure aus der Pinitansäure ein rothes Zersetzungsprodukt entstehe. Es wurde die Lösung der Pinitansäure mit Schwefelsäure und mit Salzsäure behandelt und durch Erwärmen auf dem Wasserbade in beiden Fällen dasselbe rothe Produkt erhalten. Das rothe Produkt mit Wasser auf einem Filter gewaschen, löst sich, mit Wasser bis zum Sieden erhitzt, darin zum Theil auf. Ein Theil bleibt ungelöst. Der gelöste Theil scheidet sich beim Abkühlen des wässrigen Filtrates mit ziegelrother Farbe aus. Der gelöste Theil wie der ungelöst gebliebene Antheil wurden im Vacuo über Schwefelsäure getrocknet. Der gelöste Theil ist unter I, der ungelöste Theil unter II aufgeführt

I. Der rothbraune, unlösliche, oder vielmehr schwerlösliche Theil gab folgende Zahlen bei der Analyse 0,2886 Substanz gaben 0,6190 Kohlensäure und 0,1211 Wasser.

II. 0,2347 Substanz gaben 0,5026 Kohlensäure und 0,1008 Wasser.

Diese Zahlen geben folgende procentische Zusammensetzung:

	I.	II.	III.
C	58,49	58,40	58,22
H	4,67	4,77	4,65
O	36,84	36,83	37,13
<hr/>			
	100,00	100,00	100,00

Unter III. ist die Analyse dieses rothen Körpers angeführt, der (l. c.) von Herrn Kawalier aus der Pinitansäure der Nadeln von *Pinus sylvestris* dargestellt worden war.

Die saure Flüssigkeit, welche von dem rothen Zersetzungsprodukte abfiltrirt wurde, reducirte, nachdem die Säure und die kleinen Mengen des rothen Körpers, die darin gelöst waren, weggeschafft wurden, eine alkalische Kupfervitriollösung wie Traubenzucker. Es wurde diese Flüssigkeit im Wasserbade verdunstet, wobei ein Rückstand blieb, der amorph und von bräunlich-gelber Farbe war, keinen süßen Geschmack besass und folgende Zusammensetzung zeigte:

		Berechnet.	Gefunden.
C	12 = 72	47,06	47,02
H	9 = 9	5,88	5,84
O	9 = 72	47,06	47,14
	153	100,00	100,00

Die Zusammensetzung dieses Körpers, der ausser der Fähigkeit wie Zucker Kupferoxyd zu reduciren, keine andere Eigenschaft des Zuckers besitzt, passt eben so zur Formel  $C_{28}H_{21}O_{21}$ , welche dieselben Procente verlangt, wie die Formel  $C_{12}H_9O_9$ ; denn

		Berechnet.
C	28 = 168	47,06
H	21 = 21	5,88
O	21 = 168	47,06
	357	100,00

So viel ist gewiss, dass durch die Uebereinstimmung der Analysen der Pinitansäure aus *Thuja occidentalis* und *Pinus sylvestris* die procentische Zusammensetzung dieser Säure festgestellt ist, eben so die des rothen Zersetzungsproduktes, welches durch die Einwirkung von Säuren auf die Pinitansäure entsteht. Für die Pinitansäure hatte Herr Kawalier die Formel  $C_{14}H_8O_8$  aufgestellt, es liesse sich leicht durch Verdreifachen der Formel, die dann  $C_{42}H_{24}O_{24}$  wird, darthun, dass diese Substanz dem Thujin =  $C_{40}H_{22}O_{24}$  homolog sei und folglich eine Spaltung in Zucker, und einen dem Thujetin homologen Körper erleiden müsse. Aber für die Entstehung des Zuckers liegen keine Beweise vor, und die Analysen des rothen Zersetzungsproduktes

stimmen nicht mit einer Formel die 30 Aequivalente Kohlenstoff enthalten müsste. Eben so liesse sich die Formel  $C_{14}H_8O_8$  vervierfachen zu  $C_{56}H_{32}O_{32}$ , der rothe Körper durch  $C_{44}H_{21}O_{21}$  ausdrücken. Es scheint mir aber, dass alle derlei Annahmen keine nähere Berücksichtigung verdienen.

Auch die sogenannte Oxypinotansäure wurde mit Schwefelsäure behandelt, um daraus Zucker darzustellen, aber als das rothe Zersetzungsprodukt entfernt war, blieb eine amorphe Substanz, die C 42,60 p. C. H 6,80 p. C. enthielt und mit Zucker eben so wenig Aehnlichkeit hatte, als der oben erwähnte Körper.

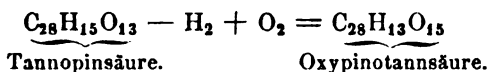
Die Nadeln von *Pinus sylvestris* enthalten im Frühjahr Pinitansäure. Die Oxypinotansäure aber ist nicht stets vorhanden und es wurde aus Nadeln statt der Säure  $C_{28}H_{13}O_{15}$  einmal die Säure  $C_{28}H_{15}O_{13}$  erhalten.

0,3395 dieser Säure, die durch Schwefelsäure aus der wässrigen Lösung gefällt worden war, gaben bei  $100^{\circ}$  C. getrocknet, 0,7276 Kohlensäure und 0,1616 Wasser oder in 100 Theilen:

	Berechnet.	Gefunden.
C 28 = 168	58,54	58,45
H 15 = 15	5,22	5,28
O 13 = 104	36,24	36,27
	<hr/> 287	<hr/> 100,00

Diese Säure, welche man Tannopinsäure nennen könnte, oxydirt sich leicht, ebenso das rothe Zersetzungsprodukt, welches sie bei der Einwirkung von Salzsäure oder Schwefelsäure in der Wärme liefert. Besonders leicht wird eine kleine Menge Wasserstoff zu wenig bei der Analyse erhalten, wenn diese Körper Gelegenheit hatten, in warmer Lösung mit dem Sauerstoffe der Luft in Berührung zu kommen. Die Nadeln, welche Tannopinsäure enthielten, waren um Ostern vor 4 Jahren gesammelt und von Herrn Kawalier untersucht worden, die Nadeln, welche Oxypinotansäure enthielten dagegen um Weihnachten des Jahres 1852. Entweder erleidet also die Tannopinsäure

im Verlaufe der ersten Monate des Winters eine Oxydation und geht dadurch in Oxypinotansäure über



oder die Oxypinotansäure erleidet gleich beim Beginne des Frühlings eine Reduction und geht in Tannopinsäure über, denn  $C_{28}H_{13}O_{15} + 2H - 2O = C_{28}H_{15}O_{13}$ . So viel hat sich herausgestellt, dass Pinitansäure zu beiden Zeiten vorhanden ist.

Herr Kawalier hat (l. c.) in der Rinde alter Bäume, um Weihnachten gesammelt, zwei Säuren aufgefunden und sie Pinitansäure und Cortepinitansäure genannt. Er hat vor vier Jahren um Ostern die Rinde einiger jungen Bäume gesammelt und untersucht. Das Alter der Bäume mochte 20–25 Jahre betragen. Die Rinde wurde zerschnitten, mit 40° Alkohol ausgekocht, der Alkohol im Wasserbade abdestillirt, der Destillationsrückstand mit Wasser gemischt und abermals destillirt, um die letzten Mengen Alkohols zu entfernen. Der wässrige Destillationsrückstand ist braunroth, es ist darin ein klebriges Harz ausgeschieden. Das Harz wurde durch ein Filter entfernt und das Filtrat mit Bleizuckerlösung so lange versetzt, als dadurch ein Niederschlag entstand. Der Niederschlag wurde mit Wasser gewaschen, mit verdünnter Essigsäure in anzureichender Menge behandelt. Die essigsäure Lösung wurde abfiltrirt, das Ungelöste wieder mit einer unzureichenden Menge verdünnter Essigsäure behandelt und der gelöste Theil durch ein Filter getrennt. Der dritte, durch verdünnte Essigsäure erhaltene Antheil wurde ebenfalls durch ein Filter von dem ungelösten Theile des Niederschlages getrennt. Der in Essigsäure zuletzt ungelöst gebliebene Antheil des Niederschlages enthält eine Portion von Harz. Die Flüssigkeit, welche von dem Niederschlage abfiltrirt worden war, den Bleizuckerlösung hervorbrachte, giebt einen gelben Niederschlag mit Bleiessig. Die zwei zuerst erhaltenen Lösungen, die durch Behandlung des durch Bleizucker erhaltenen Niederschlages mit Essigsäure und Wasser gewonnen worden waren, wurden als gleich-



artig zusammengemischt, die dritte Lösung aber für sich bei Seite gestellt. Die essigsauen Lösungen wurden mit Bleiessig versetzt, der entstandene Niederschlag auf einen Filter gesammelt und mit Wasser gewaschen. Die dritte essigsaurer Lösung wurde für sich auf dieselbe Weise behandelt.

Die beiden Niederschläge wurden unter Wasser durch Schwefelwasserstoff zersetzt, die Flüssigkeiten vom Schwefelblei durch ein Filter getrennt, der Schwefelwasserstoff durch einen Kohlensäurestrom in der Wärme verjagt und die beiden Lösungen in einem Kohlensäurestrom auf die Hälfte des Volumens eingeeengt.

Nach 24 Stunden scheidet sich die Säure in Form von Krusten von blass bräunlicher, ins Röthliche ziehende Farbe an den Wandungen des Gefäßes ab. Die Säure wurde bei  $100^{\circ}$  getrocknet. Sie stellt zerrieben ein zusammenziehend schmeckendes, röthlich-bräunliches Pulver dar, dessen wässrige Lösung sich durch Eisenchlorid dunkelgrün färbt. Diese Farbe geht beim Stehen in rothbraun über. Mit der Zeit setzt sich ein schwarzgrüner Niederschlag ab. Mit Salzsäure oder Schwefelsäure erwärmt entsteht ein schön rother Niederschlag in der wässrigen Lösung, die rothe Substanz, welche sich ausscheidet, lässt sich durch ein Filter entfernen. Sie hat nahezu dieselbe Zusammensetzung wie die Säure, aus welcher sie entstanden ist. Nachdem durch die geeigneten Mittel die Säure, die zur Umwandlung angewendet wurde, entfernt ist, bleibt ein kleiner Rest des rothen Umwandlungsproduktes zurück, einige Tropfen Bleiessig, das Blei durch Schwefelwasserstoff und der Schwefelwasserstoff durch Erwärmen entfernt ist, hat man eine ungefärbte, klare Flüssigkeit, die sich gegen die Fehling'sche Flüssigkeit wie eine Zuckerslösung verhält.

7,2615 Grm. Säure gaben nach der Methode von Fehling 0,3948 Grm. Zucker ( $= C_{12}H_{12}O_{12}$ ). Die Lösung liess nach dem Verdunsten einen ungefärbten süßlich schmeckenden Rückstand, der auf dem Platinblech nach dem Geruch wie Zucker verkohlte und verbrannte.

gab bei der Analyse folgende Zahlen:  
 bei 100° C. getrocknet 0,7575 Kohlen-  
 Wasser.

0,0016 unverbrennlichen Rückstand nach  
 und Befeuchten mit Salpetersäure.  
 aus den zwei ersten Lösungen in Essig-

0,8504 Kohlensäure und 0,1637 Wasser.  
 0,0005 unverbrennlichen Rückstand bei  
 der Behandlung. Die Säure war aus der  
 Lösung dargestellt.

schlag, welcher aus der Flüssigkeit durch  
 wurde, welche durch Bleizuckerlösung  
 der Fällung abfiltrirt worden war, wurde  
 Wasserstoff, nachdem er mit Wasser ausge-  
 Wasser vertheilt war, zersetzt, die Lösung  
 abfiltrirt und im Kohlensäurestrome ein-  
 unreine, bei 100° C. klebrige Rückstand  
 ist gelöst, mit alkoholischer Bleizucker-  
 der Niederschlag nach dem Waschen  
 mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Die vom  
 filtrirte Flüssigkeit wurde im Kohlensäure-  
 ne verdunstet. Der Rückstand ist nicht  
 100° C. und gleicht vollkommen in Eigen-  
 sationen der oben erhaltenen Säure. Bei  
 er auch dieselbe Zusammensetzung.

Substanz gaben 0,7581 Kohlensäure und

liessen 0,0028 Asche.

geben für diese von der Pinikortan-  
 säure verschiedene Säure, die man Tanne-  
 nen könnte, folgende Zusammensetzung:

Berechnet.		Gefunden.		
		I.	II.	III.
68	60,65	60,32	60,59	60,34
13	4,69	4,73	4,74	4,81
96	34,66	34,95	34,67	34,85
277	100,00	100,00	100,00	100,00

Die Aehnlichkeit der Zusammensetzung mit den Säuren in den Nadeln von *Pinus sylvestris* springt von selbst in die Augen.

Wollte man den Zucker bei der Zersetzung als wesentlich ansehen und darnach die Formel der Säure feststellen, so würde diese die Formel  $C_{322}H_{152}O_{144}$  erhalten und demnach in  $C_{12}H_{12}O_{12}$  und  $C_{320}H_{142}O_{134}$  zerfallen. Eine derartige Auffassung wäre es wohl überflüssig weiter zu besprechen. Ueber die Entstehung kleiner Zuckermengen bei der Behandlung derartiger Stoffe mit Säuren in der Wärme wird ohnedies unten bei der Galläpfelsäure ausführlich die Rede sein.

#### IV. Verhalten der Weinsäure gegen Chloracetyl.

Ich habe Herrn Ballik veranlasst, einige Versuche über das Verhalten von den allgemein vorkommenden Säuren: Citronsäure, Aepfelsäure und Weinsäure gegen Chloracetyl anzustellen. In Betreff der Weinsäure wurden folgende Wahrnehmungen gemacht:

Wird fein gepulverte, bei  $100^{\circ}$  C. getrocknete Weinsäure in einer Retorte mit einem Ueberschuss von Chloracetyl übergossen und die Einwirkung durch gelinde Wärme unterstützt, so entwickelt sich eine grosse Menge von Salzsäuregas. Man lässt das verflüchtigte Chloracetyl, in dem Maasse als es sich condensirt, wieder auf die Weinsäure zurückfliessen. Nach einigen Stunden ist die Weinsäure gänzlich verschwunden und wird nun das Chloracetyl im Wasserbade abdestillirt, so bleibt eine wasserhelle, syrupdicke Flüssigkeit in dem Destillirgefässe zurück, die nach dem Erkalten in sternförmig gruppirten Krystallen anschießt. Durch Erwärmen im Wasserbade (bei einer Temperatur von  $85^{\circ}$  C. des Bades) schmilzt die Säure wieder. Es wurde durch die Retorte, während die Säure geschmolzen erhalten wurde, ein Strom von trockenem Kohlensäuregas geleitet. Nachdem so die Säure von Chloracetyl gereinigt und die Salzsäure vollkommen entfernt ist, erscheint sie im geschmolzenen Zustande viel dickflüssiger, sie krystallisirt beim Abkühlen momentan in schuppenförmig über einander gelagerten, rosettenförmig

gruppirten Krystallen, die sich in Chloracetyl mit Leichtigkeit lösen und nach dem Verdunsten desselben sich in Nadeln ausscheiden. Lakmuspapier wird durch diese Substanz stark geröthet. Ihr Geschmack ist anfangs sauer, später deutlich bitter. Sie ist leichter in starkem Weingeist als in Wasser löslich, Aether löst nur sehr geringe Mengen davon. Wird die wässrige Lösung im Wasserbade verdunstet, so hinterbleibt ein syrupdicker Rückstand, welcher sehr schwierig zum Krystallisiren zu bringen ist. Die Krystalle sind Nadeln, welche an der Luft begierig Feuchtigkeit aufnehmen und zerfliessen. Beim Erhitzen über  $100^{\circ}$  C. bräunt sich die geschmolzene Substanz, giebt den Geruch nach verbranntem Papier und lässt viel Kohle, die langsam verbrennt. Barytwasser wird durch die wässrige Lösung dieser Säure nicht getrübt. Eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd bringt keine Fällung in der wässrigen Lösung hervor, beim Erhitzen bräunt sich die Flüssigkeit und setzt metallisches Silber als schwarzes Pulver ab. Concentrirte Schwefelsäure löst diese Säure ohne Schwärzung auf. Basisch essigsaures Bleioxyd fällt die wässrige Lösung der Säure in voluminösen, weissen Flocken. Mit Baryt kann die Säure in zwei verschiedenen Verhältnissen verbunden werden. Setzt man der wässrigen Lösung der Säure so lange Barytwasser zu, bis die Flüssigkeit nicht mehr sauer reagirt, und dampft vorsichtig ein, so krystallisirt nach einiger Zeit ein Barytsalz in tafelförmigen Krystallen. Setzt man zur wässrigen Säurelösung kohlen-sauren Baryt im Ueberschuss, filtrirt und verdunstet die Lösung des Salzes, so bleibt eine amorphe, gummiartige Masse, die an der Luft Feuchtigkeit anzieht.

Eine Lösung der Säure in Wasser mit einer Lösung von kohlen-saurem Natron neutralisirt, giebt ein in Prismen krystallisirtes Salz.

Eine Lösung der Säure in Wasser mit basisch essig-saurem Bleioxyd gefällt, giebt, wie erwähnt, einen voluminösen, weissen Niederschlag. Dieser wurde auf einem Filter gesammelt, mit Wasser gewaschen, in Wasser vertheilt, durch Schwefelwasserstoff zersetzt, das Schwefelblei durch ein Filter entfernt und das Filtrat im Wasserbade

verdunstet. Der Rückstand war schwierig krystallisir und die beim längeren Stehen über Schwefelsäure scheinenden Krystalle zerflossen rasch an der Luft. Wenn die Krystalle geschmolzen, so erstarrt die Masse beim kalten nicht, sondern stellt selbst nach 14 tägigem Stehen im Vacuo über Schwefelsäure noch einen farblosen, dickflüssigen Syrup dar. Das Schmelzen wurde im Wasserbade vorgenommen. Das Barytsalz der aus dem Bleisalz abgeschiedenen Säure ist amorph und zerfliesslich, das Natronsalz krystallisirt warzenförmig.

#### V. Bereitung von basisch-essigsäurem Bleioxyd.

Zufällig wurde ich darauf aufmerksam, dass die Bereitung des basisch-essigsäuren Bleioxydes in einer Silberschale unendlich schneller vor sich geht, als in verzinnnen Metallgefässen, gläsernen oder Porcellangefässen. Wenn Bleiglätte nach und nach in kleinen Portionen in eine Zuckersiruplösung eingetragen, die in einer Silberschale zum Sieden erhitzt ist, so löst sich das Bleioxyd beinahe augenblicklich auf und die Bereitung mehrerer Pfunde ist sehr rasch in einer nicht sehr grossen Silberschale in Zeit von einer halben Stunde beendet.

#### VI. Galläpfel-Gerbstoff.

Die Untersuchung der Kastanienrinde führte zu dem Entdecken eines darin enthaltenen Gerbstoffes, die Untersuchung beendet werden konnten, ohne über die Natur des Galläpfelgerbstoffes zuerst im Reinen zu sein. Allen Eigenschaften nach ist der Gerbstoff aus der Rinde der Kastanie eine Substanz, welche dem Galläpfelgerbstoffe nahe steht, die Zusammensetzung dagegen zeigte bestimmte Beziehungen zu jener der Gallussäure, nicht zu dem Galläpfelgerbsäure, gleichviel ob man die Formel, welche Liebich für das Tannin aufgestellt hat oder eine von Strecker als die richtige Formel des Galläpfelgerbstoffes zu Grunde legt. Es erschien nothwendig den Galläpfelgerbstoff in Arbeit zu nehmen, um die nöthigen Aufklärungen sich zu verschaffen, deren man bei der Untersuchung der verwandten Substanz aus der Rinde

kastanienrinde bedurfte. Herr Kawalier hat die Mühe auf sich genommen, diese Versuche anzustellen und hat sie mit aller Genauigkeit und Gewissenhaftigkeit durchgeführt. Die von ihm erhaltenen Resultate werde ich hier anführen. Zuvor will ich kurz den Stand der Kenntnisse über den Galläpfelgerbstoff bezeichnen, weil sich daraus ersehen lässt, dass die von Herrn Kawalier angestellten Versuche keineswegs überflüssig waren und die Versuche anderer Chemiker dadurch eine Bestätigung finden, deren Erfahrungen in neuester Zeit unverdienter Weise theils falsch beurtheilt, theils ignorirt wurden, seit durch die Arbeit des Herrn Strecker im Jahre 1854 die Kenntniss von der Natur der Gerbsäure festgestellt zu sein schien.

Was die procentische Zusammensetzung anbelangt, so fand Pelouze, der zuerst eine Analyse des Tannin ausführte, 50,2—50,8 p. C. Kohlenstoff und 4,0—4,4 p. C. Wasserstoff.

Alle anderen Chemiker, die später Analysen des Tannin oder des Galläpfelgerbstoffes ausführten, fanden mehr Kohlenstoff und etwas weniger Wasserstoff, als Pelouze gefunden hatte.

Liebig fand 51,5 p. C. C. und 4,1 p. C. H.

Berzelius fand 51,5 p. C. C. und 3,8 p. C. H.

Mulder fand 51,5—52,1 p. C. C. und 3,9 p. C. H.

van Bijlert fand 51,6—52,2 p. C. C. und 3,5—3,9 p. C. H.

Bis zum Jahre 1852 hatte man also alle Ursache anzunehmen, dass die Gerbsäure, welche C 51,5 p. C. und H 3,7—3,8 p. C. enthält, rein sei.

Pelouze hatte die Formel  $C_{18}H_9O_{12}$  oder  $C_6H_3O_4$  aufgestellt, Liebig gab dafür die Formel  $C_{18}H_8O_{12}$ . Sie passte zu der Beobachtung von Pelouze, dass Gerbsäure Sauerstoff absorbirt und Kohlensäure und Gallussäure liefert, denn  $C_{18}H_8O_{12} + O_8 = C_{14}H_8O_{12} + 2C_2O_4$ .

Liebig fand die Galläpfelgerbsäure dreibasisch. Nachdem die Formel, welche Liebig aufgestellt hatte, fortwährend für den richtigen Ausdruck der Zusammensetzung dieses Körpers gehalten wurde, erklärte Strecker (1852) dass diese Gerbsäure ein Glucosid von der Formel  $C_{40}H_{18}O_{26}$  sei.

Diese Formel verlangt 51,5 p. C. C. und 3,8 p. Wasserstoff. Durch Aufnahme von 10 Aequivalenten Wasserstoff sollten dann 2 Aequivalente Gallussäure und 1 Aequivalent Zucker entstehen. Demnach mussten 38,62 p. C. Zucker und 72,96 p. C. Gallussäure aus 100 Theilen Gerbsäure erhalten werden. Wetherill hatte schon viel früher angegeben, dass er durch Behandlung der Gerbsäure mit verdünnter Schwefelsäure 87 p. C. vom Gewichte des Gerbstoffes an Gallussäure erhalten habe.

Wenn nun Gerbsäure unter günstigen Verhältnissen statt 72,96 p. C. Gallussäure 87 p. C. davon liefert, so kann natürlich die Gerbsäure nicht  $C_{40}H_{18}O_{26}$  sein.

Stenhouse fand, dass Salzsäure eben so gut, als Schwefelsäure zur Zersetzung der Gerbsäure gebraucht werden könne und ich kann hinzufügen, dass sie nicht eben so gut dazu verwendbar ist, sondern dass es so viele Vortheile gewährt, sie anzuwenden, dass die Anwendung der Schwefelsäure zu diesem Zwecke sogar eine Unschicklichkeit ist, wenn es sich um quantitative Bestimmungen der Zersetzungsprodukte handelt.

In demselben Jahre (1852) wie Strecker veröffentlichte W. Knop (dies. Journ. LVI, 327) den ersten Aufsatz über eine von ihm begonnene Untersuchung des Galläpfelgerbstoffes und gab die Analyse einer Substanz, die sich bei der Einwirkung des schwefligsauren Ammoniaks darstellt, die er Tanningenamsäure nannte, und für welche die Formel  $C_{42}H_{20}N_3O_{23}$  aufgestellt wurde.

Da diese Thatsache sich nicht mit der Formel  $C_{40}H_{18}O_{26}$  zusammen reimen liess, fühlte sich Strecker bewogen die Gerbsäurearbeit nochmals aufzunehmen. Sie erhielt jetzt die Formel  $C_{54}H_{22}O_{34}$ , die sich mit der Formel der Tanningenamsäure gut in Einklang bringen liess, aber 82,5 p. C. Gallussäure bei der Zersetzung durch Säuren oder Alkalien liefern musste. Es wurden jetzt die Versuche von Wetherill der 87,4 p. C. davon erhalten hatte, nicht mehr ignorirt, da sie zur neuen Formel besser passten. Die Gerbsäure zeigte jetzt auch die passendere Zusammensetzung, sie gab 52,25 p. C. C und 3,71 H. Die Analysen von Bijlert, die bis 52,2 p. C. C gegeben hatten

erscheinen jetzt gleichfalls angeführt, während sie im Jahre 1852 ignoriert worden waren. Damals hatte die Gerbsäure noch die Formel  $C_{40}H_{18}O_{26}$  und konnte nicht 52,2 p. C. Kohlenstoff enthalten. Die Analysen von Mulder erschienen Anno 1852 mit 51,5—52,1 aufgezeichnet, Anno 1854 erscheint das Mittel, mit Zuschlag von 0,1 als 51,9 p. C. C.

Im Jahre 1854 publicirte W. Knop die Fortsetzung seiner Arbeit; er zeigte, dass der Körper, den er früher Tanningenamsäure genannt hatte, das Amid der Gallussäure sei und diese daraus regenerirt werden könne, so wie dass bei der Zersetzung des Tannin durch schweflig-saures Ammoniak *kein Zucker* entstehe.

Strecker zersetzte durch Schwefelsäure das Tannin und bestimmte die Menge des dabei entstehenden Zuckers. Er erhielt 15—22 p. C. Zucker, während seine Formel 29,1 p. C. Zucker fordert. Er fand, dass bei einer kurze Zeit dauernden Einwirkung der Säure zu wenig Zucker erhalten würde, weil die Zersetzung da eine unvollständige sei, und dass bei zu lange fortgesetzter Einwirkung ebenfalls zu wenig Zucker vorfindbar sei, weil dieser dabei, selbst bei *möglichst* abgehaltenem Luftzutritt, in gefärbte Produkte übergehe. In einer Atmosphäre von Kohlensäure, Stickstoff oder Wasserstoff zu arbeiten, war Strecker nicht geneigt. Was wäre wohl dann der Grund gewesen, der sich hätte anführen lassen, wenn auch dann der Zuckergehalt nicht 29 p. C. betragen hätte? Zu gering wäre er auch dann für die Formel  $C_{54}H_{22}O_{24}$  ausgefallen und man hätte keinen Entschuldigungsgrund angeben können. Im Jahre 1857 habe ich der k. Akademie über Versuche berichtet, welche mit Baryt und organischen Substanzen in meinem Laboratorium angestellt wurden und bemerkt (dies. Journ. LXXIII, 57), dass Herr Kawalier durch Behandlung von Tannin und Barytlösung in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas Gallussäure und ein Kohlehydrat erhalten habe, das der Formel  $C_{12}H_{11}O_{11}$  entsprechend zusammengesetzt gefunden wurde.

Seit einer Reihe von Jahren waren von W. Knop die Arbeiten über Tannin fortgesetzt worden und der Schluss derselben erschien im Juni 1857. Er zeigte, dass Tannin



mit schwefligsaurem Natron eingekocht, einen Rückstand giebt, welcher so viel wiegt, als die Menge des verwendeten Tannin + der Menge des schwefligsauren Natron, d. h. dieser Rückstand aus Ellagsäure, Gallussäure und ein Körper besteht, der durch Schwefelsäure carmoisinroth färbt wird, aber *keinen Zucker* enthält. W. Knop schließt daraus, dass das Tannin keine Zuckerverbindung sein könne, da bis auf 5—6 p. C. Verlust, dasselbe in Gallussäure übergehe. Diese 5—6 p. C. seien aber, abgesehen von der entstehenden Ellagsäure, nicht Zucker, sondern ein Kohlehydrat von ganz anderen Eigenschaften als Zucker. Wird statt schwefligsaurem Natron schwefligsaures Ammoniumoxyd zur Behandlung der Gerbsäure der Galläpfel verwendet, so entsteht statt gallussaurem Natron ein Amid der Gallussäure und ein zweites Amid, das nicht wie das eben erwähnte Amid krystallisirt, sondern in Mutterlauge zurückbleibt, entweder verbunden oder mengt mit einem Kohlehydrat. Auch hierbei entsteht nach W. Knop kein Zucker.

Aus diesen Versuchen von Knop ergibt sich, dass die Entstehung von 29 p. C. Zucker aus dem Tannin keine Rede sein könne, wenn auch statt dem Kohlehydrate, welches neben Ellagsäure und Gallussäure aus dem Tannin bei der Einwirkung von schwefligsaurem Salz entsteht, bei der Einwirkung von Schwefelsäure oder Salzsäure Zucker entstehen sollte. Eine solche Zuckermenge ist nur dann zu erwarten, wenn die Gallussäure die Fähigkeit haben sollte, durch Behandlung mit Säuren in Kohlensäure und Zucker unter Aufnahme von Wasser zu zerfallen. Dann war es aber sehr sonderbar, dass nur 15—22 p. C. Zucker und nicht weit mehr als 29 p. C. davon bei der Behandlung von Strecker entstanden waren.

Beinahe in allen Pflanzen, die im Verlaufe von 9 Jahren im hiesigen Laboratorium analysirt wurden, hatte sich ein oder der andere Bestandtheil gefunden, der durch Behandlung mit Säuren oder Alkali oder einem Fermente eine Spaltung erlitt und neben irgend einem anderen Producte eines lieferte, welches die Zusammensetzung und Eigenschaften des Zuckers zeigte, oder woran wenigstens

letzteren beobachtet wurden, wenn schon Mangel an Material die Analyse zur Unmöglichkeit machte, wie dieses in ein paar Fällen stattfand; das Arbutin, die Caïncasäure, Ruberythrinsäure, das Saponin, das Pinipikrin und Aesculin, so wie die Chinovagerbsäure, die Gerbsäuren aus *Pinus sylvestris* u. s. w. mögen als Beispiele dienen.

Bei diesen Untersuchungen, wo oft aus ungemein grossen Mengen verwendeten Materiales nur sehr kleine Mengen des zu untersuchenden Stoffes erhalten wurden, machte sich das Bedürfniss immer fühlbarer, eine Methode zur Reindarstellung des Zuckers zu haben, der unter verschiedenen Verhältnissen mit anderen Stoffen gemengt erhalten wird, wenn man derlei gepaarte Verbindungen spaltet. Ich habe dieses Verfahren (dies. Journ. LXXII, 385) genau beschrieben. Mit Hülfe desselben musste es möglich sein, bei dem Tannin über die Bildung oder Nichtbildung des Zuckers ins Reine zu kommen. Ob aus Tannin bei Behandlung mit Säuren Zucker entstehe oder nicht, wie viel Zucker es liefere, ob die Gallussäure bei Behandlung mit Säuren Zucker giebt oder nicht, das waren Fragen, die beantwortet werden mussten. Ueber die Art und Weise, nicht nur das Tannin, sondern alle ähnlichen Stoffe in einer Atmosphäre von Kohlensäure mit Säuren oder in einer Atmosphäre von Wasserstoff mit Alkali zu behandeln, ist das Nothwendige von mir schon früher mitgetheilt worden.

Herr Kawalier hat es übernommen, die zur Beantwortung dieser Fragen nothwendigen Versuche anzustellen und hat sie mit aller Genauigkeit und Gewissenhaftigkeit ausgeführt.

Die beiden Versuche des Herrn Kawalier, Gallussäure durch Behandlung mit Salzsäure in der Siedhitze in einer Atmosphäre von Kohlensäuregas und mit Barytlösung bei der Siedhitze in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas in Zucker und Kohlensäure zu spalten, gaben ein negatives Resultat.

In beiden Fällen wurde kein Zucker erhalten und bei der Behandlung des Tannin entstehender Zucker kann da-

her nicht durch Zerlegung der Gallussäure in Zucker und Kohlensäure gebildet werden.

Tannin wurde hierauf in Wasser gelöst, die concentrirte Lösung mit Salzsäure versetzt, bis belläufig der dritte Theil des gelösten Tannin ausgeschieden war. Die Flüssigkeit, welche von dem gefällten Tannin, welches zu einer gefärbten, harzartigen Masse sich zusammenballte, abgossen wurde, versetzte man wieder mit Salzsäure, bis die Hälfte des gelösten Tannin niedergeschlagen war. Auch das jetzt sich Ausscheidende war nicht farblos. Die davon abgessene Flüssigkeit wurde vollends mit Salzsäure ausgefällt und die rein weissen Flocken als ein gereinigtes Tannin dazu verwendet, um nachzuweisen, ob Traubenzucker daraus durch Einwirkung von Säuren bei erhöhter Temperatur entsteht oder nicht, und zu sehen, ob ausser Zucker und Gallussäure anderweitige Produkte gebildet werden. Die in dünneren Schichten farblose, in sehr dicken Schichten blass weingelbe, wässrige Lösung des mit Salzsäure zuletzt gefällten Tannin wurde in einen Kolben mit mässig concentrirter Salzsäure gebracht, die Luft durch Kohlensäure ausgetrieben und in einer Atmosphäre von Kohlensäure der Inhalt des Kolbens zum Sieden erhitzt. Die heisse farblose Lösung färbt sich beim beginnenden Kochen gelblich, die Farbe wurde aber nach vierstündigem Kochen nicht intensiver. Es schied sich nach und nach während dieser Zeit ein gelbliches Pulver ab. Die Flüssigkeit liess man in der Atmosphäre von Kohlensäure erkalten und ruhig 24 Stunden an einem kalten Orte stehen, wobei sich die Menge des gelben Pulvers noch etwas vermehrte.

Das abgeschiedene Pulver wurde nach der Methode gereinigt, die Wöhler und Merklein für die Reinigung der Ellagsäure angaben.

0,2625 gereinigte Substanz gaben, bei 150° C. (Temperatur des Oelbades) getrocknet, 0,533 Kohlensäure und 0,0535 Wasser oder in 100 Theilen:

C	55,38
H	2,26
O	42,34
	<hr/>
	100,00

Der Absatz war also Ellagsäure. Die abfiltrirte Flüssigkeit erstarrte beim Verdunsten im Vacuo über Schwefelsäure und Kali zu Krystallen von Gallussäure, die zwischen Löschpapier gepresst und aus Wasser umkrystallisirt zur Analyse verwendet wurden.

0,289 Gallussäure gaben bei 100° C. im Vacuo 0,5213 Kohlensäure und 0,0992 Wasser, oder in 100 Theilen:

C	49,19
H	3,81
O	47,00
	100,50

Die Krystalle sind also ziemlich reine Gallussäure.

Ein Theil der gallussäurehaltigen, von der Ellagsäure abfiltrirten Flüssigkeit wurde, um die Salzsäure grösstentheils wegzuschaffen, mit feuchtem, breiförmigen, frischbereiteten, kohlensauern Bleioxyd behandelt und filtrirt, das Filtrat mit überschüssigem kohlensauern, basischen Bleioxyd und etwas basisch essigsauerm Bleioxyd versetzt. Die von dem Unlöslichen abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit Schwefelwasserstoffgas behandelt, vom Schwefelblei abfiltrirt, das Filtrat vom Schwefelwasserstoff durch Erwärmen und Durchstreichen von Kohlensäure befreit und mit etwas phosphorsaurem Silberoxyd (frisch gefällt) versetzt, so lange bis die gelbe Farbe des Silbersalzes sich nicht mehr veränderte, die Flüssigkeit vom Niederschlage durch ein Filter getrennt, mit chemisch reinem, frischbereiteten Bleiweiss vermischt, nach einer halben Stunde abermals filtrirt, Spuren von Blei mit Schwefelwasserstoff weggeschafft und die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit im Wasserbade verdunstet. Es blieb ein honigdicker, schwach gelblicher, süßschmeckender Rückstand, der nach einigen Tagen zu einer vollkommen weissen Krystallmasse erstarrte, welche alle Eigenschaften des Traubenzuckers zeigte.

Es ergibt sich daraus, dass bei Behandlung von Tannin mit Säure in einer Atmosphäre von Kohlensäure, also bei völlig abgehaltenem (nicht bei möglichst abgehaltenem) Luftzutritt Gallussäure entsteht, Ellagsäure und Zucker in krystallisirter Gestalt. Die Versuche, welche Strecker anstellte, finden dadurch ihre Erledigung.

Um zu sehen, wie viel Zucker und Ellagsäure neben

Gallussäure unter den erwähnten Vorsichtsmassregeln dem Tannin gebildet wird, wurde von derselben Gallussäure, die zu dem erwähnten qualitativen Versuche dient hatte, ein Theil verwendet.

Die nach Entfernung der Salzsäure aus ihrer Lösung in Wasser, im Vacuo eingetrocknete Gerbsäure wurde bei 120° C. (des Oelbades) im Vacuo getrocknet und analysirt.

0,3262 Substanz gaben 0,6063 Kohlensäure und 0,0000 Wasser, oder in 100 Theilen:

C	50,69
H	3,74
O	45,57
	<hr/>
	100,00

Von der trockenen Säure wurden 0,9723 Grm. in einen Kolben gebracht, in Wasser gelöst, Salzsäure zugesetzt, die Luft durch Kohlensäure ersetzt und drei Stunden im Kohlensäurestrom zum Sieden erhitzt. Die schwach gelb gewordene Flüssigkeit wurde nach dem Erkalten nach längerem Stehen von der ausgeschiedenen Ellagsäure abfiltrirt. Die Menge der Ellagsäure betrug 0,0543 Grm. oder 5,58 p. C. vom Gewichte des Tannin. Die von der Ellagsäure abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit kohlenstoffhaltigem Bleioxyd und mit basisch essigsaurem Bleioxyd in kleiner Menge versetzt, um die meiste Salzsäure und alle Gallussäure zu entfernen. In die abfiltrirte Flüssigkeit wurde Schwefelwasserstoff geleitet, das wenige Schwefelblei entfernt und der Zuckergehalt der Flüssigkeit nach der Methode von Fehling bestimmt. Die Gesamtmenge der Flüssigkeit betrug 444 C. C., bis zu welcher Menge durch Verdunsten im Wasserbade eingeengt worden wurde 120,2 C. C. davon waren im Mittel erforderlich, um 5 C. C. der Fehling'schen Flüssigkeit zu reducirern. Der Zuckergehalt beträgt also 9,49 p. C. vom Gewichte des Tannin. Ein Tannin also, welches den Kohlenstoffgehalt, den die Louze darin gefunden hatte, und einen etwas geringeren Wasserstoffgehalt als ihn die Chemiker mit Ausnahme von Bijlert und Strecker ausgemittelt hatten enthielt, 5,58 p. C. Ellagsäure und 9,49 p. C. Zucker.

Es war nöthig zu sehen, ob das Tannin nicht durch andere Reinigungsprocesse von anderer Zusammensetzung

erhalten werden könne, und welche Mengen von Zucker und Ellagsäure es dann neben Gallussäure liefern würde, wenn überhaupt Zucker und Ellagsäure Zersetzungsprodukte des reinen Tannin sein sollten.

Herr Kawalier behandelte gestossene türkische Galläpfel in einem Verdrängungsapparate mit Aether und Wasser. Es bildeten sich in dem untergestellten Gefässe drei Schichten, eine oberste, gelbliche, dünnflüssige, welche viel Gallussäure enthielt, eine mittlere, syrupdicke, bräunlichgelb gefärbte Schichte, und eine unterste braun gefärbte Schichte, die bei der Behandlung mit Säuren oder beim längeren Stehen in wohlverschlossenen, vollgefüllten Flaschen viel Ellagsäure absetzte. Es musste demnach die Galläpfelgerbsäure aus der mittleren Schichte dargestellt werden. Sie wurde daher nach der Trennung von den beiden anderen Schichten mit erneutem Aether gewaschen, nach der Abscheidung des Aethers mit Wasser gemischt und im Wasserbade erwärmt, um den Aether ganz wegzuschaffen. Hierauf wurde die mit Wasser verdünnte Lösung mit wässriger Bleizuckerlösung gefällt.

Der gelblichweisse Niederschlag wurde auf ein Filter gebracht, mit Wasser ausgewaschen, vom Filter genommen und in einer Mischung von 50 C. C. concentrirter Essigsäure auf 200 C. C. Wasser durch Umrühren vertheilt. (Die Menge des Niederschlages füllte einen Trichter von 8 Zoll Durchmesser an der Oeffnung.) Das Gelöste wurde, von dem ungelösten Theile durch ein Filter getrennt und das Ungelöste mit Wasser gewaschen. Die Lösung war blassgelb gefärbt. Der Rückstand wurde mit einer Mischung von 100 C. C. Essigsäure und 200 C. C. Wasser behandelt, wodurch wieder eine Lösung entstand, die abfiltrirt wurde und ein Rückstand blieb, der nach dem Waschen mit Wasser mit einem Gemisch von 150 C. C. Essigsäure und 150 C. C. Wasser behandelt wurde. Der dabei ungelöst gebliebene Antheil wurde von der Lösung getrennt, mit Wasser gewaschen und mit einem Gemisch von 200 C. C. Essigsäure und 100 C. C. Wasser behandelt. Der Rückstand, der hierbei blieb, wurde mit 200 C. C. Essigsäure zusammengebracht. Der Rückstand, welcher sich jetzt in

200 C. C. Essigsäure vollkommen gelöst haben wurde mit Wasser gewaschen und in Wasser vertheilt durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Die fünf Lösungen wurden jede für sich mit Bleiessig gefällt, die Niederschläge mit Wasser gewaschen, in Wasser vertheilt mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Nur die erste essigsäure Lösung war gelblich gefärbt, alle anderen vier Lösungen waren farblos. Die sechs durch Schwefelwasserstoffgas gelegten Portionen des Bleisalzes wurden, nach Austreiben Schwefelwasserstoffes durch Kohlensäure in der Wärme über Schwefelsäure ins Vacuum gebracht und verdunstet. Die erste Flüssigkeit liess dabei fast reine Gallussäure, die zweite Flüssigkeit liess ein Gemisch von Gallussäure und Gerbsäure, in dem Rückstande der Verdunstung der dritten Flüssigkeit waren nur Spuren von Gallussäure neben der Gerbsäure enthalten. Die Flüssigkeiten 4 und 5 trübten zu einer durchsichtigen, glasartigen Masse ein, nach und nach undurchsichtig wurde, vollkommen weiss und leicht zu einem weissen Pulver zerreiblich war.

Die Flüssigkeit aus dem 6. Bleisalztheile, der oben angegebenen Behandlung mit Essigsäure als gelöst zurückgeblieben war, hatte eine gelbliche Farbe. Vacuo beim Verdunsten schied sich daraus etwas Ellagsäure ab. Diese wurde abfiltrirt und das Filtrat weiter Vacuo verdunstet.

Die aus der 4. Portion des Bleisalzes erhaltene Gerbsäure bei 100° C. im Vacuo getrocknet gab bei der Analyse folgende Zahlen:

0,4801 Gerbsäure gaben 0,8945 Kohlensäure  
0,1670 Wasser, d. i. in 100 Theilen:

C	50,81
H	3,86
O	45,33
	<hr/>
	100,00

Von dieser Gerbsäure gaben 2,1616 Grm. mit Schwefelsäure in einer Atmosphäre von Kohlensäure zersetzt 1,1616 Ellagsäure. Die ganze Flüssigkeitsmenge war = 409 C. C. Davon waren 108 C. C. im Durchschnitte erforderlich, um 5 C. C. der Fehling'schen Flüssigkeit. Somit gaben 100 Theile dieser Gerbsäure 1,38 Ellagsäure und 4,38 Zucker

Gerbsäure aus der 4. Portion, welche zu en gedient hatte, wurde eine hinreichende er zerrieben, mit Aether übergossen, der iniger Zeit entfernt und durch eine neue ersetzt. Die beiden ersten Aethermengen was gefärbt, beseitigt. Der Rückstand löste hinreichenden Menge Aether bis auf einen Rest auf. Diese Lösung wurde mit Wasser Aether abdestillirt und der Rückstand im Schwefelsäure getrocknet.

dieser Gerbsäure gaben 0,6509 Kohlensäure Wasser oder in 100 Theilen:

$$\begin{array}{r} \text{C} = 51,71 \\ \text{H} = 3,76 \\ \text{O} = 44,53 \\ \hline 100,00 \end{array}$$

dieser Säure mit Salzsäure zersetzt gaben re. Von den 65 C. C. Flüssigkeit waren g auf 1 C. C. der Fehling'schen Flüssig- tspricht 0,73 p. C. Ellagsäure und 7,07 p. C.

Säure aus dem 6. Antheile des Bleisalzes analysirt.

m. davon gaben 0,7385 Kohlensäure und oder in 100 Theilen folgende Zusammen-

$$\begin{array}{r} \text{C} = 52,21 \\ \text{H} = 3,59 \\ \text{O} = 44,20 \\ \hline 100,00 \end{array}$$

davon mit Salzsäure zerlegt gaben 0,020 187 C. C. Flüssigkeit, von der 68—69 C. C. der Fehling'schen Flüssigkeit verbraucht Portion lieferte also 7,27 p. C. Ellagsäure er.

tion der Gerbsäure wurde nicht weiter be- a kein Unterschied von der 4. Portion be-

n Versuchen geht hervor, dass die Gerb- an sie durch Ausziehen der Galläpfel mit ether erhält, ein Gemenge ist, dass durch



Fällung der mittleren Schichte der gerbsauren Lösung Bleizuckerlösung und fractionirtes Lösen in Essigsäure und Wasser zuerst die Verbindung des Bleioxydes mit Gallussäure in Lösung übergeht während die letzten Antheile des Bleisalzes Ellagsäure enthalten, die sich aus der nach dem Zersetzen des Bleisalzes durch Schwefelwasserstoff erhaltenen Lösung beim Verdunsten im Vacuo ausscheiden. Es geht ferner aus dem Verhalten der mittleren Portion gegen Aether hervor, dass auch diese Portion noch eine Gemenge sei, wovon ein kleinerer Theil sich viel leichter in Aether löst. Die oberste Schichte der Flüssigkeit, welche bei der Extraction der Galläpfel erhalten wird, enthält die Hauptmenge der Gallussäure, die unterste Schichte die meiste Ellagsäure.

Es giebt sich ferner, dass zwischen der Menge der Ellagsäure und des Zuckers, welche bei der Behandlung mit Salzsäure bei Luftausschluss entstehen, kein bestimmtes Verhältniss nachweisbar ist. Die Gerbsäure, welche oben anscheinlich am reinsten war, gab nur 0,73 p. C. Ellagsäure und 7,07 p. C. Zucker. Diese Säure enthielt 51,7 p. C. Kohlenstoff. Die Säure, welche den Kohlenstoffgehalt hatte, wie ihn Strecker 1854 fand, gab dagegen 7,27 p. C. Ellagsäure und 4,96 p. C. Zucker. Die Substanz, welche man Galläpfelgerbstoff oder Tannin nennt, ist somit, abgesehen von einer Verunreinigung mit Gallussäure, ein Gemisch von wenigstens zwei Körpern. Die Ellagsäure ist nicht fertig gebildet der Gerbsäure beigemischt, sondern scheidet sich aus der heissen Lösung der Gerbsäure in Salzsäure nach und nach aus und ist in dieser Flüssigkeit beinahe ganz unlöslich. Die Ellagsäure entsteht nicht aus der Gallussäure, denn reine Gallussäure lässt sich mit Salzsäure bei Abschluss der Luft ohne Veränderung oder Bildung von Ellagsäure 4 Stunden lang kochen. Es ist somit eine Verbindung in dem sogenannten Tannin enthalten, welche bei der Behandlung mit Salzsäure entweder unter Wasseraufnahme oder Austritt von einem Elementen des Wassers in Ellagsäure übergeht. Die zweite Verbindung, die im Tannin enthalten ist, giebt die Gallussäure. Ob dabei Zucker entstehe aus dieser Verbindung

ebenens Versuchen nicht mit Gewissheit Zucker könnte durch Umwandlung eines entstehen, welcher in dem Tannin mit den gemengt sein könnte, wovon die eine die zweite in Ellagsäure bei der Behandlung übergeht. Gewiss ist es nach diesen W. Knop Recht hat, wenn er behauptet, ein Glucosid. Die Mengen Zucker, die bei Weitem zu gering, als dass sie eine Ellagsäure zuliessen, wie auch Knop im Verlust die Gerbsäure in auf 5—6 p. C. führen. Knop erhielt dabei einen Farbmel  $C_xH_xO_x$ , während Herr Kawalier mit Säuren Traubenzucker, bei der Alkali unter Ausschluss der Luft ein der Formel  $C_{12}H_{11}O_{11}$  erhielt, das kein sich nicht in Zucker umwandeln lässt. weitere Versuche angestellt werden, um diese ins Reine zu kommen. Ich werde andere Arbeiten später mittheilen.

---

## II.

### Neue Verbindungen des Fluorkiesels.

Von

Dr. W. Knop.

(Vom Verf. mitgetheilt.)

Es wird von Alkohol, der nicht mehr als enthält, absorbiert, ohne dass Kieselsäure Diesem Factum ist bekannt, man hat der Einwirkung von Fluorkiesel auf Alkohole Lösung des Gases in Alkohol anzuwenden wie es scheint, überhaupt wenig beachtet.

Ich glaube, dass ein mit Fluorkieselgas gesättigter Alkohol die Kieselflusssäure in vielen Fällen ersetzen kann. Die wässrige Kieselflusssäure zu bereiten, ist eine unangenehme Arbeit. Soll die Säure gehörig concentrirt ausfallen, ist man dabei dem sehr angreifenden Fluorkieselgase mehr oder weniger ausgesetzt, und mit der Masse der verschiedenen Kieselsäure, die man abseihen muss, geht ein nicht unbeträchtlicher Theil des Productes wieder verloren.

Mit der grössten Leichtigkeit und ohne jede Beunruhigung sättigt man den Weingeist mit Fluorkiesel. Man erhält eine Flüssigkeit, die für eine der concentrirtesten Säuren gelten kann. Ich habe sie näher untersucht und gefunden, dass diese Flüssigkeit keineswegs eine bloße Lösung von Fluorkiesel in Alkohol ist, sie enthält Kieselflusssäure und Kieselsäure an Aethyloxyd gebunden. Die Wirkung des Fluorkiesels auf ganz wasserfreien Alkohol ist ganz der auf Wasser analog, es bilden sich hier die Hydrate der Kieselflusssäure und Kieselsäure an Aether, und man stösst hiermit auf nichts Anderes als eine von den vielen Analogien, die Wasser und Alkohol zeigen.

Enthält der Alkohol einige Procente Wasser, so bemerkt man im Aeussern der Flüssigkeit keinen Unterschied in ihrer Zusammensetzung tritt nur die Aenderung ein, dass das beigemengte Wasser sich mit dem Fluorkiesel in Kieselflusssäure und Kieselsäure zersetzt, letztere wird von der sauren Flüssigkeit in nicht unbeträchtlicher Menge gelöst, somit erfolgt auch hier keine Ausscheidung, so lange der Alkohol keinen grösseren Wassergehalt hat.

Alkohol von 92 p. C. verschluckt eine lange Zeit lang Fluorkiesel, ohne Ausscheidung von Kieselsäure, fängt aber an, dessen, wenn die mit der Bildung der Kieselflusssäure zunehmende Quantität erzeugter Kieselsäure das Lösungsvermögen der Säure abgestumpft hat, an zu opalesciren durch sich ausscheidende Kieselsäure.

Bei schwächerem Weingeiste tritt die Ausscheidung von Kieselsäure früher ein, die Reaction zwischen Weingeist und Fluorkiesel wird vorherrschend und es entstehen

und Kieselsäurehydrat, das sich in reichscheidet.

Die Angaben beziehen sich auf ein der das mit einem möglichst entwässerten Alkoholometer 100° zeigte, dargestellt käuflicher sogenannter absoluter Alkohol als über grosse Mengen Chlorcalcium trockenem Fluorkiesel gesättigt.

Das Gas wird, sobald alle Luft aus dem Apparate ausgetrieben ist, ganz vollständig durch die Blasen des Gases den Spiegel des Manometers nicht erreichen. Später wällt die Blasen so die Blasen eintreten, stark auf. Setzt man zweimal durchbohrten Kork auf die Flasche, durch die Durchbohrung das Gasleitungsrohr ein, wenn andere ein Abzugsrohr eingesetzt ist, so wird die Sättigung von circa 200 Grm. Alkohol bis Fluorkiesel hier austritt. Man leitet das Gas in den Alkohol, bis das aus dem Abtretende Gas eine Wasserfläche sofort mit Wasser durchzieht, während die Flüssigkeit mit Wasser erhalten wird. Das Volum des Alkohols bleibt unbeträchtlich zu. Ein solcher bei circa 100° gesättigter Alkohol von 100 p. C. hat die folgenden Eigenschaften.

Das Gas des Gefässes entweicht stossweise durch Fluorkiesel. Lässt man die Flüssigkeit aus dem Gefässe an der Luft verdunsten, so wächst dieselbe durch zierliche Dendriten von Kieselsäure in einer sauren Flüssigkeit in den Axillen des Gefässes. Gew. betrug bei einem solchen Präparat 50° verglichen mit Wasser von gleicher Dichte der Geschmack ist dem einer concentrirten Schwefelweinsäure, sehr ähnlichkeit greift das Glas gar nicht oder unbeträchtlich an.

Das Gas in saures Kali gegossen, ist sie ohne alle Spur saurer Kalk entwickelt träge Kohlensäure. Das Gas in Kieselflussäure daraus auf. Vorher ge-

schmolzenes zweifach chromsaures Kali, auch das Gemisch von zweifach chromsaurem Kali und Aetzkalk oxydirt Kieselflussssäure; es bildet sich eine grüne Flüssigkeit. Chlorosaures Kali entwickelt, sobald es nur Anfangs erwärmt wird, indem die Flüssigkeit freiwillig weiter sich einen Strom von Fluorsilicium, Essigätherdampf und Cäthyl. Jodkalium bildet Jodwasserstoff und Jodäthyl, färbt durch ausgeschiedenes Jod. Aetzkali giebt durch einen Niederschlag. Essigsaures Kali, damit übergo entwickelt erst den Geruch nach Essigsäure, bald dann nach Essigäther. Die alkoholischen oder mit Alkohol versetzten Lösungen der meisten Metallsalze geben durch gallertartige Niederschläge.

Destillirt man die Flüssigkeit, so entweicht ein dicker Strom von Fluorkiesel. In der Retorte scheidet sich eine Kieselgallerte in allerdings geringer Menge aus. Zu vermeiden auch wenn man, um das Entweichen des Fluorkiesels zu erleichtern, die Flüssigkeit mit dem doppelten Volumen wasserfreien Aethers gemischt hatte, wird der Siedepunkt bei  $79\frac{3}{4}^{\circ}$  constant; es geht eine Flüssigkeit über, die schwach sauer reagirt und auf Zusatz von Ammoniak Kieselgallerte fallen lässt; sie enthält auch noch Fluor. Auch bei der Destillation der mit Aetzkalk behandelten ursprünglichen Flüssigkeit und der Destillation mit Salp. z. B. Quecksilberchlorid, wurde stets diese Flüssigkeit erhalten, die erst nach wiederholter Destillation über Aetzkalk frei von Kieselsäure und Fluor übergeht und alle Eigenschaften von reinem Alkohol hatte.

Mischt man den mit Fluorkiesel gesättigten Alkohol mit wenig Wasser, so erstarrt das Gemisch bald zu einer Kieselgallerte. Verdünnt man mit vielem Wasser, so bleibt die Kieselsäure in Lösung, und erst nach längerem Kochen oder beim Eindunsten scheidet diese sich aus. Verdünnt man mit vielem Wasser, so fällt auf Zusatz von Ammoniak Kieselgallerte. Fügt man Ammoniak direct zu der alkoholischen Flüssigkeit, so entstehen die unten beschriebenen Ammoniakverbindungen. Die Flüssigkeit löst frisch gefällte Kieselgallerte.

Da die Ermittlung der Zusammensetzung, namentlich die Elementaranalyse der erhaltenen Verbindungen einige Schwierigkeiten hatte, so schicke ich darüber folgende Bemerkungen voraus.

Die ersten Analysen führte ich mit chromsaurem Blei aus, das sich ganz unbrauchbar hierzu zeigte. Es wird stets Fluor ausgetrieben, das als Flusssäure und Fluorkiesel bis in den Kaliapparat mit übergeht. Die Analyse gelang, als ich zu der Art von Verbrennung zurückkehrte, die ich schon seit einer Reihe von Jahren für alle sonstigen organischen Substanzen angewendet habe. Das Verbrennungsrohr ist mehr als meterlang und enthält eine lange Colonne gekörntes Kupferoxyd. Man legt es in den Ofen, bringt das Kupferoxyd zum Glühen und leitet einen getrockneten Luftstrom hindurch. Nun legt man vorn alle Apparate an, wobei das Kupferoxyd fortglüht, zieht das hintere Ende aus dem Kautchuschlauche, womit der Trockenapparat für die aus dem Gasometer strömende Luft (oder Sauerstoffgas) endigt, und schiebt die Substanz, die sich in einem Glasrohre befindet, oder hier die Glaskügelchen mit der Flüssigkeit, bis vor das heisse Kupferoxyd. Diese Behälter werden auf einen Streifen Drahtsieb gelegt, damit sie später nicht an das Verbrennungsrohr anschmelzen. Wo die Substanzen, wie die unten beschriebenen Harnstoffverbindungen, Stickstoff enthalten, legt man an beiden Enden der Kupferoxydcolonne metallisches Kupfer vor, das hintere Kupfer dient bloß dazu, der Luft, die während des Trocknens durch das Kupferoxyd geleitet wird, den Sauerstoff zu entziehen und das vordere Kupfer blank zu erhalten.

Alle folgenden Analysen wurden im Luftstrome statt in Sauerstoff gemacht, den man sehr langsam durch das Rohr gehen lässt. Man beobachtet, wie weit das Kupferoxyd und das Verbrennungsrohr dabei weiss beschlägt. Geht dieses bis nahe an den Kork vor sich, so ist das Wasser im Chlorcalciumrohre sauer und dann ist auch Fluorwasserstoff in den Kaliapparat übergegangen. Nach einer auf diese Weise misslungenen Analyse lernt man die nöthige Menge Kupferoxyd abschätzen.

Die *Elementaranalysen des mit Fluorkiesel gesättigten Alkohols* sind folgende:

I. 0,236 Substanz gaben 0,2755 Kohlensäure und 0,160 Wasser.

II. 0,3792 Substanz gaben 0,3865 Kohlensäure und 0,243 Wasser.

Da bei der Bildung dieser Substanz vom Alkohol nichts entweicht, so muss er die Elemente vom Fluorkiesel und Alkohol enthalten. Es geht aus dieser Analyse hervor, dass der bei 0—4° mit Fluorkiesel vollständig gesättigte absolute Alkohol die Elemente von 1 Fluorkiesel gegen die von 2 Alkohol enthält, denn man hat

Si	—	—	1 = 21	12,3
Fl	—	—	3 = 57	33,5
C	27,9	27,7	8 = 48	28,2
H	7,5	7,1	12 = 12	7,0
O	—	—	4 = 32	—
			170	

Man kann bei einiger Vorsicht den Theil Kiesel, der als Kieselflussssäure in diesem Produkte enthalten ist, von der Kieselsäure, die es als kieselsaures Aethyloxyd enthält, trennen, wenn man den Fluorkieselalkohol mit Wasser verdünnt, etwas Essigsäure dazu fügt und nun mit essigsauerm Baryt versetzt. Man fügt etwas Weingeist dazu, so dass dieser im Ganzen etwa  $\frac{1}{4}$  vom zugesetzten Wasser ausmacht; hierin ist das Kieselfluorbarium zur Genüge unlöslich. Man lässt es sich vollkommen absetzen, decantirt die klare Flüssigkeit und filtrirt den Rest, den man mit alkoholhaltigem Wasser wäscht. Das Filtrat wird eingedunstet, der Rückstand angesäuert und mit Wasser behandelt, um den Ueberschuss von Barytsalz zu lösen. Hierbei bleibt die Kieselsäure zurück, die man auf dem Filter sammelt, glüht und wägt. Hat man den Fluorkieselalkohol nicht genug mit Wasser versetzt, so fällt nicht das krystallinische Kieselfluorbarium, sondern ein schleimiger Niederschlag, vielleicht ein Gemenge von jenem und kieselsauerm Baryt. Einige Bestimmungen der Art wurden mit einem nicht völlig mit Fluorkiesel gesättigten Alkohol angestellt.

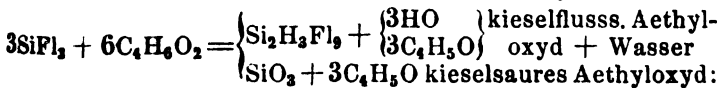
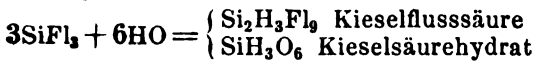
I. 1,737 Substanz gaben 1,048 Kieselfluorbarium = 0,1048 Si und das Filtrat davon 0,098 Kieselsäure = 0,0455 Si.

II. 2,255 Substanz gaben 1,382 Kieselfluorbarium = 0,1382 Si und das Filtrat davon 0,148 Kieselsäure = 0,069 Si.

Dividirt man namentlich in Analyse II. die erste Menge Silicium durch 2, so erhält man 0,069, also sehr genau die Menge, welche als Kieselsäure im Filtrate enthalten ist.

Diese Versuche wurden angestellt, um zu finden, wie der mit Fluorkiesel gesättigte Alkohol sich bei der Zersetzung mit Wasser verhielt. Es geht daraus hervor, dass das Fluor nicht in eine innigere Verbindung mit Aethyl, etwa zu Fluoräthyl, getreten ist. Das Verhalten ist vielmehr so, wie wenn der freie Fluorkiesel auf Wasser einwirkt, nur mit dem Unterschiede, dass während des Ausfällens der Kieselflusssäure durch essigsäuren Baryt nicht Kieselgallerte sich ausscheidet. Die Kieselsäure bleibt an Aethyloxyd gebunden in Lösung. Bei der Zersetzung des Fluorkieselalkohols durch Wasser entstehen die der Gleichung  $3\text{SiF}_3 + 3\text{HO} = \text{Si}_2\text{F}_6 + 3\text{HFl} + \text{SiO}_2$  entsprechenden Mengen Kieselflusssäure und Kieselsäure.

Da sich schon aus diesem Versuche vermuthen liess, dass die Flüssigkeit in nichts Anderem als einem Gemenge von kieselflusssäurem und kieselsäurem Aethyloxyd bestehe, gebildet ganz analog den Produkten, welche Fluorkiesel mit Wasser erzeugt, nämlich:



so kam es darauf an, Versuche anzustellen, welche die Natur dieser Flüssigkeit darlegen mussten. Gegen die Voraussetzung, dass diese Flüssigkeit zwei Aether enthalte, spricht auf den ersten Blick überdiess der Umstand, dass beim Mischen derselben mit Wasser nicht einer der bekannten Kieselsäureäther sich ausscheidet. Die von Ebelmen dargestellten Aether der Kieselsäure sind in Wasser unlöslich und zersetzen sich damit langsam unter Ausscheidung von Kieselsäure, während diese Flüssigkeit



beim Verdünnen mit viel Wasser eine vollkommen klare Flüssigkeit giebt, die erst bei anhaltendem Kochen und Eindunsten Kieselgallerte liefert.

Es musste nun darauf Bedacht genommen werden, dass die Reagentien, welche behufs dieser Untersuchung mit der Flüssigkeit zusammengebracht werden sollten, weder Wasser enthielten noch mit der Kieselflussssäure erzeugen konnten, damit ein Schluss auf die Vertheilung der Elemente in jener Flüssigkeit gezogen werden könne. Somit war die Anwendung von Oxyden aller Art ausgeschlossen. Da der reagirende Körper nun ferner in absolutem Alkohol löslich sein musste, so blieb wenig Aussicht, ein geeignetes Reagens unter den unorganischen Körpern zu finden. Ich wählte daher organische, nämlich Harnstoff, Anilin und Ammoniak.

### *I. Versuche mit Harnstoff.*

Die Untersuchung des mit Fluorkieselgas gesättigten Alkohols mittelst Harnstoff geschah auf dreifache Weise:

A. Es wird die alkoholische Flüssigkeit im grossen Ueberschusse gegen Harnstoff angewandt.

B. Die erstere gegen Harnstoff in nicht sehr überwiegender Menge.

C. Es wird Harnstoff in überwiegender Menge gegen die alkoholische Flüssigkeit angewandt.

Der Harnstoff ward bei diesen Versuchen stets längere Zeit bei 50—60° und endlich bei circa 90° vollkommen ausgetrocknet.

A. Man verdünnt eine Quantität des mit Fluorkiesel gesättigten Alkohols mit absolutem Alkohol und löst Harnstoff darin unter Erwärmen, doch so, dass die Flüssigkeit bei Weitem nicht gesättigt wird, sondern stark nach Fluorkiesel riecht. Der Harnstoff verschwindet darin sofort. Man versetzt nun mit dem 5—6fachen Volum wasserfreien Aethers. Es fällt ein Syrup. Man lässt die Flüssigkeit sich klären, giesst ab, löst den Syrup in absolutem Alkohol, filtrirt wo nöthig und fällt von Neuem mit Aether. Man decantirt die ätherische Flüssigkeit und bringt den Syrup in ein Schälchen.

dichten Gefässe über Chlorcalcium und bewahrt, schiessen nun grosse Krystalle des Syrups an und endlich krystallisirt. Bei Betrachtung dieser Krystalle, die im Durchmesser erhielt, mit dem blossen Auge oder mit der Lupe, erscheinen sie als rhombische Systeme angehörig. Der Habitus derselben ist prismatic. Eine ausgezeichnet parallel den basischen Endflächen  $oP$ . Die Endflächen  $oP$  schwindet man zuerst in der einfachen Combination  $oP$ . Die Endfläche  $oP$  schwindet man ein durch eine einzige Pyramide vor sich. Die Winkel der Fläche  $oP$  sind  $120^\circ$  und  $60^\circ$ , wenigstens können sie abweichen. Denkt man sich die Brachyzoogenen, so zerlegt diese den Rhombus in drei Dreiecke, eine Figur, die man mit blossen Augen richtig erkennt.

Man verdampft den Syrup auf folgende Weise zum Trocknen. Man erwärmt ein vollkommenes Gefäss von circa 8 Th. Aether und 1 Th. Salzsäure dieses Gemisches, das man erwärmt abköpfenweise so viel von dem Syrupe, als man mit einem Glase vollständig löst, und fügt darauf Wasser hinzu. Man lässt diese Mischung stehen, worauf die geringe Menge Salz in festen Krystallen sich ausgeschieden. Man verdunstet Quantitäten von 5—10 Grm. Syrup öfters. Nach 3—4 Stunden sind diese Krystalle trocken und ich konnte nun damit nach 10 Grm. Salz leicht in Krystallkörner verdampfen:

Der Harnstoff,  $Si_2F_6 + \frac{3HFl}{3C_2H_4N_2O_2}$  } Voll-  
 durchsichtige, oder nach dem Trocknen  
 opake. Zerfliesslich. Schmecken wie eine  
 Salzsäure. Auf dem Platinbleche erhitzt, voll-  
 ständig sublimirt. In einem beiderseits zugeschmolzenen  
 Gefässe gaben sie ein ganz weisses Sublimat,

das sich in weisse lederartige Membranen zusammentreiben lässt und Fluorammoniumfluorkiesel, Kieselsäure, unter Umständen (bei schwächerem Erhitzen) auch Cyanursäure enthält. Das syrupförmige flüssige Salz zersetzt sich im Luftbade schon bei 80—90°, es entweichen Fluorkiesel und Kohlensäure, und es bleibt eine weisse Salzmasse, die ohne Zweifel eine ähnliche Zusammensetzung hat wie die vorher erwähnten Zersetzungsprodukte. In dem Salze ist der Harnstoff unverändert enthalten, so dass diejenigen Säuren, welche mit demselben schwer lösliche Salze geben (Salpetersäure), den Harnstoff aus der Lösung des Salzes ausfällen. Analysen:

*Stickstoffbestimmung* I. 0,5 Salz mit Natronkalk geglüht gaben 1,675 Platinsalmiak = 21,1 p. C. Stickstoff.

II. 0,291 Salz gaben 0,948 Platinsalmiak = 20,46 p. C. Stickstoff.

*Elementaranalyse.* Die beiden folgenden Elementaranalysen waren die ersten, die ich von allen den hier beschriebenen Verbindungen machte. Ich verbrannte versuchsweise das Salz mit chromsaurem Blei, um zu sehen, ob das Fluor als Fluorblei zurückbleiben würde. Selbst bei sehr schwachem Glühen gingen aber Fluorwasserstoff, Fluorkiesel und bei der einen Analyse selbst etwas Fluorchrom in das Chlorcalciumrohr, die ersteren auch in den Kaliapparat mit über. Man erhält folglich zu viel Wasser, das stark sauer ist, und zu viel Kohlenstoff. Da die Elementaranalyse hier lediglich nachzuweisen hatte, ob die Verbindung ausser Harnstoff noch eine Aethylverbindung enthielt oder nicht, die Harnstoffmenge sich aber aus dem Stickstoffe allein berechnen lässt, so brauchte ich die Elementaranalyse trotz dieser Fehler nicht zu wiederholen.

*Fluorkieselbestimmung.* In diesen Salzen lässt sich der Fluorkiesel, gesondert von der Kieselflusssäure, wie ich gefunden habe, sehr leicht bestimmen. Man wägt ein Glas, das circa 10 Grm. concentrirte englische Schwefelsäure enthält, sammt einem zweimal durchbohrten Kork, nebst zwei Glasröhrchen. Das erstere dieser Glasröhrchen geht durch die eine Durchbohrung des Korkes bis auf den

es, das zweite bis unten an den Kork; dient als Abzugsrohr für den Fluorkiesel. Circa 2 Decigram. Salz in ganzen Krystallen Säure, setzt den Kork auf und steckt das einen engen Kautschukschlauch, durch den trocknete Luft mittelst eines Gasometers und hindurch getrieben wird. Die Luft muss in Blasen aufwerfen. Nach einer Viertel- Fluorkiesel ausgetrieben. Die bei dieser Reinigung der Kieselflusssäure frei gewordene so vollkommen von der Schwefelsäure, die werden darf, zurückgehalten, dass wenn es wiederholt nach Zwischenräumen von 24 Stunden, nur Verluste von halben Milligram. sich zeigt, undigt das Durchleiten von Luft, wenn die Vorrichtung frei von sehr feinen Gasperlen und durchsichtig ist und aus dem Abzug kein Nebel mehr austreten. Ich habe auf diese Weise übereinstimmende Resultate erhalten. Ein mit Ammoniak befeuchteten Glasstab vor dem man so bemerkt man allerdings an dem neuen Nebel, dass nun Fluorwasserstoff zu entweichen, aber dieses geht äusserst träge von dem man fein geriebenes Wasserglas in die Vorrichtung und erwärmt, so erscheint von Neuem Fluorwasserstoff, und zwar von Fluorwasserstoff im Rückstande

*Der Kieselflusssäure.* Das Salz wird in Wasser gelöst und mit Essigsäure etwas angesäuert. Man lässt stehen, damit das Salz sich zersetzt. Dann fügt man Baryt dazu und etwas Alkohol, um das Baryum unlöslich zu machen. Man filtrirt, und lässt die Flüssigkeit 24 Stunden gestanden. Das Filtrat wird durch Fluorbarium hinterlässt eingedunstet, keine Rückstände. Die Resultate der auf solche Weise ausgeführten Analysen waren:

z in concentrirter Schwefelsäure verlieren  
p. C. Fluorkiesel.

II. 0,5 Salz gaben 0,531 Kieselfluorbarium = 10,62 p. C. Si und 43,4 p. C. Fl.

III. 0,5 Salz gaben 0,537 Kieselfluorbarium = 10,74 p. C. Si und 43,9 p. C. Fl.

IV. 0,5 Salz gaben in der Elementaranalyse mit chromsaurem Blei 0,2145 Kohlensäure und 0,192 p. C. Wasser = 11,7 p. C. C und 4,2 p. C. II.

V. 0,5 Salz gaben 0,200 Kohlensäure und 0,202 Wasser oder 10,91 p. C. C und 4,48 p. C. H.

Diese Zahlen zusammengestellt geben:

Si	10,6	10,7	2 = 42	10,6	SiF <sub>2</sub> = 39,1 p. C. gefunden.
Fl	43,9	43,4	9 = 171	43,9	SiF <sub>2</sub> = 39,3 p. C. berechnet.
C	11,7	10,9	6 = 36	9,1	
H	4,2	4,4	15 = 15	3,8	
N	20,5	21,1	6 = 84	21,2	
O	—	—	6 = 48	12,1	
			396	100,0	

B. Fügt man zu dem mit Fluorkiesel gesättigten Alkohol, der etwa mit dem zehnfachen Volum absoluten Alkohols verdünnt worden, so lange eine bei Siedhitze gesättigte Lösung von Harnstoff in absolutem Alkohol, als kleine Oeltropfen sich ausscheiden und stellt das Gefäß zum Klären hin, so sammelt sich am Boden ein klarer Syrup, der binnen 12 Stunden zu einer ganz weissen Salzmasse (B.) erstarrt. Diese ist ein Gemenge von dem vorigen Salze A. und dem folgenden C. Diese Substanz unterscheidet sich vom vorigen Salze durch ihre Unlöslichkeit in kaltem absolutem Alkohol; von dem folgenden dadurch, dass sie beim Kochen mit neuen Mengen absoluten Alkohols erst flüssig wird, bevor sie sich löst. Sie giebt, mit Natronkalk verbrannt, Ammoniakmengen, deren Stickstoffgehalt zwischen 21 und 29 p. C. liegt. Löst man sie durch Kochen mit absolutem Alkohol, so behält dieser beim Erkalten das vorige Salz A. in Lösung, während das folgende Salz C. auskrystallisirt. Dasselbe Gemenge von beiderlei Salzen erhält man, wenn man gepulverten trocknen Harnstoff mit wenig absolutem Alkohol überschichtet, und in dieses Gemenge Fluorkieselgas leitet, bis der Harnstoff zu einem klaren Syrup zerflossen ist.

Behandelt man den Fluorkieselalkohol mit einem Ueber-  
schusse von Harnstoff, so bildet sich

C: der halb kieselflusssäure Harnstoff,  $\text{Si}_2\text{F}_6 + 6\frac{\text{H}_2\text{F}_3}{(\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2)}$ .

Dasselbe Salz erhält man durch Auflösen des nach B. erhaltenen Salzgemenges in absolutem kochenden Alkohol und Umkrystallisiren des ausgeschiedenen Salzes. Dieses Salz löst sich beim Kochen mit grösseren Mengen absoluten Alkohols zwar auf, doch geschieht dieses nur sehr langsam. Die Erscheinung macht den Eindruck, als sei dieses Salz an und für sich unlöslich, bis es in das einfach saure Salz A. und freien Harnstoff zersetzt wird. Ist die Lösung einmal hergestellt, so bleibt das Salz oft noch sehr lange nach völligem Erkalten des Alkohols in Lösung, endlich, vielleicht durch Wiedervereinigung der Bestandtheile, krystallisirt es, und zwar fast ganz vollständig, wieder aus. 50 C. C. der Mutterlauge von 15° hinterliessen 0,01 Grm. Rückstand. Demnach fordert das Salz circa 4000 Th. Alkohol zur Lösung. Das Salz schmeckt sauer.

Bei der Bereitung dieses Salzes, wobei ganz vollkommen bei 80—90° ausgetrockneter Harnstoff angewandt worden war, verschwindet der stechende Geruch des Fluorkiesels vollständig; in dem Momente, wo der Harnstoff überschüssig wird, hat die Flüssigkeit den Geruch wie reiner absoluter Alkohol. Hat man bei der Bereitung eine bei Siedehitze fast gesättigte Lösung zu dem mit absolutem Alkohol etwas verdünnten Fluorkieselalkohol gefügt, so bleibt die Flüssigkeit über dem ausgeschiedenen, von Kieselgallerte ganz freien Salze ganz klar, so leicht beweglich wie Alkohol, wiewohl sie die der Bildung der im Salze enthaltenen Kieselflusssäure aus Fluorkiesel entsprechende Menge Kieselsäure in Lösung neben freiem Harnstoff enthält. Fügt man zu dem concentrirten Fluorkieselalkohol einen sehr grossen Ueberschuss von Harnstoff, etwa die doppelte bis dreifache Menge, als zur Ausfällung aller Kieselflusssäure erforderlich ist, so erstarrt der Alkohol darüber zu dicker, ganz klarer Kieselgallerte, in welcher später der überschüssige Harnstoff auskrystallisirt.

Das Salz verflüchtigt sich beim Erhitzen auf dem Platinbleche ganz vollständig. Legt man es in das zuge-

schmolzene Ende eines 3—5 Fuss langen Glasrohres und erhitzt es vorsichtig, so erhebt sich ein schneeweisser Dampf von Fluorkiesel-fluorammonium, der sich mit glühenden Kohlen weiter treiben und zu weissen Membranen vereinigen lässt. Dabei riecht man an dem offenen Ende Blausäure sehr deutlich. Es bleibt eine poröse grauweisse Masse (Cyanursäure), die bei stärkerem Erhitzen gleichfalls vollständig sich verflüchtigt, und wenn sie durch glühende Stellen des Rohres streicht, citronengelbe Zonen oder Flecken bildet, die beim Erkalten indessen wieder fast weiss werden.

Analysen dieses Salzes:

I. 0,234 Salz mit concentrirter Schwefelsäure behandelt gaben 0,064 Verlust = 27,3 p. C. Fluorkiesel; im Rückstand ist mittelst Wasserglas Fluorwasserstoff nachweisbar.

II. 1,048 Salz mit essigsauerm Baryt behandelt gaben 0,782 Kieselfluorbarium = 38,1 p. C. Kieselflusssäure.

III. 0,303 Salz gaben mit Natronkalk geglüht 1,39 Platinsalmiak = 28,80 N.

IV. 0,160 Salz gaben mit Natronkalk geglüht 0,739 Platinsalmiak = 29,0 N.

V. 0,269 Salz gaben in der Elementaranalyse mit Kupferoxyd im Luftstrome verbrannt 0,126 Kohlensäure und 0,116 p. C. Wasser = 12,7 p. C. C und 4,7 p. C. H.

Diese Resultate zusammengestellt geben:

SiF <sub>4</sub>	27,3	38,1	2 = 156	27,3	36,4
HF			3 = 60		
C	12,7		12 = 72	12,5	
H	4,7		24 = 24		
N	28,8	29,0	12 = 168	29,1	
O	—		12 = 96		

576

## II. Versuche mit Anilin.

Löst man etwa 5 Grm. Fluorkieselalkohol in circa 100 Grm. wasserfreien Alkohols oder wasserfreien Aethers und andererseits etwas mehr als das gleiche Volum Anilin in eben so viel derselben Flüssigkeiten, so fällt beim Mischen sofort kieselflusssäures Anilin nieder und es bleibt kieselsaures Aethyloxyd in Lösung.

Das *kieselfluss-saure Anilin*,  $\text{Si}_2\text{F}_6 \left\{ \begin{matrix} \text{H}_3 \\ \text{C}_{12}\text{H}_7\text{N} \end{matrix} \right.$ , fällt als weisser feiner Niederschlag, der unter dem Mikroskope krystallinisch erscheint. Nass ist er für das blosse Auge amorph, trocken erscheint er blendend weiss, atlasglänzend, luftbeständig. In wasserfreiem Aether und wasserfreiem Alkohol ganz unlöslich, leicht löslich in Wasser zu einer ganz vollkommen klaren Flüssigkeit, die beim Filtriren keine Kieselfällung zurücklässt. (Das Fluorsiliciumanilin von Laurent und Delbos löst sich in Wasser mit Ausscheidung von Kieselsäure). Die Lösung wird durch neutralen essigsauren Baryt in wässriger Lösung Anfangs gar nicht gefällt, auf Zusatz von Alkohol erscheint ein Niederschlag; die Fällung ist auch bei Zusatz von freier Essigsäure und Alkohol nur partiell, und man kann daher den Gehalt an Kieselfluss-säure auf diese Weise nicht bestimmen. Ueberdies scheint der Niederschlag unter anderen Umständen nicht blos Kieselfluorbarium zu sein, sondern noch ausserdem Baryt zu enthalten. Das Salz sublimirt und erleidet dabei eine wesentliche Umsetzung, denn das Sublimat hinterlässt beim Lösen in Wasser Kieselfällung.

Analysen von diesem Salze, nachdem es über Chlorcalcium vollkommen ausgetrocknet war:

I. 0,195 Salz gaben in dem Apparate mit Schwefelsäure 0,061 Verlust = 31,3 p. C. Fluorkiesel.

II. 0,3095 gaben in der Elementaranalyse 0,5005 Kohlensäure = 44,0 Kohlenstoff und 0,142 sehr saures Wasser = 5,1 p. C. Wasserstoff.

$\text{Si}_2\text{F}_6$	31,3	1 =	156	31,5
Fl	—	3 =	57	—
C	44,1	36 =	216	43,6
H	5,1	24 =	24	4,8
N	—	3 =	42	—
			495	

Kohlenstoff und namentlich Wasserstoff sind hier wieder etwas zu hoch erhalten, was daher kommt, dass eine geringe Menge Fluorkiesel mit in die Apparate überging. Der Gehalt an Fluorkiesel stimmt aber sehr gut.

Eine Probe des sublimirten Salzes gab von 0,126 Salz, als sie in Schwefelsäure geworfen wurde, 0,048 Ver-



lust an Fluorkiesel = 38,0 p. C. Diese Menge liegt genug von der ersteren, um den Schluss zu rechtfertigen, dass das sublimirte Salz eine andere Verbindung ist als die ursprüngliche, aus der es entstand.

Das Verhalten des Anilins zu dem Fluorkieselalkohol giebt besonders Aufschluss über die Natur dieser Flüssigkeit. Bei einer quantitativen Bestimmung fällte ich eine Quantität Fluorkieselalkohol mit einem Ueberschusse von Anilin aus. Nach dem Eindunsten der Mutterlauge des beim Auswaschen ablaufenden Aethers bis zur Trocknung Sammeln und Glühen der hinterlassenen Kieselsäure erhielt ich 0,310 Kieselsäure.

3,453 Grm. kieselflusssaures Anilin entsprechen 0,310 Kieselsäure.

Hat man also die Lösung von Fluorkieselalkohol in wasserfreiem Alkohol oder Aether mit einer Lösung von Anilin in derselben Flüssigkeit ausgefällt, so ist doch so viel Silicium in dem Anilinsalze als in der Mutterlauge enthalten. Da nun ferner die Kieselsäure in der alkoholischen wie ätherischen Mutterlauge neben freiem Anilin gelöst bleibt und ein Zusatz von einigen Tropfen Ammoniak und Erhitzen bis zum Kochen hinreicht, um die Flüssigkeit zum Erstarren durch Kieselsäure, zu bringen, ist bewiesen,

1) dass die Kieselflusssäure in dem Fluorkieselalkohol präexistirt,

2) dass die Kieselsäure, entsprechend der Zersetzung  $3\text{SiF}_3 + 3\text{HO} = \text{Si}_2\text{H}_2\text{F}_9 + \text{SiO}_2$  entstand und

3) als kieselsaures Aethyloxyd in der Flüssigkeit gelöst halten ist.

Der Versuch mit Anilin beweist darum mehr als die Lösung mit Harnstoff, weil auch ein Fluorkieselanilin existirt. Wäre der Fluorkieselalkohol bloß eine Lösung von Kieselsäure in Alkohol, so würde sich das Fluorkieselanilin von L. Berthollet und Delbos bilden, während hier ein in seiner Löslichkeit und Eigenschaften davon verschiedenes kieselflusssaures Anilin entsteht.

Gießt man die ätherische Lösung vom kieselsauren Aethyloxyde, nachdem das kieselflusssaure Anilin abfil-

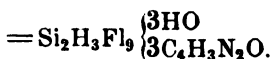
ist, auf Wasser, so bleibt an der Grenze, wo Aether und Wasser sich scheiden, nach dem Verdunsten des Aethers eine Schicht Kieselgallerte liegen.

Die Frage, wie ist der mit Fluorkiesel vollständig gesättigte Alkohol zusammengesetzt, lässt sich nun folgendermaassen beantworten.

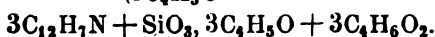
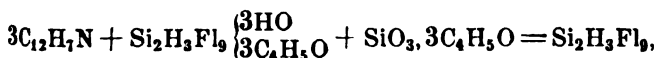
Alle Erscheinungen, die er darbietet, finden ihre Erklärung, wenn man annimmt, dass bei der Einwirkung von Fluorkiesel auf Alkohol zwei Aether, nämlich kieselfluss-saures Aethyloxyd und kiesel-saures Aethyloxyd sich bilden, deren Gemenge eben den Fluorkieselalkohol ausmacht.



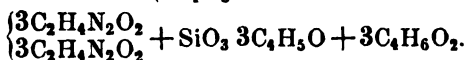
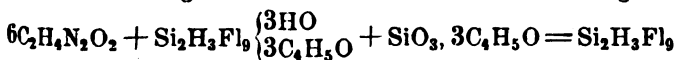
Das erste Glied  $\text{Si}_2\text{H}_3\text{Fl}_9 \begin{matrix} \{3\text{HO} \\ \{3\text{C}_4\text{H}_5\text{O} \end{matrix}$  kann übrigens auch als alkoholische Kieselfluss-säure angesehen werden. Natürlicher aber erscheint es mir, es als einen sauren Aether, ähnlich der Schwefelweinsäure, zu betrachten. Die 3 At. Aethyloxyd werden darin durch andere wasserfreie Basen vertreten. Hat diese neue Verbindung zu Wasser keine Affinität, so treten die 3 At. Wasser in Form von Alkohol aus. Das erste Harnstoffsalz erscheint dann



Anilin und Fluorkieselalkohol liefern:



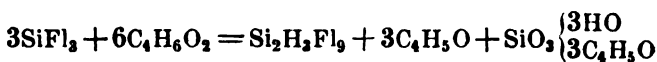
Ueberschüssiger Harnstoff und Fluorkieselalkohol gaben:



Der *Kieselsäureäther*,  $\text{SiO}_3, 3\text{C}_4\text{H}_5\text{O}$ , ist, wenn man die Kieselfluss-säure durch Harnstoff oder Anilin ausscheidet, stets in einer grossen Menge Alkohol oder Aether gelöst. Dunstet man diese Lösungsmittel ein, so zersetzt sich, indem die angezogene Feuchtigkeit sich mit dem Aether concentrirt, zu einem gewissen Zeitpunkte der Aether in Alkohol und Kieselgallerte; eben so verhält es sich bei

Zusatz von Wasser. Wenig Wasser zersetzt den Aether und Alles erstarrt nun zu Kieselgallerte. Bei einem grossen Ueberschusse von Wasser zersetzt sich der Aether ebenfalls, aber die ausgeschiedene Kieselsäure ist in dem durch Kieselflussssäure sauren Wasser löslich.

Es ist übrigens sehr wohl möglich, dass es nicht gerade der vorstehende Aether, sondern ein anderer, der neben Aethyloxyd noch Wasser enthält, ist, der hier gebildet wird. Denn man kann die Bildung des Fluorkieselalkohols auch schreiben



indem man die 3 At. Wasser in das letzte Glied aufnimmt. Ueber die Stelle, welche die 3 At. Wasser einnehmen, kann nur dadurch entschieden werden, dass man den Kieselsäureäther unzersetzt isolirt, was mir bis jetzt nicht gelang. Nachgewiesen habe ich nur, dass *ein kieselsaures Aethyloxyd* hier vorhanden ist. Uebrigens ist das Verhalten des Fluorkieselalkohols ganz analog dem anderer Fluorkieselsalze.

Bekanntlich geben diese, beispielsweise Kieselfluorbarium oder -Kalium, beim Erhitzen Fluorkiesel ab, worauf Fluorkalium oder Fluorbarium zurückbleiben. Der Fluorkieselalkohol lässt schon bei gewöhnlicher Temperatur Fluorkiesel entweichen, die rückständige Flussssäure wirkt dann zersetzend auf den Kieselsäureäther; ein Verhalten, das in der That Ebelmen schon beobachtet hat. Er giebt an: Fluorwasserstoff in Kieselsäureäther geleitet, bringe ihn unter Fluorkieselentwicklung zum Verschwinden. Somit wird bei oftmaligem Oeffnen der Gefässe nach und nach das Silicium als Fluorkiesel verschwinden und Alkohol zurückbleiben müssen, wie wenn man eine blosse Lösung von Fluorkiesel in Alkohol vor sich hätte.

### III. Versuche mit Ammoniak.

Der mit Fluorkiesel gesättigte Alkohol verhält sich zu Ammoniak eigenthümlich. Verdünnt man ihn erst sehr stark mit Wasser und fügt nun Ammoniak dazu, so fällt Kieselsäuregallerte.

man ihn mit absolutem Alkohol und fügt Lösung von Ammoniakgas in absolutem

Vorsicht dazu, dass die Flüssigkeit stark während sich ein gallertförmiger Niederschlag bildet diesen jetzt ab und wäscht ihn mit ab, so erhält man eine ganz klare Gallerte, wie der *Humor vitreus* des Auges aus- unter Wärme zu einer kreideweissen Masse diese ist

*Hexafluorammonium*,  $4\text{SiF}_6 + 5\text{NH}_4\text{F}$ . Auf dem erhitzt, vollkommen flüchtig. Sublimirt mit Ammoniak und geht in  $4\text{SiF}_6 + 4\text{NH}_4\text{F}$  über. Von dieser nicht sublimirten Substanz gaben sie erglüht 0,523 Platinsalmiak = 15,20 N. 0,1 g. Substanz bei der Elementaranalyse 0,0 Kohlen- Wasser.

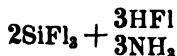
0,1 g. Substanz in dem Apparate mit Schwefel- verlust an Fluorkiesel.

0,1 g. eben so behandelt 0,292 Verlust an

Sättigen der Schwefelsäure mit Ammoniak, Trockne und dem Wiederlösen in Wasser (III. und IV. keine Kieselsäure. Es ist also auch gegen Kiesel vorhanden.

61,0	62,0	4 = 312	62,7
3,9	—	20 = 20	4,0
15,20	—	5 = 70	14,0
—	—	5 = 95	—
		497	

sie führen annäherungsweise zu der Formel  $4\text{SiF}_6 + 5\text{NH}_4\text{F}$ , was ursprünglich entsprechend dem normalen Harnstoff zusammengesetzt



bei dem Waschen mit Alkohol einen Theil verloren.

aus der sauren Mutterlauge, aus der das erste Ammonium gefällt ist, mit Ammoniak weiter einen gallertartigen Niederschlag, der im

feuchten Zustände nach anhaltendem Waschen mit Wasser auf Zusatz von Kali stark Ammoniak entwickelt und bei Trocknen in der Wärme Ammoniak verliert. Er enthält noch etwas Fluorkiesel, und entwickelt dieses beim Erhitzen auf dem Platinbleche, wobei eine weisse Masse hinterbleibt.

#### IV. Einige Zersetzungsprodukte der vorigen Verbindungen

Wenn man die Harnstoffsalze der Kieselflussssäure vorsichtig erhitzt, so erhebt sich zuerst ein leicht flüchtiges Sublimat von Fluorkieselfluorammonium und es hinterbleibt eine weisse, etwas graue poröse Masse, die erst bei stärkerem Erhitzen sich verflüchtigt. Löst man die Rückstände, nachdem das erste flüchtigere Sublimat abgetrieben ist, in kochendem Wasser, so scheiden sich beim Erkalten Nadeln aus. Diese sind, wie die ursprüngliche Masse, in Wasser sehr schwer löslich, ihre Löslichkeit giebt mit Kupfersalzen in ammoniakalischer Lösung einen krystallinischen violetten Niederschlag, der die Cyanursäure charakterisirt, und mit ammoniakalischer Silberlösung einen weissen, selbst in kochendem Ammoniak fast unlöslichen Niederschlag, der sich im Lichte nicht schwärzt. Die Analyse dieser krystallisirten Cyanursäure gab von

0,157 Grm. Substanz 0,034 Wasser und 0,162 Kohlensäure = 2,4 p. C. Wasserstoff und 28,2 Kohlenstoff.

C	28,2	6 = 36	27,91
N	—	3 = 42	—
H	2,4	3 = 3	2,32
O	—	6 = 48	—
		129	

I. 0,222 Silbersalz bei 80—90° getrocknet gaben 0,128 Kohlensäure und 0,128 Silber als Rückstand nach der Verbrennung im Röhrchen.

II. 0,343 etwas länger bei derselben Temperatur getrocknet gaben 0,926 Platinsalmiak.

C	9,66	6 = 36	9,55
N	16,9	5 = 70	18,57
H	—	7 = 7	1,86
Ag	57,6	2 = 216	57,29
O	—	6 = 48	12,73
		100,00	100,00

Dieses ist also offenbar das cyanursaure Silberoxyd-ammoniak, das Wöhler entdeckt und analysirt hat, nur hat das zur Stickstoffbestimmung verwandte etwas Ammoniak verloren.

Es ist weiter oben schon erwähnt, dass der Fluorkieselalkohol beim Destilliren zuerst einen Strom von Fluorkiesel entweichen lässt, und dass dann schliesslich der Siedepunkt bei  $79\frac{3}{4}^{\circ}$  constant wird. Ebenso verhält er sich, wenn man ihn mit Salzen, z. B. Quecksilberchlorid, oder mit Aetzkalk destillirt.

Ich habe von diesem Produkte Elementaranalysen gemacht. Diese gaben:

I. 0,2525 Grm. Substanz 0,403 Kohlensäure und 0,252 Wasser,

II. 0,202 Grm. Substanz 0,328 Kohlensäure und 0,206 Wasser oder

Kohlenstoff	43,5	44,28
Wasserstoff	11,1	11,33

Nach dem Mischen mit Wasser, Ansäuern mit Essigsäure und Fällen mit essigsauerm Baryt fällt ein Niederschlag, der nicht den Barytgehalt von Kieselfluorbarium hat, das Filtrat davon liefert beim Eindunsten Kieselsäure. Ich habe nicht die Mittel gefunden, in diesem Niederschlage das Fluor und das Silicium mit Sicherheit zu bestimmen.

Nach wiederholtem Destilliren mit Aetzkalk hatte diese Flüssigkeit alle Eigenschaften von reinem Alkohol.

Der Fluorkieselalkohol verdient als Reagens mehr Beachtung, als ihm bisher zu Theil wurde. Ich habe sein Verhalten gegen einige Alkaloide geprüft. Die folgenden Angaben sollen nur seine Anwendbarkeit darthun, das Verhalten der Alkaloide aber ist noch besonders zu bestimmen. Mir standen nur Milligramme von einigen zu Gebote die ich in Alkohol löste und mit dem weingeistigen Fluorkiesel im Ueberschusse versetzte.

*Chinin* gab damit einen Niederschlag.

*Cinchonin* keinen.

*Morphin*, auch essigsäures, einen krystallinischen Niederschlag.

*Narkotin* keinen Niederschlag.

Demnach scheint es die Mühe zu lohnen, dieses Verhalten genauer zu prüfen. Selbst zur Darstellung von Alkaloiden, wo diese unlösliche Salze geben, würde der weingeistige Fluorkiesel sich eignen, da er mit sehr geringen Kosten herzustellen ist. Bei vorsichtigem Erhitzen sublimirt von dem kieselflusssäuren *Morphin* Fluorkieselammonium (?) ab.

*Salicin* färbte sich damit nach längerer Zeit schön carmoisinroth.

Was ich in Vorstehendem mitgetheilt habe, sind Versuche, welche lediglich angestellt wurden, um zu ermitteln, ob der mit Fluorkiesel gesättigte Alkohol eine blosse Lösung von Fluorkiesel in Alkohol sei oder nicht. Mit Gewissheit geht aus den Versuchen hervor, dass der Alkohol nicht indifferent wie ein blosses Lösungsmittel gegen Fluorkiesel bleibt, er giebt Wasser zur Bildung von Kieselflusssäure ab und dabei entsteht ein Aether der Kieselsäure.

Ich habe hierbei Gelegenheit gehabt zu beobachten, dass bei Behandlung von neutralen Ammoniaksalzen, z. B. von oxalsäurem Ammoniak, dann von Lösungen von Metalloxyden in Ammoniak mit Fluorkieselalkohol, so wie der von Chlorkupfer in Ammoniak, noch einige Verbindungen entstehen, die eine Untersuchung zu verdienen scheinen. Ich werde diese Körper weiter verfolgen, und falls sich etwas Bemerkenswerthes dabei ergibt, später darüber berichten.

---

## III.

## Ueber die Zusammensetzung der in der Natur vorkommenden Tantalsäure haltigen Mineralien.

Von

H. Rose.

(Aus d. Ber. d. Berl. Akad.)

Die Tantalsäure ist bis jetzt nur in den *Tantaliten* von Finnland und von Frankreich, so wie in dem Ytterantal von Ytterby in Schweden gefunden worden.

In Finnland finden sich die Tantalite an mehreren Orten, besonders aber zu Skogböle im Kirchspiel Kimito und zu Härkäsaari im Kirchspiel Tammela.

Die *Tantalite von Kimito* sind die, welche zuerst bekannt wurden, und in ihnen entdeckte Ekeberg das Tantalmetall. Sie sind später genauer besonders von Berzelius untersucht worden. Im Allgemeinen haben sie ein geringeres specifisches Gewicht als andere Tantalite; dasselbe schwankt nur zwischen 7,006 bis 7,119; sie enthalten aber eine sehr bedeutende Menge von Zinnoxid, die bei zwei Analysen 9,67 und 9,14 p. C. betrug. Nur durch Schmelzen der erhaltenen Tantalsäure mit einem Gemenge von kohlensaurem Natron und von Schwefel, nicht durch blosses Digeriren mit Schwefelammonium kann das Zinnoxid von der Tantalsäure getrennt werden. Sie bestehen aus tantalsaurem und zinnsaurem Eisenoxydul und Manganoxydul.

Die *Tantalite zu Tammela* enthalten nur unbedeutende Mengen von Zinnoxid. Sie haben bei den verschiedenen Analysen eine sehr ähnliche Zusammensetzung gezeigt, können aber von sehr verschiedener Dichtigkeit sein, die im Allgemeinen grösser ist, als die der Tantalite von Kimito; sie schwankt zwischen 7,311 bis 7,943. Sie bestehen fast nur aus tantalsaurem Eisenoxydul, mit unbedeutenden Spuren von Zinnoxid und von Manganoxydul.

Nordenskjöld d. j. trennt diese beiden Arten von Tan-



talit, und nennt den viel Zinnoxid enthaltenden Tantalit von Kimito Ixiolit, während er den Namen Tantalit für das Mineral von Tammela beibehält, das eine einfachere Zusammensetzung zeigt.

Nach Nordenskjöld kommt bei Kimito indessen ausser Ixiolit, noch reiner Tantalit von hohem specifischen Gewicht (7,85) und von einer ganz ähnlichen Zusammensetzung wie der von Tammela vor.

In Frankreich findet sich Tantalit zu Chanteloube bei Limoges; er ist von Damour entdeckt und untersucht worden. Er hat ein hohes specifisches Gewicht (7,64 bis 7,651) und eine ähnliche Zusammensetzung wie der Tantalit von Tammela. In einigen Tantaliten dieser Gegend, namentlich in solchen, die mehr zersetzt zu sein scheinen, scheint nach Jenzsch und Chandler auch Zirkonerde vorzukommen, und zum Theil die Tantalsäure zu ersetzen.

Aus dem Resultate der Analysen wird es schwer eine rationelle Formel für die Zusammensetzung des Tantalits zu entwickeln. Es musste zuerst die Frage beantwortet werden, ob der ganze Eisengehalt in den Tantaliten als Oxydul anzunehmen ist. Es ergab sich durch Versuche, dass nur eine sehr geringe Menge als Oxyd im Minerale enthalten ist. Aber wenn man auch in den Kimito-Tantaliten annimmt, dass das Zinnoxid die Tantalsäure ersetzen könne, mit welcher dasselbe dieselbe atomistische Zusammensetzung theilt, so steht der Sauerstoffgehalt der beiden Säuren zu dem der Basen in einem ungewöhnlichen Verhältnisse. In dem Kimito-Tantalit ist dasselbe wie 5,2 bis 5,14 : 1 und in dem Tammela-Tantalit wie 4,7 : 1. In den untersuchten Tantaliten von Frankreich, wenn wir in ihnen die Zirkonerde als die Tantalsäure und das Zinnoxid vertretend betrachten, was in der That durch neuere Untersuchungen wahrscheinlich gemacht wird, welche in der Zirkonerde 2 Atome Sauerstoff gegen 1 Atom Zirkonium anzunehmen erlauben, ist der Sauerstoff der Säuren 4,9; 5,07; 5,6 und 4,44 mal so gross als der des Eisenoxyduls und des Manganoxyduls.

Bei der Untersuchung der tantalsäuren Salze hat der Verfasser bei den Verbindungen der Tantalsäure mit dem

Kali und Natron Verbindungen von ähnlicher Zusammensetzung erhalten, wie sie bei den Verbindungen der Tantalsäure mit dem Eisenoxydul in den Tantaliten vorkommen, aber zugleich darauf aufmerksam gemacht, dass sie keine bestimmten Verbindungen wären. Er erhielt sie aus den neutralen Salzen durch Zersetzung derselben durch Wasser, durch kohlensaures Ammoniak und durch andere Einflüsse.

Auf ähnliche Weise kann aber aus reinem tantalsäuren Eisenoxydul von Tammela Eisenoxydul durch den lange dauernden Einfluss von Wasser, das Kohlensäure enthält, ausgewaschen sein, während dasselbe auf die Tantalsäure keine lösende Kraft ausüben konnte. Es musste sich dadurch eine Verbindung mit mehr oder weniger Ueberschuss von Tantalsäure bilden.

Man wird vielleicht diese Ansicht für eine zu willkürliche halten; der Verf. glaubt indessen dieselbe durch die vielfältigen Untersuchungen der Columbite bestätigen zu können, auf welche er später zurückkommen wird. Durch die Analyse einer grossen Menge von Columbiten von Bodenmais und von Nordamerika war es ihm nicht gelungen eine wahrscheinliche Formel für die Zusammensetzung derselben aufzustellen, denn gerade wie die Tantalite von Finnland enthalten auch sie einen Ueberschuss von Säure. Endlich aber erhielt der Verf. durch die Herren Forchhammer in Kopenhagen und Krantz in Bonn Columbite aus Grönland, die durch ihr äusseres Ansehen auf eine grosse Reinheit und auf eine durch äussere Einflüsse noch nicht veränderte Beschaffenheit schliessen liessen. Sie zeigten auch eine andere Zusammensetzung; die metallische Säure war mit einer solchen Menge von Basen verbunden, wie der Verf. sie in anderen neutralen Salzen dieser Säure gefunden hatte.

Die Tantalite von Finnland haben vollkommen das Ansehen wie die gewöhnlichen Columbite von Bodenmais und von Nordamerika. Was von letzteren, die offenbar ihre ursprüngliche Beschaffenheit beibehalten haben, gilt, muss auch bei jenen angenommen werden.

Es kann daher wohl mit ziemlicher Gewissheit angenommen werden, dass die ursprüngliche Zusammensetzung der Tantalite, namentlich der von Tammela eine ähnliche sei, wie der Verf. sie in den künstlich dargestellten neutralen Salzen der Tantalsäure gefunden; der Sauerstoff der Säure ist ein Vierfaches von dem der Basen. Die Zusammensetzung kann daher durch  $\text{Fe} + 2\text{Tä}$  ausgedrückt werden. Die Tantalite von Tammela und manche von denen aus Frankreich kommen dieser Zusammensetzung näher als die von Kimito, in welchen die Einmischung der bedeutenden Mengen der zinnsauren Basen wahrscheinlich die weiter fortgeschrittene Zersetzung bewirkt hat.

Was die Zusammensetzung der Yttertantale betrifft, so soll von ihnen in einer späteren Abhandlung gehandelt werden.

---

#### IV.

### Ueber die arzneilich wirksamen Chinarinden Neu-Granadas.

Von

**H. Karsten.**

(Aus d. Ber. d. Berl. Akad.)

Aus vielen vergleichenden Analysen der gelben Rinde der *Cinchona lancifolia* Mut., so wie einer grauen *Lora* Rinde der *C. corymbosa* Karst., welche Herr Karsten an Ort und Stelle selbst angestellt hat, ergiebt sich das bemerkenswerthe Resultat; dass der Gehalt an organischen Basen in der Rinde je nach dem Standorte der Pflanze bedeutenden Veränderungen unterliegt, die höchst wahrscheinlich mehr durch das Klima als durch den Boden veranlasst werden. Die Rinde der *C. lancifolia*, die im Mittel  $2\frac{1}{2}$  p. C. schwefelsaures Chinin und  $1-1\frac{1}{2}$  p. C. schwefelsaures Cinchonin giebt, enthält oft gar keine organischen Basen oder nur Cinchonin oder nur Chinin in

geringer Menge, während sie zuweilen auch  $4\frac{1}{2}$  p. C. schwefelsaures Chinin giebt. Die Rinde der jungen Zweige eines Baumes der *Cinchona lancifolia*, dessen Stammrinde  $1\frac{1}{4}$  p. C. schwefelsaures Chinin und  $\frac{1}{4}$  p. C. schwefelsaures Cinchonin gab, enthielt durchaus keine organischen Basen.

Das Chinin scheint für die Pflanze, in deren Rinde es entstand, die Bedeutung eines Absonderungsstoffes zu haben; es wird durch den Vegetationsprocess wie es scheint aufgesogen, wenn der Pflanze der Zufluss von Nahrungsmitteln durch die Wurzel abgeschnitten ist. Die Rinde eines Stammes, die zur Zeit der Fällung desselben  $3\frac{1}{2}$  p. C. schwefelsaures Chinin gab, hatte nach 6 Monaten nur 3 p. C. dieses organischen Salzes, während welcher Zeit sich die an dem umgehauenen Stamm befindliche Rinde durchaus frisch erhalten hatte.

Ein fortdauernd gleichmässiges Klima mit wechselndem Nebel, Sonnenschein und Regen ist die Bedingung für einen grösseren Gehalt an organischen Basen der Chinarinde, während diejenigen Individuen und Arten, die in einem wechselnden Klima mit intermitirender Vegetation periodisch wachsen, eine an organischen Basen ärmere Rinde hervorbringen.

## V.

### Ueber die Anwendung des salpetersauren Uranoxydes in der Photographie.

Herr Prof. Magnus theilt der Berliner Akademie über einige Verbesserungen, welche Herr O. Hagen in dieser Beziehung gefunden hat, Folgendes mit:

Herr Niepce de Saint-Victor hat vor Kurzem einige neue in wissenschaftlicher und photographischer Hinsicht interessante Thatsachen veröffentlicht\*), und unter diesen eine Methode, positive Bilder von einem negativen zu erzeugen: Bestreicht man nämlich ein Stück Papier mit

\*) *Compt. rend. de l'Acad. de Sciences de Paris XLVI, 452. 489.*

einer ziemlich concentrirten Lösung von salpetersaurem Uranoxyd, lässt es trocknen, legt es dann auf ein negatives photographisches Bild und exponirt es dem directen Sonnenlicht während einer viertel Stunde, so erscheint wenn man dasselbe dann in eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd bringt, ein positives Bild, das sensitiv und von braunrother Farbe ist. Zur Fixirung genügt Waschen mit destillirtem Wasser. — Herr Niepce empfiehlt diese Methode zur Anwendung in der praktischen Photographie, einmal wegen der Einfachheit des Verfahrens und dann wegen der Unverwüstlichkeit der gewonnenen Bilder.

Herr Otto Hagen ist es gelungen, die Empfindlichkeit dieses Papiers bedeutend zu steigern, so dass auf gewöhnlichem Schreibpapier intensive positive Bilder statt, wie Herr Niepce angiebt, in einer viertel Stunde in 30, höchstens 60 Sekunden Expositionszeit und auf Löschpapier sogar in 15 Sekunden erhalten lassen. Er erreicht diese Empfindlichkeit durch Anwendung kleiner Abänderungen des Niepce'schen Verfahrens: Zuerst entfernt man die Fasern des anzuwendenden Papiers möglicherweise zu machen suchen, also von dem Papierleim trennen. Dies geschieht, indem man das Papier in kochendes Wasser legt und letzteres einige Zeit im Kochen erhält. Das Papier wird dann herausgenommen, zwischen Löschpapier abgetrocknet und noch feucht auf die Uransalzlösung gelegt. Es ist nämlich zweckmässig, dasselbe nicht vorher ständig vorher zu trocknen, denn sonst legt sich der noch vorhandene Leim wieder an die Faser an und erschwert die Berührung des Salzes mit derselben.

Ferner ist darauf zu achten, dass das angewendete Uransalz keine freie Salpetersäure enthalte; denn je mehr freie Säure es einschliesst, desto unempfindlicher werden die damit getränkten Papiere, und desto mehr roth werden die Bilder. Herr Niepce giebt an, dass man eine Lösung des Uransalzes erhalte, wenn man Uranoxyd in Salpetersäure auflöst. Er hat hierbei vielleicht nicht auf die Säure geachtet.

Auch die andern Beimengungen des käuflichen Uransalzes

Uransalzes, wie Kupfer und Arsenik, vermindert die Empfindlichkeit und schaden dem Ton des Bildes. Um diese Metalle also erst durch Schwefelverbindungen zu entfernen.

Um zu kommen man bedeutend intensivere Bilder, wenn man der wässrigen Silbersalzlösung etwas Alkohol hinzusetzt. Dieser Zusatz ist sehr wichtig, weil er kann die Expositionszeit dadurch bedeutend

vermindern. Unter diesen Bedingungen erhält man Bilder auf dem Ton, während Herr Niepce sie braun

erhält. Die Wirkung der angeführten Vorsichtsmaßregeln giebt sich wenigstens zum Theil aus der Natur des chemischen Processes. Herr Hagen denkt sich nämlich dem, der bei den alkoholischen Lösungen salpetersauren Uranoxydes stattfindet\*). Stellt man zwei solche Lösungen, von welchen die eine auf einem schwarzen Schirm verdeckt ist, in die Sonne, so wird diejenige, die von den Sonnenstrahlen gewirkt wird, schwarzgrün, während die andere ihre hellgelbe Farbe behält. Es verwandelt sich das Oxyd des Uran in der ersten Lösung in die niedere Oxydationsstufe, in der nun zu beiden Lösungen salpetersaures Uran hinzugesetzt wird, wie der Versuch zeigte, nur in der ersten Lösung Silber reducirt.

Die zweite Lösung des Uransalzes in Alkohol, die schwarzgrün gefärbt ist, im Dunkeln und in der Wärme, so nimmt sie wieder die gelbe Farbe an. Das Oxydul durch den Sauerstoff der Luft in

die ursprüngliche Farbe zurückzuführen. Das Niepce'sche Verfahren vertritt, nach der Meinung von Herrn Hagen, die Papierfaser die Stelle des Ton, da sie es ist, die unter Einwirkung des Lichtes salpetersaures Uransalzes in Oxydul verwandelt. Deshalb erhält man dem Licht exponirte Uranpapier eine Farbe

*in Annales de Chim. et de Phys. Ser. III, Tome V.*  
Wöhler, Ann. d. Chem. u. Pharm. LIII, 286.

an, welche derjenigen ganz ähnlich ist, die man erhält, wenn man von dem oxydulhaltigen Alkohol auf weisses Papier tröpfelt.

Dass ferner die Papierfaser und nicht andere Bestandtheile, wie z. B. der Papierleim das wirkende Agens ist, geht daraus hervor, dass auf chemisch reinem schwedischen Filtrirpapier sehr intensive Bilder entstehen.

Nach dieser Erklärung des chemischen Vorganges lässt sich leicht der schädliche Einfluss der freien Salpetersäure erklären. Legt man nämlich das Uranpapier nach der Exposition auf die Silbersalzlösung, so wird das Silber dadurch reducirt, dass das Uranoxydul wieder in Oxyd übergeht. Ist nun ein Oxydationsmittel, wie freie Salpetersäure gegenwärtig, so liefert dieses den Sauerstoff, den sonst das Silberoxyd hergeben würde.

Da das Licht auf eine Lösung von Uransalz in Alkohol verändernd wirkt, so lag es nahe bei dem Niepce'schen Verfahren auch Alkohol in Anwendung zu bringen. Befeuchtet man das Uranpapier mit Alkohol, legt es auf das negative Bild und exponirt es der Sonne, so erscheint, auch nach der Behandlung mit Silbersalz, kein Bild.

Exponirt man aber gewöhnliches Uranpapier und legt es nach der Exposition in eine Silberlösung, die etwas Alkohol enthält, so erscheint das Bild, wie erwähnt, intensiver als ohne diesen Zusatz. Vielleicht wirkt hier der Alkohol ähnlich auf das Uranoxyd, wie in dem gewöhnlichen photographischen Verfahren die Pyrogallussäure auf das dem Licht ausgesetzte Jodsilber.

Das Niepce'sche Verfahren möchte, mit den erwähnten Abänderungen, wohl jetzt schon geeignet sein in die praktische Photographie aufgenommen zu werden. Die einzelnen Prozesse sind so einfach und folgen so schnell auf einander, dass man bequem gegen 60 Copieen in einer Stunde bei Sonnenlicht machen kann.

Herr Hagen hat sich bis jetzt vergebens bemüht, Collodium durch den Zusatz von Uransalz empfindlich zu machen. Dagegen hat er direct negative Bilder auf Uranpapier dargestellt. Die Empfindlichkeit desselben steht indess der des Jodsilbers um vieles nach. — Lässt man

Uranpapier, das der Sonne exponirt war und eine grün-graue Farbe angenommen hat, einige Tage im Dunkeln liegen, so wird es, wie Niepce bemerkt hat, wieder gelb. Es nimmt nämlich dabei das Oxydul Sauerstoff aus der Luft wieder auf. Man kann desshalb dies Papier sehr lange Zeit vor seiner Anwendung darstellen. Dies und die Eigenschaft, dass man die Behandlung mit dem Silbersalz erst 6—12 Stunden nach der Exposition vorzunehmen braucht, ohne viel an Intensität des Bildes zu verlieren, sind Vorzüge, die besonders dem Reisenden willkommen sein werden.

---

## VI. Notizen.

### 1) *Einwirkung des Phosphorsuperchlorids auf einige Salze.*

In Anschluss an seine frühern Versuche (s. dies. Journ. LXXI, 283) theilt H. Schiff (Ann. d. Chem. u. Pharm. CVI, 116) Nachstehendes mit:

Chromsäure und zweifach chromsaures Kali liefern Phosphoroxychlorid und Chromylchlorid,  $C_2O_4Cl_2$ , und letzteres wirkt auf überschüssiges Phosphorsuperchlorid ein und erzeugt Chromchlorid.

Trocknes Chlor-, Brom-, Jod-, Cyan- und Ferrocyan-Kalium werden nicht angegriffen.

Während bei gewöhnlicher Temperatur Phosphorsuperchlorid auf chlorensaures Kali nicht oder nur wenig einwirkt, entwickelt sich bei höherer Temperatur ein dunkelgelbes Gas, welches, ohne zu explodiren, erhitzt werden kann und, in verdünnte Kalilösung geleitet, Chlorkalium, chlorensaures und unterchlorigsaures Kali erzeugt.

Schwefelcyankalium liefert mit dem Chlorphosphor in schwacher Wärme Schwefelphosphorchlorid,  $PS_2Cl_3$ , gasförmiges Chlorcyan, Chlorkalium und etwas Schwefelchlorür. Mit Vernachlässigung des letztern ist also die Zusammen-



setzung folgende:  $KC_2NS_2$  und  $PCl_5 = C_2NCl, PS_2Cl_3, KCl$ . Bei höherer Temperatur bilden sich grössere Mengen Schwefelchlorür und ausserdem noch Phosphorsuperchlorid und festes Chlorcyan, im Rückstand der Retorte bleiben Chlorkalium, Schwefel und die gelben Zersetzungsprodukte des Schwefelcyankaliums. Das Phosphorsuperchlorür,  $PCl_5$ , verdankt seine Entstehung wahrscheinlich einem Antheil zeitweilig frei gewordenen Phosphors, dann liesse sich dies so erklären:  $2.PCl_5$  und  $6.KC_2NS_2 = 2Cy_3Cl_3, 2.S_2Cl, 2KCl, 4KS_2$  und  $2P$ , ferner  $2P$  und  $2K_2S = 5PCl_5$ , endlich  $4KS_2$  und  $2PCl_5 = 2PS_2Cl_3, 4KCl$  und  $2K_2S$ . Die gelben Zersetzungsprodukte des Schwefelcyankaliums mögen vielleicht nur durch die Einwirkung der Wunden entstanden sein.

## 2) Vivianit im Thierkörper.

Die blaue Färbung an den Verbandstücken eiternder Wunden, welche Schlossberger Vivianitbildung zuschreibt, hat H. Schiff (Ann. d. Chem. u. Pharm. CVI, 108) genauer untersucht. Er erhielt Verbandleinwand einiger Kaninchenwunden, welche durch wiederholtes Schlämmen die blaue Substanz ziemlich rein hinterliess.

Beim Schmelzen mit Kalihydrat schied sich Eisenoxydul und Eisenoxyd ab und das Filtrat der gelben Masse enthielt nur Phosphorsäure. Beim Erhitzen gab die blaue Substanz Wasser aus und röthete sich. Vor dem Löthrohr schmolz sie zu einer schwarzen glänzenden Masse.

Dies sei der erste Nachweis von der Bildung des Vivianits im lebenden Thierkörper, meint der Verf.

[Sollte es nicht auch eine Bildung ausserhalb des Thierkörpers zu nennen sein, insofern im Gehalt des Wundmaterials an Eisensalz und Phosphaten nach dem Ausfluss aus der Wunde alle Bedingungen des Eisenoxyduloxydphosphats vorhanden waren? D. Red.]

### 3) *Krystallisation übersättigter Lösungen.*

Die bisher unerklärt gebliebene plötzliche Krystallisation in übersättigten Salzlösungen hat H. Schiff (Ann. d. Chem. u. Pharm. CVI, 111) zum Gegenstand einiger Versuche gemacht. Er ist dabei zu dem Resultat gelangt, dass eine Wasserentziehung, wie Löwel meint, nicht die Ursache, und dass der Zutritt der Luft mit in ihr befindlichen Körperchen nicht nothwendige Bedingung zur Hervorrufung der Krystallisation sei.

1. Eine mit übersättigter Glaubersalzlösung gefüllte Flasche wurde mit einem Kork verschlossen, durch welchen ein am untern (etwa  $\frac{1}{2}$  Zoll tief eintauchenden) Ende mit Blase überbundenen Glasrohr eingeführt wurde. In dieses Rohr goss man Weingeist und erst nach längerer Zeit begann die Krystallisation von Salz mit 7 At. Wasser. Wurde in die Flasche ein Gefäss mit Chlorcalcium gehangen, so trat keine Krystallisation ein.

2. Eine eben solche Flasche versah man mit einer Manometervorrichtung, um den Druck der Luft, die über der Lösung sich befand, zu verstärken. Dabei fand keine Krystallisation statt, wenn nicht das Quecksilber so plötzlich stossweisse eingegossen wurde, dass ein starker Strom auf die Oberfläche der Lösung blies.

3. Wenn die während des Kochens mit Blase verbundene Flasche zum Theil luftleer gemacht war, und man stach ein feines Loch in die Blase nach der Richtung der Gefässwand, so trat hierdurch keine Krystallisation ein, jedoch sogleich, wenn das Loch grösser war und der Luftstrom direct auf die Oberfläche der Flüssigkeit gerichtet war. Bisweilen trat auch bei blosser Berührung der Blase Krystallisation ein und fast stets, wenn die Blase unmittelbar die Flüssigkeit berührte, selbst wenn die Blase mit Fett und Oel eingerieben war.

4. Wird in einer übersättigten Glaubersalzlösung unter Luftabschluss ein Niederschlag von Barytsulphat hervorgerufen, so tritt keine Krystallisation ein.

5. In einer nicht zu stark übersättigten Lösung konnte die Blase an dem Glasrohr (s. oben Versuch 1) mit einer

vorher ausgeglühten Nadel durchstochen und dann durch Saugen Flüssigkeit in die Röhre steigen gelassen oder durch Blasen wieder hinabgedrückt werden, ohne dass Krystallisation stattfand.

Starkes Klopfen auf den Tisch bringt oft Lösungen zum Erstarren, die gegen Schütteln unempfindlich sind.

#### 4) Ueber den Cyanuräther.

Den bei Bereitung des cyanursauren Aethers gegen Ende der Destillation übergehenden Körper (Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXIV, 210), welchen Limpricht aus  $C_{14}H_{11}N_3O_6$  zusammengesetzt fand, nennt er jetzt *Diäthylcyanursäure*  $\left. \begin{matrix} C_6N_3 \\ (C_4H_5)_2H \end{matrix} \right\} O_6$ . Auf Veranlassung von Limpricht hat Habich (Ann. d. Chem. u. Pharm. CV, 395) den Cyanuräther von Neuem untersucht.

Der Aether wird gewonnen durch trockne Destillation von cyanursaurem mit ätherschwefelsaurem Kali. Er besteht aus  $C_{18}H_{15}N_3O_6$ .

Kocht man ihn mit Alkalien, so zerfällt er nicht sogleich in Aethylamin und Kohlensäure, sondern es bilden sich erst Zwischenprodukte. Mit Barytwasser zerfällt er in kohlsauren Baryt und  $C_{16}H_{17}N_3O_4$ , eine syrupartige, schwer in Wasser, leicht in Weingeist lösliche Verbindung. Diese liefert bei der Destillation Cyansäureäther und Diäthylharnstoff

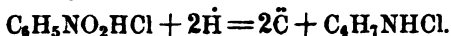


Durch trocknes Salzsäuregas zerlegt sich Diäthylharnstoff in Chlorwasserstoff-Aethylamin und salzsauren Cyansäureäther



Der salzsaure Cyansäureäther kann auch durch directe Vereinigung seiner Bestandtheile gewonnen werden und ist eine Flüssigkeit von penetrantem Geruch, welche die Augen stark angreift und bei  $95^\circ$  unzersetzt destillirt; sie

zerfällt mit Wasser sogleich in Kohlensäure und Chlorwasserstoff-Aethylamin:



### 5) Saure schwefelsaure Magnesia

scheidet sich nach H. Schiff (Ann. d. Chem. u. Pharm. CVI, 115) in stark glänzenden, sechsseitigen Tafeln aus, wenn entwässertes Bittersalz in heisser concentrirter Schwefelsäure bis zur Sättigung gelöst wird. Das Salz besteht aus  $\dot{M}g\ddot{S} + \dot{H}\ddot{S}$ , ist sehr wasseranziehend und zersetzt sich mit Wasser sogleich.

In Salzsäure und Salpetersäure löst sich entwässertes Bittersalz ebenfalls reichlich, aber der Verf. erhielt keine Krystalle des sauren Salzes aus solchen Lösungen.

---

### 6) Ueber ein Produkt der Einwirkung der salpetrigen Säure auf das Naphtalidam

theilen P. Schützenberger und E. Willm (*Compt. rend.* 1858. t. XLVI. (No. 19) p. 894) Folgendes mit:

Wenn man Chlorwasserstoff-Naphtalidam mit salpetersaurem Kali behandelt, so entwickelt sich reichlich Stickgas (*gas azoté*). Man erhält eine poröse, leichte, braune und in Wasser unlösliche Masse, welche sowohl an Alkohol als auch an Aether eine rothe färbende Substanz abgiebt, die durch Säuren in Blau übergeht. Dieses Produkt ist schon von Perkin untersucht worden. Es bleibt nach dem Behandeln mit Alkohol und mit Aether ein voluminöser, ulminartiger, schwarzer Körper zurück, der stickstofffrei und unlöslich in allen Lösungsmitteln, in Säuren und Alkalien ist.

Nur concentrirte Schwefelsäure löst den Körper mit dunkel indigblauer Farbe und Wasser fällt ihn daraus unverändert wieder. Genügend gereinigt, durch Auflösen in Schwefelsäure und Ausfällen mit Wasser gab dieser Kör-

per, den die Verf. *Naphtulmin* nennen, bei der Analyse die folgenden Zahlen:

0,305 Grm. Substanz gaben 0,8520 Grm. Kohlensäure und 0,1040 Grm. Wasser oder

Kohlenstoff 76,18 p. C.

Wasserstoff 3,79 „

Dies entspricht der Formel



welche erfordert

Kohlenstoff 75,94

Wasserstoff 3,79

Es würde der Körper ein Hydrür von Oxynaphtyl oder wenigstens eine damit isomere Verbindung sein.

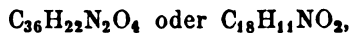
### 7) Ueber das Cinchonin

sind von Schützenberger (*Compt. rend.* 1858. t. XLVI. (No. 19) p. 894) Versuche gemacht worden, über welche er Folgendes mittheilt:

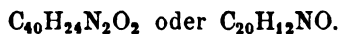
Das Cinchonin nimmt, wie das Morphin, bei Einwirkung von salpetriger Säure 2 Aeq. Sauerstoff auf.

Man erhält dadurch einen mit dem Chinin isomeren Körper, welcher sich aber wegen seinen Eigenschaften vielmehr dem Cinchonin nähert.

Der Verf. erhielt bei der Analyse eines Cinchonins oder eines Körpers, welcher dessen Eigenschaften besitzt, und welcher ihm als solcher übergeben worden war, die Formel:



statt der Formel:



Diese Thatsachen scheinen zu beweisen, dass die Differenz zwischen den Eigenschaften des Chinins und des Cinchonins nicht durch den Mindergehalt von 2 Aeq. Sauerstoff des letztern, sondern durch eine andere Molekularanordnung bedingt wird. Die Umbildung des Cinchonins in das mit ihm isomere Cinchonicin, das sich durch seine fieberwidrige Wirkung und sein Rotationsvermögen dem Chinin nähert, ist ein Beweis zu Gunsten dieser Ansicht.

Endlich versucht der Verf. zu zeigen, dass das Cinchonin kein in seiner Zusammensetzung constantes Produkt ist.

8) *Ueber die Anwesenheit von Jod in den atmosphärischen Wässern*

hat Marchand (*Compt. rend.* 1858. t. XLVI. (No. 17) p. 806) weitere Versuche mit folgenden Wässern gemacht:

1) Mit Wasser von Schnee, der zu Fécamp den 2. März d. J. gefallen war.

2) Mit Regenwässern, gesammelt am 13., 14., 15. und 31. März.

3) Mit Regenwasser, während eines Gewitters am 8. April gesammelt.

4) Mit verschiedenen, während eines anhaltenden Regens gesammelten Portionen.

Bei jedem Versuche wurden verschiedene analytische Methoden angewendet. Wenn einige davon negative Resultate gaben, so glaubt der Verf. dies der unrichtigen Anwendung der Reagentien zuschreiben zu müssen, denn es gaben sämtliche Proben positive Resultate, wenn sie nach dem vom Verf. in seinem *Memoire sur les eaux potables*. 1855. p. 134 beschriebenen Verfahren geprüft wurden. Deshalb wurde auch von jeder Probe eine Portion, wenigstens 20 Liter, nach dieser Methode untersucht, um auf solche Weise sicherere und vergleichbarere Resultate zu erhalten.

Die Wässer wurden mittelst einer trichterartig gestalteten Leinwand gesammelt, die auf den Pfählen im Garten des Verf. befestigt war, und in Flaschen gebracht. Die Leinwand war sorgfältig mit Lauge (aus geglühtem Weinstein erhalten) und destillirtem, jodfreien Wasser gewaschen worden. Es wurden nie unter 20 Liter Wasser verarbeitet.

1) Von dem Schneewasser wurden 40 Liter nach der Methode des Verf. untersucht und darin 2 Milligramm. Jod aufgefunden, bei früheren wie bei späteren Versuchen wurde nie mehr ein so hoher Gehalt gefunden. An der Richtigkeit des Resultats ist aber nicht zu zweifeln, da

alle Reagentien absolut rein waren. Der Verf. ist der Ansicht, dass der hohe Gehalt durch den trocknen Winter bedingt sei, indem der herabfallende Schnee durch Luftschichten fiel, welche mit den Produkten der Verdunstung des Meerwassers, den gasförmigen und salzigen Bestandtheilen desselben, geschwängert waren.

2) Die am 13., 14. und 15. März gesammelten Wässer wurden in Quantitäten von je 20 Liter getheilt. Zu jeder der 3 ersten Portionen wurde 1 Grm. chemisch reines Chlornatrium gesetzt und dann das Ganze mit einem geringen Ueberschuss von salpetersaurem Silberoxyd gefällt. Von den sich langsam absetzenden Niederschlägen wurde der aus der ersten Portion entstandene nach dem Verfahren des Verf. untersucht, und Jod und Brom darin aufgefunden. Der Niederschlag der zweiten Portion nach dem Verfahren von Henry, Sohn, und Humbert untersucht, gab deutlich erkennbares Jod und Bromcyan. Der dritte Niederschlag mit Schwefelsäure und Zink behandelt, gab ein negatives Resultat, jedenfalls in Folge zu viel vorhandener Schwefelsäure oder einer zu raschen Entwicklung des Wasserstoffs, wodurch die Jodwasserstoff- und Bromwasserstoffdämpfe mit fortgerissen wurden.

Der vierten Portion des Wassers wurde reines kohlen-saures Kali zugesetzt und zur Trockne verdampft, der getrocknete und geglühte Rückstand mit Alkohol aufgenommen und die alkoholische Flüssigkeit abermals verdampft. Im Rückstande konnten Spuren von Jod und Brom nachgewiesen werden, jedoch in kaum wahrnehmbarer Menge und überhaupt weniger deutlich als bei den vorhergehenden Versuchen.

Das am 31. März gesammelte Wasser gab bei Prüfung nach dem Verfahren des Verf. Jod und Brom. Eben so nach dem Abdampfen, unter Zusatz von kohlen-saurem Kali, aber gleichfalls weniger deutlich.

3) Das Wasser vom Gewitter am 8. April gab sehr leicht wahrnehmbare Mengen von Brom, die Gegenwart des Jods konnte dagegen nur nach Henry und Humbert's Verfahren nachgewiesen werden.

4) Die Produkte des Regens am 9. April waren in 3 Portionen nach einander gesammelt und nach dem Verfahren des Verf., sowie nach dem von Henry und Humbert untersucht worden. In allen wurde Jod und Brom gefunden.

Aus den vorstehenden Versuchen, sowie aus den früheren von Chatin und dem Verf. angestellten, zieht derselbe den schon 1850 ausgesprochenen Schluss, dass sich Jod und Brom beständig und als normaler Bestandtheil in den atmosphärischen Wässern findet.

### 9) Ueber Silicium und Mangan.

Die ungewöhnlichen Eigenschaften des von Brunner dargestellten Mangans (s. dies. Journ. LXXI, 77), in welchem Wöhler bei der Behandlung mit Salzsäure Siliciumoxyd sich ausscheiden sah, veranlassten Letzteren zu mehreren Versuchen über Gewinnung von Silicium-Mangan-Verbindungen (Ann. d. Chem. u. Pharm. CVI, 54). Die Schmelzungen geschahen in hessischen Tiegeln unter einer Decke von Chlorkalium und Chlornatrium bei einer Temperatur, bei welcher Roheisen schmilzt.

Gleiche Theile Fluormangan, Wasserglas, Kryolith und Natrium lieferten einen spröden und harten wohlgeflossenen Regulus von theilweis blättrig krystallinischem Gefüge, welcher 11,7 p. C. Silicium enthielt, von Salzsäure nur langsam angegriffen wurde und dabei Siliciumwasserstoff und Siliciumoxyd gab, von Fluorwasserstoff aber völlig gelöst wurde unter Entwicklung eines übelriechenden Wasserstoffgases.

Geschmolzenes Natriummanganchlorür, Flussspath, Wasserglas und Natrium lieferten ebenfalls einen spröden geflossenen Regulus mit einigen Blasenräumen, die mit stahlfarbenen Prismen ausgekleidet waren. Dieses Produkt enthielt 13 p. C. Silicium und entspricht nahezu  $Mn_5Si$ .

Geschmolzenes Manganchlorür, Flussspath, Fluorkieselskalium und Natrium gaben einen fast silberweissen spröden



Regulus von glänzendem muschligen Bruch und 6,48 p. C. Siliciumgehalt.

Als Natriummanganchlorür, Fluorkieselkalium und Natrium ohne Flussspath erhitzt wurden, trat zwar das die Reduction sonst begleitende Geräusch ein, aber man erhielt keine Spur Metall. Es scheint also das anfänglich reducirte Mangan später das Chlornatrium wieder zersetzt zu haben, während es Fluornatrium nicht zu zerlegen im Stande ist.

Quarzsand und Kryolith (4 Aeq. : 1 Aeq.) mit Manganchlorür und Natrium gaben einen speissgelben blättrigen Regulus mit 11,37 p. C. Silicium.

Während Brunner durch seine späteren Versuche dahin gelangte, das Silicium im Mangan bis auf  $\frac{1}{10}$  p. C. zu vermindern und dabei keine wesentlichen Aenderungen in den Eigenschaften des erhaltenen Produkts zwischen den mit  $\frac{1}{10}$  bis zu 6,4 p. C. Siliciumgehalt bemerken konnte, ist Wöhler der Ansicht, dass schon so geringe Beimengung wie  $\frac{1}{10}$  p. C. wohl die Eigenschaften des Mangans gänzlich zu verändern im Stande sind. Ob aber das durch Kohle aus dem Oxyd reducirte Mangan das reine Metall sei, ist eine andere Frage.

#### 10) Stickstoffwolfram und Stickstoffmolybdän.

Die Methode der Bildung einer Stickstoffmetallverbindung, welche für das Titan mitgetheilt ist (s. dies. Journ. LXXIII, 189), kann nach Wöhler (Ann. d. Chem. u. Pharm. CV, 258) auch Anwendung finden auf Wolfram und Molybdän. Die auf jenem Wege dargestellten Verbindungen dieser Metalle mit Stickstoff oder auch mit Amid sind theils schwarze halbmetallische spiegelglänzende Krusten, theils schwarze Pulver, die an der Luft erhitzt zu der betreffenden Säure verbrennen und mit schmelzendem Kalihydrat grosse Mengen Ammoniak entwickeln.

## VII.

# Wirkung des Phosphorchlorids auf Chlorbenzoyl.

Von

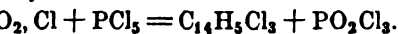
**Schischkoff** und **A. Rosing**.

*Ann. Chem. Phys.* 1858. t. XLVI. (No. 7.) p. 367.)

Wachten die Einwirkung des Phosphorchlorids  
der Säuren in der Absicht, zu prüfen, ob  
Chlorid fähig ist bei längerer Einwirkung und  
Temperatur allen in diesen Säuren enthal-  
tenen Wasserstoff zu ersetzen. Z. B.:



Acetyl.



zoyl.

dass die Körper  $\text{C}_4\text{H}_5\text{Cl}_3, \text{C}_{14}\text{H}_5\text{Cl}_3$  zu ihren  
demselben Verhältniss stehen, wie das  
Ameisensäure:



es das Essigsäure-Chloroform, das Benzoë-  
n etc.

der 3 Aeq. Chlor in diesen Chloroformen  
enthalten, dann würden die Gruppen  $\text{C}_4\text{H}_3, \text{C}_{14}\text{Cl}_3$   
entstehen und man könnte hoffen durch die ge-  
richtige Wahl der entsprechenden Glycerine daraus zu

Wir sind durch vorläufige Versuche überzeugt  
zu sein, dass im Erhitzen von Chloracetyl, Chlorbutyryl,  
Chlorvaleryl, c. mit 1 Aeq. Phosphorchlorid in zuge-  
genem Wasser- oder Oelbade eine Reaction  
eintrifft, bei welcher sich Phosphoroxychlorür bildet, wäh-  
rend Chlorbenzoyl zum speciellen Gegenstand  
der Untersuchung.

Wir haben ein Gemenge von Phosphorchlorid Chlorbenzoyl zu gleichen Äquivalenten in zugeschmolzenen Glasröhren so lange im Oelbade auf  $200^{\circ}$  erhitzt, bis beim Erkalten keine Krystalle von Phosphorchlorid bildeten, wozu mehrere Tage Zeit erforderlich waren. Wenn man alsdann die Röhren öffnet, so entwickelt kein Gas; man bringt den Inhalt in eine Retorte und destillirt, bis die Temperatur auf  $110^{\circ}$  sinkt, um das Phosphorchlorür abzuscheiden. Alsdann schüttelt man den Rückstand wiederholt mit einer sehr concentrirten Kalilösung um den Ueberschuss von Chlorbenzoyl oder Phosphorchlorid zu entfernen, wäscht nun das Produkt mit Wasser, löst es in Alkohol auf, filtrirt und fällt es durch Zugabe von Wasser wieder aus.

Man erhält so eine schwach gelbliche Flüssigkeit, die schwerer als Wasser, von schwachem aber angenehmem Geruch, vollkommen neutral. Sie bleibt in Berührung mit Wasser und mit Kali, selbst mit festem Kali, unverändert. Sie ist löslich in Alkohol und in Aether und wird durch Zugabe von Wasser aus der alkalischen Lösung gefällt. Auch kann sie ohne Zersetzung destillirt werden, sie schwärzt sich bei  $130-140^{\circ}$  und dasselbe tritt ein, wenn man das Produkt destillirt.

Dies hinderte uns, den Körper im Zustande völliger Reinheit zu erhalten. Die nachfolgenden Analysen, die an einem nach obiger Angabe gereinigtem Produkt gemacht wurden, lassen aber dennoch keinen Zweifel über die Reaction und die Existenz eines *Benzoësäure-Chlorop*

	I.	II.
C	41,81	42,01
H	2,50	2,65
Cl	55,05	55,03

Die Formel  $C_{14}H_5Cl_3$  erfordert C = 42,96; H = 2,55; Cl = 54,47.

Verschiedene Analysen zeigten uns, dass sich die Quantität des Kohlenstoffs bei jeder Destillation merklich vermindert.

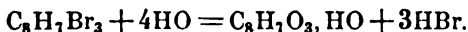
Beim Erhitzen des Körpers mit Wasser in zugeschmolzenen Röhren zersetzt er sich vollständig; nach dem

kalten erstarrt das Ganze zu einer weissen krystallinischen Masse, vom Ansehen der Benzoësäure. Rauchende Salpetersäure greift den Körper stark an, unter Entwicklung von salpetrigen Dämpfen und essigsäures Silberoxyd giebt schon unter den gewöhnlichen Umständen damit Chlor-silber.

Diese Arbeit ist in Dumas Laboratorium ausgeführt worden.

Berthelot giebt (*Compt. rend 1858. t. XLVI. (No. 8.) p. 422*) in Beziehung auf Vorstehendes an, dass er vor einem Jahre eine ganz analoge Verbindung beschrieben hat. Es ist dies das *Buttersäuretribromür*,  $C_8H_7Br_3$ , wie es der Verf. nennen will, das man erhält durch Einwirkung eines grossen Ueberschusses von Phosphorbromid auf Buttersäure. Dieser Körper correspondirt hinsichtlich seiner Zusammensetzung mit der wasserfreien Buttersäure,  $C_8H_7O_3$ , und es spielt in ihm das Brom die Rolle des Sauerstoffs.

Er zersetzt sich durch Behandlung mit Kali und selbst mit Wasser augenblicklich unter Regeneration von Bromwasserstoffsäure und Buttersäure, ohne Entstehung eines andern Produkts:



Nach der Ansicht des Verf. sind diese Verbindungen nicht allein dadurch interessant, dass es möglich ist, den Sauerstoff successive durch Brom ersetzen zu können, wie dies beim Glycerin vom Verf. geschehen ist, sondern eben so durch die Beziehungen der Isomerie, welche diese Körper mit einer grossen Anzahl anderer Substanzen zeigen.

Neben dem Propionsäuretribromür,  $C_6H_5Br_3$ , z. B. (derivirend von der Propionsäure,  $C_6H_6O_4$ , und fähig, dieselbe wieder zu regeneriren) einer Verbindung, deren Existenz und Bildungsweise nach vorstehenden Versuchen vorherzusehen ist, existiren mehrere andere isomere Verbindungen: die eine vom Propylen,  $C_6H_6$ , derivirend ist das bromirte Brompropylen  $C_6H_5Br_3$ . Eine andere (noch nicht dargestellte) derivirend vom Propylbromwasserstoffäther,  $C_6H_7Br$ , ist:

der zweifach bromirte Propylbromwasserstoffäther  $C_6H_5Br_2$   
 und endlich das Tribromhydrin  $C_6H_3Br_3$   
 und das Isotribromhydrin  $C_6H_3Br_3$

Die beiden letzten deriviren vom Glycerin,  $C_3H_8O_3$   
 und können dieses wieder regeneriren.

Alle diese Körper von gleicher Zusammensetzung  
 gleicher Formel unterscheiden sich ausser durch ihre  
 physikalischen Eigenschaften: Dichte, Siedepunkt  
 auch durch die Beziehungen, welche sie gegenüber  
 Körpern zeigen, von welchen sie deriviren, und welche  
 ihnen regenerirt werden können. Ihre Constitution  
 daher nicht durch ihre Formel ausgedrückt, sondern  
 die Gleichungen, welche ihre Bildung und ihre Um-  
 wandlungen versinnlichen.

## VII.

### Ueber die Zusammensetzung des Formenamin, des Acetenamin und mehrerer analoger Basen.

Von

**J. Cloëz.**

(*Compt. rend. 1858. t. XLVI. (No. 7.) p. 344.*)

Beim Studium der durch Wirkung des Ammoniak  
 und anderer flüchtiger Basen auf die gechlorten und  
 bromten Kohlenwasserstoffe entstehenden Alkaloide  
 erhielt ich das Acetyliak oder Acetenamin. Es ist bekannt  
 dass die gechlorte oder gebromte holländische Flüssigkeit  
 eine alkoholische Kalilösung zersetzt wird unter  
 Bildung von Chlorkalium, Wasser und einem gechlorten oder  
 gebromten Kohlenwasserstoff, welcher von dem ange-  
 gebenen Produkte durch die Elemente von Chlor- und  
 Wasserstoff verschieden ist.

Wird das Ammoniak in kleinen Quantitäten angewendet, so verhält es sich gegen diese Körper wie das Kali; ganz anders, wenn es in grossem Ueberschuss einwirkt. Die Produkte sind dann sehr verschieden, denn ausser dem Ammoniaksalze der eliminirten Säure, enthält die Flüssigkeit einen mit den Elementen von Ammoniak verbundenen Kohlenwasserstoff.

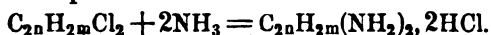
Theoretisch und *a priori* müsste die dabei eintretende Reaction nach folgender Gleichung vor sich gehen:



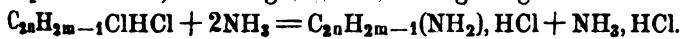
Die Zersetzung ist jedoch nicht so einfach und ich beschäftige mich gegenwärtig damit, die dabei auftretenden Umstände und Produkte zu studiren.

Hofmann hat neuerlich die Formeln und Namen einiger von mir entdeckter Basen geändert. Er stützte sich dabei auf einige Analysen, die vollkommen übereinstimmen mit denen, welche ich zur Bestimmung des Aequivalents der unter dem Namen Formyliak oder Formenamin von mir beschriebenen Base gemacht habe. Ich glaube aber sowohl die Formeln als die Namen dieser Alkaloide, von denen das Formenamin das erste Glied dieser Reihe bildet, beibehalten zu müssen.

Nach Hofmann entsteht bei Einwirkung von Ammoniak auf die gechlorten oder gebromten Kohlenwasserstoffe kein chlorwasserstoffsäures oder bromwasserstoffsäures Ammoniak. Die Reaction geht bloss zwischen den beiden Körpern vor sich, ohne dass sich etwas abscheidet, es findet Symmorphose oder Zusammentreten statt:



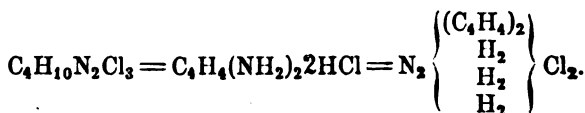
Der Versuch zeigt aber, dass bei der Reaction Chlorwasserstoffsäure austritt und die Elemente von Amid fixirt werden, es finden also gleichzeitig Apomorphose und Symmorphose statt, wie folgende Gleichung zeigt:



Die Reaction wird noch complicirter durch die secundäre Wirkung der entstandenen Base auf einen Theil des nicht angegriffenen gechlorten Kohlenwasserstoffs; man beobachtet immer die Entstehung mehrerer weniger flüchtiger Körper, deren Trennung einige Schwierigkeiten darbietet.

Ausserdem trifft es sich oft, dass durch eine geringe Temperaturerhöhung eine Spaltung der entstandenen Produkte eintritt und neue Körper entstehen, welche mit den ursprünglichen gemischt bleiben. Durch eine Spaltung dieser Art entsteht das Formenamin, neben Acetenamin und mehreren andern Produkten bei Einwirkung des Ammoniaks auf die holländische Flüssigkeit.

Die Beobachtungen Hofmann's beziehen sich hauptsächlich auf die Base, deren im allgemeinen krystallisirbare Salze am leichtesten zu reinigen sind. Er betrachtet das Formenamin als *Aethyldiamin*, die Chlorwasserstoffverbindung dieser Base ist das Bichlorür von Aethyldiammonium und hat die Formel:



Das Chlorwasserstoff-Acetenamin ist nichts anderes als das Bichlorür von Diäthyldiammonium, und das Chlorwasserstoff-Propenamin wird dann das Bichlorür von Triäthyldiammonium.

Ich habe vor 5 Jahren dem Chlorwasserstoff-Formenamin die Formel gegeben:

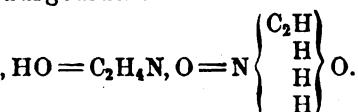


Vergleichen wir die Resultate meiner damaligen Analysen mit denen von Hofmann:

	Analyse.	Mittel d. Anal. v. Hofmann.	Berechn. nach der Formel $\text{C}_2\text{H}_3\text{NHCl}$ .	Berechn. nach der Formel $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}_2\text{Cl}_2$ .
Kohlenstoff	17,56	17,87	18,32	18,04
Wasserstoff	7,39	7,55	6,11	7,52
Stickstoff	20,47	—	21,37	21,06
Chlor	53,62	53,17	54,20	53,38
	<u>99,04</u>		<u>100,00</u>	<u>100,00</u>

so sieht man, dass meine Analyse weniger Wasserstoff ergab als die Formel des als Diammonverbindung betrachteten Salzes erfordert (7,39 statt 7,52), während doch die Analyse gewöhnlich mehr Wasserstoff giebt. Bei den übrigen Elementen stimmt die Differenz zwischen den berechneten und gefundenen Zahlen weder für die eine noch die andere Formel.

längeres Stehen über geschmolzenem Kali  
 reite Formenamin siedet bei 123°, seine  
 g ist in diesem Zustande durch die fol-  
 ausgedrückt:



einen frühern Analysen folgende Zusam-  
 durch die Analyse Hofmann's bestätigt.  
 m Vergleich unsere Resultate zusammen:

Analyse.	Analyse von Hofmann.	Formel C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N, HO.	Formel von Hofmann C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .
20	30,67	31,58	30,76
77	12,97	10,52	12,82
30	36,32	36,84	35,90
03	20,04	21,06	20,52
100	100,00	100,00	100,00

das Salz liegt die gefundene Menge des  
 er der, welche die Rechnung für die Diam-  
 und andererseits erhielt ich eine Kohlen-  
 ne mit meiner Formel mehr übereinstimmt  
 mann's.

ann aber vollständig gelöst werden durch  
 der Dampfdichte der freien Base. Ich  
 Zahlenwerthe:

Luft gefüllten Ballons	30,501 Grm.
umgebenden Luft	13,5°.
Dampf gefüllten Ballons	30,466 Grm.
Oelbades im Augenblick des	185°.
s	763 Mm.
Ballons	273 C. C.
e Luft	0.
liters Dampf	1,845 Grm.
	1,427

einer Formel berechnete Dampfdichte, auf  
 ist 1,315. Hofmann's Formel, gleichfalls  
 ren, würde 2,699 als Dichte ergeben.



Diese Resultate scheinen mir entscheidend zu sein und ich trage kein Bedenken, die Formeln für diese Reihe von Basen, von welchen ich die erste dargestellt habe, beizubehalten.

Die andern flüchtigen Basen, ausser dem Ammoniak, geben bei Einwirkung auf bromirte holländische Flüssigkeit mit dem Formenamin und Acetenamin analoge Resultate, ich habe auf diese Weise eine grosse Anzahl neuer Verbindungen erhalten.

Ich habe gefunden, dass alle durch die Formel



repräsentirten gechlorten oder gebromten Kohlenwasserstoffe fähig sind, bestimmte basische Verbindungen zu geben, wenn man sie in der Wärme mit einer gesättigten alkoholischen Ammoniaklösung behandelt und habe davon namentlich bei den Dibromüren von Propylen, Amylen und Caprylen überzeugt. Ich werde in nächster Zeit die Eigenschaften dieser Produkte beschreiben.

Hierbei machte ich mit dem Propylen folgende interessante Beobachtung. Der bromirte Kohlenwasserstoff, bei Einwirkung von Ammoniak verschiedene Produkte giebt, nachdem man mit dem aus Amylalkohol oder dem von Berthelot bereiteten Propylen den Versuch macht. Diese Thatsache scheint zu beweisen, dass das unter dem Namen Propylen bekannte Gas aus mehreren bestimmten, scheinlich isomeren, aber nicht identischen Gasen besteht.

In Anschluss an meine Versuche habe ich die Einwirkung des Ammoniaks auf das Bromoform und Chloroform untersucht und gefunden, dass hierbei nur ein basisches oder chlorwasserstoffsäures Ammoniak entsteht, wofür folgende Gleichung zeigt:



Die zusammengesetzteren Basen müssen offenbar andere Resultate geben, ich habe aber von ihrer Untersuchung abgesehen, da sich Hofmann damit beschäftigt hat.

IX.

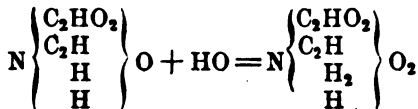
Ueber die rationelle Zusammensetzung einiger organischer Verbindungen.

Von  
Woloott Gibbs.

(Im Auszuge aus Sillim. Amer. Journ. XXV. No. 73. p. 18.)

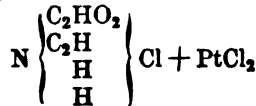
Indem der Verf. ausgeht von dem Typus eines Atoms oder mehrer Atome Wasser, in denen der Wasserstoff theilweis oder gänzlich durch zusammengesetzte Radicale vertreten sei, construirt er die Formeln mehrer Verbindungen mit den bisher meistens adoptirten Vorstellungen, dass manche Radicale, wie Formyl  $C_2H$ , Acetyl  $C_4H_3$ , Formoxyl  $C_3HO_2$ , Acetoxyl  $C_4H_3O_2$ , Ammonium  $NH_4$ , je 1 Atom Wasserstoff ersetzen, andere 2 Atome wie  $C_2O_2, S_2O_4$ , und noch andere 3 Atome Wasserstoff wie N, P u. s. w.

*Glykokoll.* Die empirische Formel  $C_4H_5NO_4$  bezieht sich auf den Typus Ammoniumoxydhydrat



und diese bezieht sich auf 2 Atome Wasser, da das Ammoniumoxydhydrat selbst zu diesem Typus gehört  $\left. \begin{array}{c} NH_4 \\ H \end{array} \right\} O_2$ .

Die Verbindungen des Leimzuckers sind darnach mit Salzsäure  $N(C_2HO_2, C_2H, H, H)Cl + 2\dot{H}$  und Platinchlorid



mit Salpetersäure  $N(C_2HO_2, C_2H, H, H) \left. \begin{array}{c} \\ NO_4 \end{array} \right\} O_2 + 2\dot{H}$

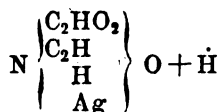
„ Schwefelsäure  $N_2(C_2HO_2, C_2H, H, H)_2 \left. \begin{array}{c} \\ S_2O_4 \end{array} \right\} O_4 + 2\dot{H}$

„ Salpeter  $N(C_2HO_2, C_2H, H, K) \left. \begin{array}{c} \\ NO_4 \end{array} \right\} O_2 + \dot{H}$

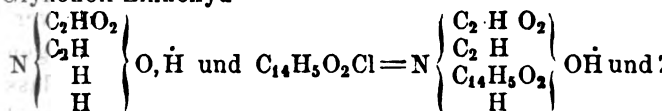
„ Bleioxyd  $N(C_2HO_2, C_2H, H, Pb) \left. \begin{array}{c} \\ H \end{array} \right\} O_2 + \dot{H}$

„ Kupferoxyd  $N(C_2HO_2, C_2H, H, Cu) \left. \begin{array}{c} \\ H \end{array} \right\} O_2 + \dot{H}$

Die Verbindung mit Silberoxyd, welcher Boussingault die Zusammensetzung  $C_4H_4NO_3Ag$  ertheilt, formirt der Verf. so:



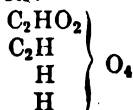
und ähnlich sollen die Verbindungen mit Zinkoxyd u. s. w. beschrieben werden. Aus solcher Formel erkläre ich leicht die Bildung der Hippursäure aus Chlorbenzoyl-Glykokoll-Zinkoxyd



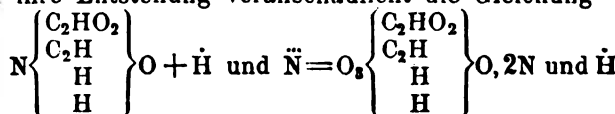
Darnach würde die Hippursäure dem Typus Ammonoxydhydrat zugehören, und die auf ähnliche Art sich bildenden Säuren, wie Cuminur-, Anisur-, Salicylursäure ebenfalls. Ob auch das 4. Atom Wasserstoff im Glykokoll durch Radicale vertretbar sei, müssten weitere Versuche lehren.

Dass in dem Glykokoll die Radicale Formoxyl und Formyl wirklich mit Recht anzunehmen seien, dafür sprechen die Zersetzungsprodukte. Die Gruppe  $C_2HO_2$  liefert beim Schmelzen des Glykokolls mit Kali die Oxal- und die Gruppe  $C_2H$  das Cyankalium.

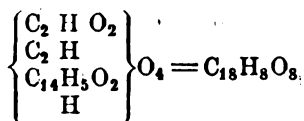
Die Entstehung der Glykolsäure aus dem Leimzucker durch salpetrige Säure lässt sich formal als eine Art Substitution betrachten, insofern (3 Atome Wasser mit Ammoniak verglichen) an die Stelle des 1 Atom Stickstoff 3 Atome Sauerstoff sich setzen ( $H_3N = H_3O_3$ ). Darin würde die rationelle Formel der *Glykolsäure* dem Typus 4 Aeq. Wasser angehören:



und ihre Entstehung veranschaulicht die Gleichung



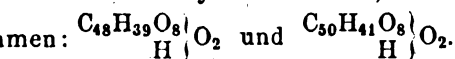
er  $\bar{N}$  auf ein Ammonium-Molekül wirkt, so radical-Atome desselben in die neue Verbindung die Einwirkung auf ein Ammonium-Molekül, so wird ausserdem noch 1 At. Wasser setzt. In den meisten dieser Fälle, wie bei auch, ist nur 1 At. Wasserstoff durch Me- weil dieses Atom dem ursprünglich mit k zu Ammoniumoxyd vereint gewesen angehört. Analog muss die Formel der diese sein



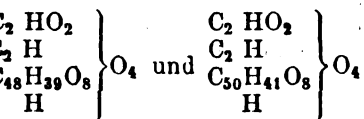
llensäuren:



l-Gruppen mit  $C_{48}$  und  $C_{50}$  liefern bei der Cholal- und Hyocholal-Säure, welche als

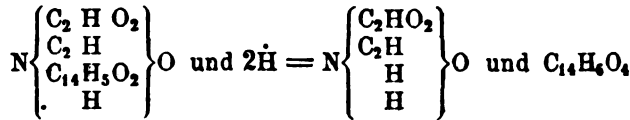


wirkung der salpetrigen Säure auf Chol- und darf man die neuen Säuren

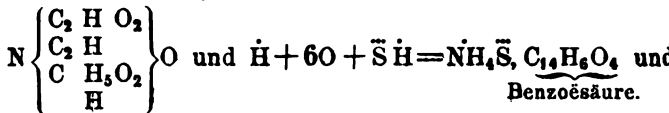
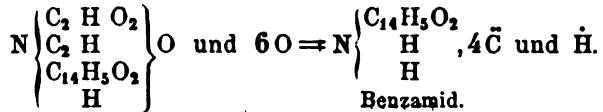


ch kann man wohl vermittelt Glykokoll- der Chloride der Radicale der Cholal- und die Regeneration der Chol- und Hyochol- cht stellen.

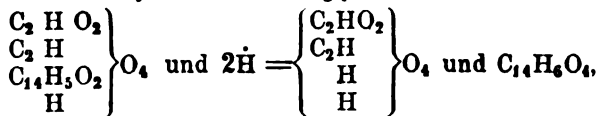
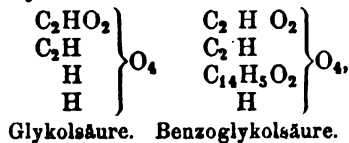
e. Die Entstehung aus Glykokoll-Zinkoxyd yl spricht eben so wie die Zerlegung durch zoësäure und Leimzucker für die oben auf- el der Hippursäure, und erklärt zugleich, asisch sein müsse.



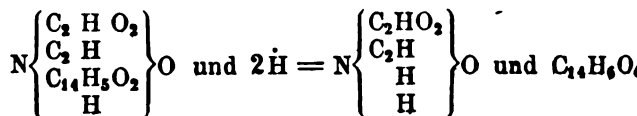
Nicht minder erklären sich die übrigen Zersetzungen der Hippursäure leicht, indem z. B. bei der Wirkung des Bleisuperoxyds und des Mangansuperoxyds mit Schwefelsäure die Radicale Formoxyl und Formyl stört werden, während Benzoyl unzersetzt bleibt. Sauerstoff wirkt in diesen beiden Fällen so:



Die durch  $\bar{N}$  aus Hippursäure entstehende Benzoglykolsäure ist eine Glykolsäure, in welcher 1 At. H durch 1 At. Benzoyl ersetzt ist, daher die leichte Zersetzung derselben in Glykol- und Benzoësäure



welche genau analog ist der Zersetzung der Hippursäure in Leimzucker und Benzoësäure

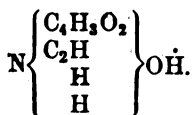


Die Ansichten Gerhardt's, Strecker's und Laurent's über die rationelle Zusammensetzung der oben genannten Körper stimmen nicht gut überein mit der Bildung des dem Leimzucker homologen Alanins und anderer

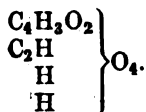
Klasse gehörigen Körper und ihrer Zer-  
se.

stellt daher, ausgehend von dem formalen  
durch N, oder was dasselbe ist, von O<sub>4</sub>,  
allgemeinen Satz auf: für jedes Ammonium-  
säure oder ein Anhydrid von dem Typus  
in welchen die 4 Atome Radicale, welche die  
off vertreten, dieselben sind wie in dem ursprüng-

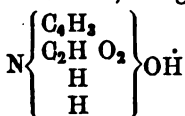
se Verbindung muss zufolge ihrer Ent-  
se rationale Formel erhalten



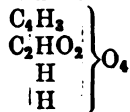
hen die Zersetzungsprodukte des Alanins  
chsäure, welche aus Alanin durch N̄ ent-  
ydirende Einwirkung wird das Radical For-  
d das Acetyl liefert das Aldehyd, der Stick-  
niak. Die Formel der Milchsäure ist darnach



in, welches dem Alanin isomer, in den  
ehr ähnlich ist, mag vielleicht die Formel



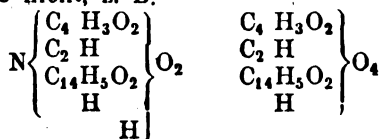
aus ihm zu bildende Säure würde dann aus



e ist der Milchsäure isomer und repräsen-  
te im Fleisch neben Sarkosin auftretende

als ob von den 2 At. Wasserstoff in obigen  
At. durch Metalle ersetzbar sei, denn Gly-  
säure sind einbasig. Andererseits ist die

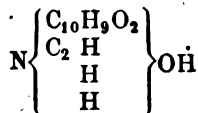
Benzoglykolsäure eine Glykolsäure in welcher 1 A durch 1 At. Benzoyl ersetzt ist, und der primitive T dieser Säure muss ein saures Ammoniumoxydhydrat homolog mit der Hippursäure. Darnach lassen sich Alanin, Sarkosin und dessen Homologen eine grosse M Säuren in zwei Reihen ableiten, deren eine stickstoffhaltig ist, die andere nicht, z. B.



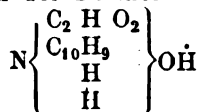
Alanin-Hippursäure. Benzoëmilchsäure.

Der Verf. hält die von ihm dem Glykokoll und A zugetheilten rationellen Formeln am meisten entsprechend unsern jetzigen Kenntnissen dieser Körper. Indessen will er sich nicht leugnen, dass die beiden Radicale  $\text{C}_2\text{H}$  und  $\text{C}_2\text{HO}_2$  im Glykokoll und die  $\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_2$  und  $\text{C}_2\text{H}$  im Alanin zusammen verschmolzen in  $\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_2$  und  $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$  zwei Radicale ausmachen, deren jedes untrennbar zwei A Wasserstoff vertritt.

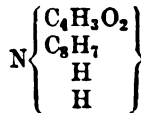
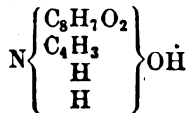
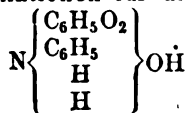
*Leucin.* Zufolge der künstlichen Bereitung des Leucins aus Valeral und des Zerfallens in Kohlensäure und Ammoniakamin bei trockner Destillation ertheilt der Verf. demselben die Formel:



und es hat demgemäss eine dem Alanin analoge Constitution. Uebrigens hält der Verf. für wahrscheinlich, dass auch ein Leucin von der Formel

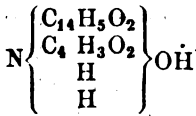


existire und ausserdem bieten sich noch folgende Combinationen für dieselbe Zusammensetzung dar:



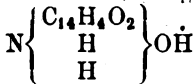
e eine der Milchsäure homologe Säure lie-  
Die einzige bis jetzt dargestellte Säure ist  
e.

e empirische Formel des Tyrosins  $C_{18}H_{11}NO_6$   
die rationelle



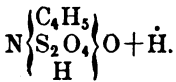
aber es bleiben auch noch andere Möglich-  
Wenn die Zersetzungsprodukte desselben sind  
studirt.

re. Für diese schlägt der Verf. die Formel

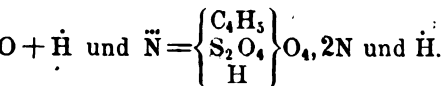


das Radical Salicoxyl  $C_{14}H_4O_2$  zweiatomig  
nimmt überein, dass sie auch eine schwache  
ge Zersetzungsprodukte der trocknen Destil-  
Leucin liefert (nämlich Kohlensäure und  
und dass sie mit  $\ddot{N}$  Salicylsäure giebt.

eser Körper besitzt die Formel



alpetersäure gelöst durch Behandlung mit  
Kali in Stickstoff, Wasser und Isäthion-



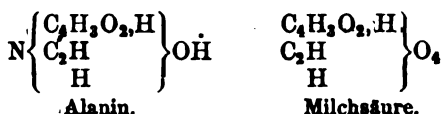
Taurin und Choleinsäure waltet dasselbe  
wie zwischen Glykokoll und Cholsäure.  
frage, ob nach Genuss von Cholalsäure im  
säure finden würde.

Man ertheilt ihr, ausgehend von der Dampf-  
thyloxydverbindung, die Formel einer ein-  
 $C_6H_5O_4 \left\{ \begin{array}{l} \\ H \end{array} \right\} O_2$ , auf 2 Atome Wasser als Typus

nd. Es ist aber schon oben angeführt, dass

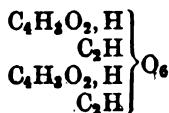


sie zufolge ihrer Entstehung aus dem Alanin auf 4 Wasser zurückgeführt werden müsse. Geschieht die bietet der Anblick der Formel 2 Atome freien Wasserstoffs dar, anscheinend die Bibasicität der Säure anzeigend. Aber es ist eben so darauf hingedeutet, dass eine Ammonium-Typus abgeleitete und auf 4 Aeq. Wasser ziehbare Säure nur 1 Atom ersetzbaren Wasserstoff enthält. Dies muss einen Grund haben und der Verf. gibt ihn in folgender Erklärung: in allen Ammonium-Säuren ist das 4. Atom Wasserstoff anders gebunden, als die übrigen drei, also wird dies auch in den daraus abgeleiteten Säuren der Fall sein. Für den vorliegenden Fall kann man sich vorstellen, dass zufolge seiner Entstehung aus Aldehyd das Alanin das eine Atom H inniger mit dem Acetoxyl gebunden enthält, so dass beide zusammen als ein Aldehyd — 2 Atome Wasserstoff vertretend — dargestellt werden kann. Dann bleibt nur 1 Atom vertretbarer Wasserstoff übrig, eben so ist es alsdann in der Milchsäure



Vielleicht findet dasselbe in Städeler's Acetonitril statt, welche dann so  $\left. \begin{array}{l} \text{C}_4\text{H}_3\text{O}_2, \text{C}_2\text{H}_3 \\ \text{C}_2\text{H} \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{O}_4$  zu formuliren

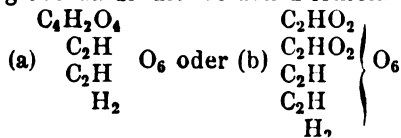
Die wasserfreie Milchsäure dürfte nach dem Verhältnisse den Typus 6 At. Wasser



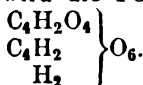
und das Lactid auf 2 At. Wasser =  $\left. \begin{array}{l} \text{C}_4\text{H}_3\text{O}_2 \\ \text{C}_2\text{H} \end{array} \right\} \text{O}_2$  zurückgeführt werden können sein.

Auch das Lactamid scheint zum Typus 2 At. Wasser zu gehören, aber es ist schwer dafür eine rationelle Formel mit Wahrscheinlichkeit aufzustellen.

Formel bezieht der Verf. auf den Typus 6 At. und giebt dafür die beiden Formeln



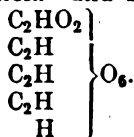
sind die beiden Atome des Radicals Formoxyl, einem Radical Glyoxal,  $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4$ , verschmolzen; man kann aber auch eben so gut noch annehmen, dass die beiden Atome Formyl,  $\text{C}_2\text{H}$ , in eines Diformyl,  $\text{C}_4\text{H}_2$ , übergehen, dann wird die Formel



Debus hat auf den Zusammenhang zwischen Aepfel-, Citronen-, Glyoxyl- und Weinsäure hingewiesen (dies. Journ. LXXI, 305). Der Verf. bezweifelt die Möglichkeit aus Leimzucker zu erhaltende Glykolläure mit Glyoxal nach Debus zu gewinnenden identisch zu sein, dass es mehr als ein Glykokoll gebe, von dem Alanin homologe aus  $\text{C}_2\text{HO}_2, \text{C}_2\text{H}, \text{H}_2, \text{N}, \text{H}$   $\left. \begin{array}{l} \text{N} \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{O}_2$

entstehend entstehen müsse, während ein anderes wohl die Formel  $\left. \begin{array}{l} \text{H}_2 \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{O}_2$  haben könne.

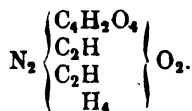
Die unter (a) gegebene Formel der Aepfelsäure erleidet bei Zersetzungen derselben völlig leicht. Nimmt man 2 Aeq. H auf, so wird daraus Essigsäure, nimmt man 4 Aeq. H auf, so wird es zu Oxalsäure oder Kohlenstoff. Letzteres geschieht auch mit  $\text{C}_4\text{H}_2$ . Spaltet sich die Formel in 2 Atome Formoxyl und verliert ein Atom des Radicals, so entstehen die beiden Brenzsäuren  $\text{H}_6\text{O}_8$ , die Malein- und Fumarsäure



Die Formel giebt zwar keine Rechenschaft für die Identität der beiden isomeren Brenzsäuren, aber

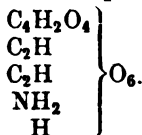
wenn erst genauere Versuche mit ihnen angestellt werden, wird sich ausweisen, ob nicht etwa in der 2 Atome Formyl zu einem Atom Diformyl zusammenzutreten sind.

Das *Asparagin* muss zufolge seiner Beziehung zu Aepfelsäure dem Typus 2 Atome Ammoniumoxyd angehören

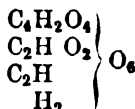


Durch salpetrige Säure zerfällt es in 2 At. Wasser und 1 At. Aepfelsäure.

Die *Asparaginsäure* ist eine Aepfelsäure, in welcher 1 Aeq. Wasserstoff durch 1 Aeq. Amid ersetzt ist

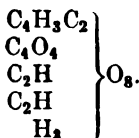


*Weinsäure* hat als zweibasige die rationelle Zusammensetzung



und diese erklärt völlig gut die verschiedenen Zersetzungsprodukte, das Entstehen des Glyoxals, der Essig- und Ameisensäure aus derselben.

*Citronensäure* ist ohne Zweifel dreibasig,  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_6$ . Manche Chemiker beziehen sie auf den Typus 6 At. Wasser, der Verf. aber auf 8 At. und ertheilt ihr die Formel



Daraus sind ihre Zersetzungsprodukte wohl erklärt. Essigsäure und Oxalsäure durch Schmelzen mit Kohlenoxyd durch Schwefelsäure, Ameisen- und Kohlensäure durch Braunstein nebst Schwefelsäure. In der

ensäure entstehenden Pyrogensäuren scheinen Radicale andere zu sein, eben so in den durch m etc. gebildeten Produkten.

---

## X.

### Ueber Bildung des Indigblaus.

Von

Ed. Schunck.

(Philos. Mag. (4.) Vol. XV. No. 99. p. 183.)

(Fortsetzung von Bd. LXXIII, p. 275.)

*Ueber die Wirkung der Alkalien auf Indican.* Wenn eine Indicanlösung mit Natronlauge mehrere Tage in Berührung gelassen wird, so kann aus der gelben Lösung durch Zusatz von Barytwasser kein Indigblau mehr gewonnen werden; sie wird vielmehr Indirubin. Um diesen Indirubin-Stoff darzustellen, wird Indicanlösung mit Barytwasser eine Zeitlang stehen gelassen, dann mit Schwefelwasserstoff, mit kohlensaurem Bleioxyd von der überschüssigen Schwefelsäure und endlich durch Schwefelwasserstoff von dem Bleioxyd befreit, hierauf im Luftstrom getrocknet. Den dunkelgelben syrupartigen Rückstand wäscht man mit Alkohol und die weingeistige Lösung mit Aether. Die weingeistige Lösung des Indiglucin abscheidet man durch freiwillig verdunstete Lösung giebt eine gelbe Masse, die mit Säuren Indirubin liefert, in der auch zugleich Indiretin, und wenn die Indicanlösung dem Barytwasser lange gestanden hatte, nur Indirubin. In diesem Fall war aber die klebrige Masse nicht. Der Verf. nennt sie Indirubin und ertheilt ihr folgende Eigenschaften: bitter, ungeschmack, völlig löslich in Alkohol und Aether, bläht sich beim Erhitzen auf Platinblech stark auf und hinterläßt eine schwarze Kohle. Trocken destillirt bildet sich ein braunes

Liquidum, in welchem sich bald weisse Nadeln zeigen. Die wässrige Lösung giebt mit essigsauerm Bleioxyd einen schwachen, die alkoholische Lösung mit weingem Bleizucker einen reichlicheren schwefelgelben Niederschlag, der sich im Ueberschuss des Fällungsmittels auflöst, durch Ammoniak aber dann wieder abgeschieden wird. Die wässrige Lösung setzt beim Kochen mit Schwefelsäure ein braunes Indirectin mit ein wenig Indifusorin ab. Mit Natronlauge entwickelt die Indicaninlösung beim Kochen Ammoniak.

Das aus alkoholischen Lösungen gefällte und durch Vacuum dann bei 100° C. getrocknete Bleisalz liefert bei Verbrennung mit Kupferoxyd in 100 Th.

	Berechnet.	Nach Abzug des Bleioxyds.	Berechnet.
C <sub>40</sub>	21,27	21,06	51,26
H <sub>23</sub>	2,09	2,01	5,03
N	1,35	1,22	3,25
Pb <sub>6</sub>	58,51	58,83	
O <sub>24</sub>	—	16,88	

Darnach entsteht das Indicanin, indem Indicanin Wasser aufnimmt und Indiglucin verliert:



Das Indiglucin, welches nach obigem Verfahren mit Aether ausgefällt war, wurde in Alkohol gelöst, mit alkoholischer Bleizuckerlösung im Ueberschuss versetzt, die von dem braunen klebrigen Niederschlag abfiltrirt, die Lösung mit Ammoniak vermischt. Hierbei schied sich ein schwefelgelber Niederschlag aus, der mit Schwefelwasserstoff zerlegt wurde. Die hiervon resultirende gelbe Flüssigkeit entfärbte man durch Thierkohle, versetzte mit Bleizucker und Ammoniak und untersuchte den erhaltenen milchweissen Niederschlag, nachdem er aus essigsaurer weingeistigen Lösung durch Ammoniak wieder ausgeschieden und mit Alkohol gewaschen war, bestand in 100 Th. aus

Bleioxyd	69,77
C	12,74
H	1,64
O	15,85

man den Bleioxydgehalt, der in keiner einfachen Verbindung zu den übrigen Bestandtheilen steht, ab, so erhält man für letztere die Formel  $C_{12}H_9O_{11}$  ableiten.

Das Indicanin nicht auch Indigblau, Indirubin oder Indirubin bei der erwähnten Zersetzung liefern, ist nicht zu verwechseln. Die Bildung des Indirectins und Indifuscins ist ebenfalls Indigblau u. s. w. bei der Zerlegung des Indicans zu verwechseln. Indirubin scheint ihren Grund in der vorhergehenden Zersetzung eines Theiles Indican in Indicanin zu haben.

Das Indican längere Zeit in wässriger Lösung erhalten, so zersetzt es sich eben so wie mit Alkalien in Indirubin, Leucin und Indicanin. Hat dabei Luft Zutritt, so bildet sich ein Antheil einer in Alkohol und Aether unlöslichen Substanz. Dieselbe erhält man auch beim Abdestilliren wässriger Indicaninlösung und schneller unter Einwirkung von Bleisuperoxyd. Sie ist indessen verschieden von Indirubin, je nachdem die Verdunstung freiwillig oder durch Erwärmen geschah.

Das Indicanin nennt der Verf. den bei freiwilliger Verdunstung einer wässrigen Indicaninlösung entstehenden Körper. Er reinigt ihn durch wiederholte Lösung in Wasser und Fällung mittelst Alkohol. Er bildet eine braune klebrige Substanz, die über Schwefelsäure trocken wird, wie Indirubin von eckelhaftem Geschmack, auf Platinblech unter Einwirkung von Luft aufblähen verbrennend. Die wässrige Lösung des Bleizucker einen schmutzig gelben, und das Indicanin bei Ammoniakzusatz einen blassgelben Niederschlag. Beim Kochen mit Schwefelsäure setzt sie allmählich braune Flocken von den Eigenschaften des Indirubins ab, und die Lösung enthält Indiglucon.

Das Indicanin mit Wasser ausgewaschene Bleisalz besteht in

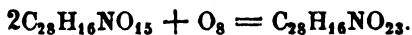
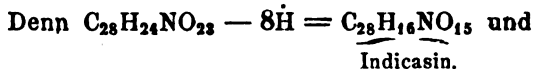
	a.	b.
C	23,41	22,64
H	2,26	2,13
N	1,38	1,01
Pb	49,10	49,97
O	23,85	24,25

Nimmt man die Werthe von b, nach Abzug des oxydes die Formel  $C_{40}H_{23}NO_{32}$  darstellend, als den Ausdruck der Zusammensetzung, so entsteht das Oxindicanin einfach aus Indicanin durch Aufnahme von Sauerstoff; das Indifuscin aber bildet sich aus Oxindicanin unter Ausscheidung von 4 At. Kohlensäure, 3 At. Wasser und 1 At. Indigluclin.

Der braune Rückstand von der Verdampfung des Oxindicanins in der Wärme hat nach Behandlung mit starkem Weingeist die Eigenschaften des Oxindicanins, aber eine andere Zusammensetzung, denn das gelbe Bleisalz entspricht, bei  $100^{\circ}$  C. getrocknet der Formel  $Pb_4C_{28}H_{16}NO_{23}$ . Der Verf. nennt den mit Bleioxyd verbundenen Stoff *dicasin* und erklärt dessen Entstehung so:



Wenn die vom Oxindicasin-Bleioxyd abfiltrirte Flüssigkeit, welche überschüssigen Bleizucker enthält, mit grosser Menge Alkohol vermischt wird, so scheidet sich ein blassgelbes Bleisalz von der Formel  $Pb_6C_{28}H_{16}NO_{23}$  aus, nach Abzug des Bleioxyds  $C_{28}H_{20}NO_{23}$ . Verdichtet man diese Formel und zieht dann 1 Aeq. Oxindicasin ab, so bleibt ein Rest von  $C_{28}H_{24}NO_{23}$ . In diesem erblickt der Verf. denjenigen Körper, welcher sich zu dem Oxindicanin verhält, wie das Indicanin zu Oxindicanin, und wiewohl er daher Indicasin zu nennen wäre, verbunden mit Wasser.



Die organische Substanz des blassgelben Bleisalzes von der Formel  $C_{28}H_{20}NO_{23}$  scheint demnach ein Gemisch gleicher Aequivalente Indicasin und Oxindicasin + Wasser zu sein:



## XI.

## Die Bestandtheile des Gehirns.

(Fortsetzung von Bd. LXXII, 122.)

Coagulum, welches in dem Gehirnauszug durch Lösung entsteht, hat Dr. W. Müller (Ann. d. Pharm. CV, 361) untersucht und darin viel Cholesterin und flüssige Fettsäuren, einen phosphorhaltigen Aether und eine neutrale stickstoffhaltige Substanz

Das gepresste Coagulum wurde zuerst mit heissem Aether und dann mit einer kochenden Mischung von gleichen Theilen Aether und Alkohol extrahirt. Aus dem Filtrat schied sich beim Erkalten eine flockige Masse ab, die sich beim Trocknen röthlich färbte. Kalter Aether entfernte die röthliche Substanz Cholesterin und hinterliess einen gelblich weissen Niederschlag — das Cerebrin.

Die ätherische Lösung lieferte nach Abdunsten einen Krystallbrei, der mit Alkohol und Bleioxyd gekocht wurde. Die meisten fetten Säuren wurden mit Bleioxyd gebunden zurück und der Alkohol Cholesterin ab, welches durch noch einmalige Extraktion rein erhalten wurde; es wies sich als Cholesterin seinen Eigenschaften und seiner Zusammensetzung nach.

Die in Bleioxyd gebundenen fetten Säuren geben an Bleioxyd ein Salz ab, welches als rothgelbe wachsähnliche Masse zerbrach und ein wenig in Alkohol löslich war. Der Alkohol zog aus ihr eine Spur eines weissen Pulvers aus, das bei 70° C. sich bräunte, und Aether lieferte den ganzen Rest mit dunkelrother Farbe. Die ätherische reagirende Lösung schied beim Verdunsten eine beträchtliche Menge eines spröden rothbraunen Stoffs ab, der in Wasser und Alkohol unlöslich war und unverändert mit Aether sich löste und wieder daraus abscheiden konnte. Er brannte auf Platinblech, schmelzend, sich auf-



blähend mit eigenthümlichem Geruch und rother Fla-  
 und hinterliess Blei, Bleioxyd und phosphorsaures Blei.  
 Schwefel und Stickstoff enthielt er nicht. Die An-  
 zeigte, dass der Stoff ein Gemenge von mehren Bleis-  
 war, die wegen Mangels an Material nicht weiter ges-  
 den werden konnten. Jedenfalls konnte es kein gly-  
 phosphorsaures Bleioxyd sein, welches in Aether unlös-  
 ist und auch mit der Oelphosphorsäure Frémy's st-  
 nicht die Löslichkeit der freien Säure in Alkohol. In-  
 durch diese Versuche so wenig wie durch dieje-  
 Goble's und Frémy's mit Bestimmtheit ermittelt  
 welcher Form der Phosphor in den Gehirnfetten au-

Die gelblichen in Aether unlöslichen fettsauren  
 salze waren auch in Wasser nicht löslich. Unter Al-  
 mittelst Schwefelwasserstoff zersetzt, lieferten sie eine  
 Flüssigkeit, die, verdunstet, eine mit perlmutterglänze-  
 weissen Schuppen angefüllte gelbe ölige Masse hinter-  
 Die Schuppen liessen sich aus Alkohol umkrystalli-  
 lösten sich darin wie in Aether leicht, verbrannten auf  
 blech ohne Rückstand, waren aber zur Reindarste-  
 und Analyse nicht ausreichend.

Die aus dem Alkohol sich ausscheidende Sub-  
 (s. oben), welche der Verf. *Cerebrin* nennt, fand Vauq-  
 phosphorhaltig, Couërbe, der sie Cerebrot nennt,  
 phor- und schwefelhaltig, und Frémy, der sie Cere-  
 säure nennt, stickstoff- und phosphorhaltig. Der  
 stimmt mit dem Widerspruch v. Bibra's gegen Fré-  
 Angaben über die saure Natur der Substanz überein.  
 konnte keine Verbindung mit Baryt oder Bleioxyd er-  
 und daher löste auch der Alkohol aus der sowohl  
 Barytwasser als mit Bleizucker behandelten Gehirn-  
 das Cerebrin auf und schied es beim Erkalten wieder  
 Durch wiederholtes Lösen in Weingeist liess sich das  
 brin völlig rein und farblos darstellen und hatte dan-  
 gende Eigenschaften: lockeres, leichtes, geruch- und  
 schmackloses Pulver, löslich in kochendem Weingeist  
 Aether, unlöslich in Wasser, kaltem Weingeist und A-  
 unter dem Mikroskop kleine Kugeln darstellend, verb-  
 schmelzend mit Flamme auf Platinblech ohne Rück-

weder in Kali noch Barytwasser, noch Ammoniak. In Wasser quillt es auf wie Stärke und bildet eine Emulsion, die erkaltend bleibt, selbst wenn Säuren, oder Metallsalze zugesetzt werden. Kalte Säuren wirken alle ohne Wirkung; siedende Salzsäure färbt das Cerebrin röthlich violett, dann braun und verharzt es; Salpetersäure verwandelt es in gelbe Oeltropfen, welche fettähnlich erstarren; kalte englische Schwefelsäure färbt es mit purpurrother Farbe und lässt es bei Zusatz als gelblich zähe Masse wieder fallen. Bei Einwirkung von Salpetersäure zerfällt sich das Cerebrin und kann daher nicht mit Cerebrinsäure identisch sein. Das bei 75° C. erhaltene Cerebrin besteht aus  $C_{34}H_{32}NO_6$ .

				Berechnet.
C	68,35	68,56	—	68,23
H	11,30	11,25	11,06	11,04
N	4,69	4,53	4,29	4,68
O	—	—	—	16,05

ergibt sich hieraus, dass sowohl Frémy als auch Fremy eine Beimengung eines phosphorhaltigen Stoffes zum Cerebrin, welches sie untersuchten, für wesentlich gehalten, wenigstens nicht davon abstrichen konnten.

Das durch Einwirkung kochender Salpetersäure auf Cerebrin erhaltene weisse fettähnliche Masse besteht im Mikroskop aus grösseren und kleineren Fetttropfen, die, wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt, sich nicht auflösen, sondern in kaltem Alkohol und Aether ziemlich unlöslich wird, schwach sauer reagirt und auf Platinblech mit leuchtender Flamme und kratzendem Geräusch verbrennt.

## XII.

## Ueber Bildung der Hippursäure im menschlichen Organismus.

Seit es durch Liebig bekannt ist, dass auch im des gesunden Menschen die Hippursäure sich f drängte sich die Frage auf, ob dieselbe ein const Secret im normalen Harn sei oder nur ein zufällige standtheil. Zur Lösung dieser Frage hat Dr. A. W mann (Zeitschrift für rationelle Medicin von Henle Pfeuffer. 3. B. II. p. 331) experimentelle Beiträge gel deren Resultat nachstehendes ist.

Die Hippursäure ist ein im wahren Sinne nor Excretionsprodukt des menschlichen Stoffwechsels. findet sich in jedem Harn, und wechselt mit der ungle Nahrung des Individuums in ihrer procentigen M Sie ist selbst vorhanden bei rein stickstoffhaltiger Nah wiewohl spärlich, nimmt aber zu bei gemischter Nah Auch im Harn der Pflanzenfresser vermindert sich Hippursäure ganz beträchtlich, wenn diese Thiere a als mit vegetabilischem Futter ernährt werden; Kaninchen, die mit Brod allein gefüttert wurden, sec ten nur Spuren von Hippursäure. Es folgt also d dass Albumin, Kleber und Amylum für die Bildung Hippursäure ohne Bedeutung sind. Durch Versuch sich selbst ermittelte der Verf., dass bei gemischter rung sein Harn durchschnittlich 0,14 p. C. an Hippur enthielt bei einer täglichen Ausscheidung von 2,17 Säure, dass bei Genuss von nur täglich 15 Eiern und Fleisch der Harn am 2. Tage nach Beginn dieser Diä 0,08 p. C. der Säure enthielt bei einer täglichen scheidung von 0,79—0,72 Grm., und dass dieser G sich während der drei Tage der Proteïnkost auf zie gleicher Höhe erhielt. Aehnliches fand statt, als der 7 Tage lang von Brod allein lebte.

Dass aber die Hippursäure im Harn nicht etwa Rückhalt von vorangegangener vegetabilischer Kost Entstehung verdanke, davon überzeugte sich der

Untersuchung des Harns von Typhuskranken, 4 Wochen lang nur von Milch und Bouillon gen. Solcher Harn enthielt im Mittel aus 12 Beob. an 7 Kranken 0,05 p. C. Hippursäure. Diese wie die Beobachtungen des Harns in Pneumotermittens, zeigten, dass die Annahme einer Hippursäureausscheidung in fieberhaften Krankheit begründet sei. Und ein ähnliches Bewenden die Behauptung haben, dass der Harn stark- Pferde hippursäurereicher sei als der von (en\*). Es wäre auch in der That nicht wohl ein- arum bei beschleunigtem Stoffwechsel, wo der lenstoff durch die Lungen ausgeschieden wird, off, welcher dem Harn anheim fällt, leichter in der stickstoffarmen Hippursäure als in Gestalt ffreichen Harnstoffs fortgehen sollte. Auch in a von *Diabetes* zeigte sich eine erhebliche ng des Hippursäuregehalts im Harn.

ultate der zahlreichen Versuche des Verf. über ausscheidung bei gemischter und animalischer n Tabellen (a. a. O. p. 340—343) zusammenge- welche wir verweisen.

ethode, deren sich der Verf. zur quantitativen der Hippursäure bediente, war im Wesentlichen 's, jedoch mit einigen Modificationen. Es wur- 0 C. C. Harn über freiem Feuer vorsichtig und beinahe zur Trockne verdampft, der Rückstand Tropfen concentrirter Salzsäure versetzt und mit dem 6—10fachen Volum reinen Aethers geschüttelt. Die nach dem Verdunsten des unterbleibenden stets gefärbten Krystalle wog ärbung derselben ist nicht thunlich, da Kohle rsäure zurückhält, selbst wenn man dies mit nnten Harn versucht. Die Menge des Farb- aber sehr unbedeutend und beeinträchtigt nach nicht wesentlich das Resultat. Unter 0,05 p. C. e lassen sich auf diese Art nicht mehr mit Ge-

let das Gegentheil statt. S. d. Journ. XXVI, 492. D. Red,

nauigkeit bestimmen. Das Eindampfen des Harns bis zur Trockne hat den Vortheil, dass beim nachherigen Schütteln mit Aether sich keine gallertartige Masse bildet, sondern der Aether klar oben auf schwimmt. Wenn der Aether nicht alkoholfrei, so wird zugleich Harnstoff g

### XIII.

## Ueber die reducirenden Eigenschaften des Harns gesunder Menschen.

Von

Prof. Ernst Brücke.

(Aus d. Sitzungsber. d. k. k. Akad. Bd. XXVIII.)

Man hat bisher allgemein angenommen, der Harn gesunder Menschen enthalte keinen Zucker, weil er mit Hefe versetzt die Alkoholgährung eingeht, noch die Polarisationsebene dreht, noch bei der Trommer'schen Zuckerprobe einen rothen oder gelben Niederschlag von Kupferoxydul oder Oxydulhydrat hervorbringt.

Durch die Gährung oder den Polarisationsapparat kann man bekanntlich nur einigermassen bedeutende Mengen von Zucker nachweisen, sehr kleine dürfte man nur durch die Trommer'sche Probe zu entdecken hoffen. Man schloss also, dass im Harn gesunder Menschen gar kein Zucker sei, stützte sich wesentlich auf das negative Resultat der letzteren.

Man hat aber auch verschiedene andere Methoden vorgeschlagen, um kleine Mengen von Zucker im Harn nachzuweisen. Da sich Traubenzucker mit Kali bräunt, so hat Heller vorgeschlagen, den zu untersuchenden Urin mit Aetzkali zu versetzen und dann zu erwärmen. Wenn sich bräunt, schliesst man auf Zucker. Stellt man diesen Versuch mit dem Urin gesunder Menschen an, so kann man bemerken, dass es kaum einen solchen giebt, bei dem sich nicht *etwas* bräunte.

ch hiervon zu überzeugen, füllt man ein Reagir-  
rin und Aetzkali- oder Aetznatronlösung, mischt  
riessen in ein anderes gleich weites Reagirglas  
die Flüssigkeit dann so ein, dass sich die Hälfte  
en, die andere Hälfte in dem andern Glase be-

erwärmt sofort das eine langsam, etwa bis sich  
Zeichen des beginnenden Siedens einstellen, und  
es dann mit dem andern; man wird stets finden,  
tensiver gefärbt ist. - Um sich zu überzeugen,  
rbenunterschied nicht etwa von der Temperatur  
fühlt man das Glas in Wasser. Die Differenz  
t ab; sie bleibt sich gleich oder nimmt noch  
Differenz ist freilich nicht der Art wie beim  
n, dessen Urin aus blassem Strohgelb in tiefes  
geht, aber sie ist immerhin merklich und oft

öttger hat in neuerer Zeit eine Zuckerprobe  
gen, welche darin besteht, dass man die zu  
nde Flüssigkeit mit Kali versetzt, basisch sal-  
Wismuthoxyd hinzu mischt und kocht. Ist  
in, so oxydirt sich dieser unter dem Einflusse  
nd reducirt dabei das weisse Wismuthsalz zu  
Wismuthpulver.

man diese Probe mit dem Urine ganz gesunder  
anstellt, so wird man wiederum kaum jemals  
en finden, bei dem sich das Wismuthsalz nicht  
weniger dunkel färbte, besonders wenn man  
nen nicht zu kurze Zeit fortsetzt und die Probe  
eine Weile nachher beobachtet, indem sich aus  
rkeit beim Erkalten oft langsam schwarzes Wis-  
osenkt.

üssigkeit selbst erscheint dabei dunkler, fast wie  
, und auf dem grauen Bodensatze lagert sich  
nach eine dünne, sammtschwarze Schicht ab.

könnte glauben, die Schwärzung rühre von  
rbindungen im Urin her, welche den Schwefel  
irten Zustande enthalten.

Man kann sich in jedem einzelnen Falle durch einen leichten Gegenversuch überzeugen, ob dies der Fall ist. Man mische zu dem mit Kali versetzten Urine statt Wismuthsalzes etwas Mennige oder fein gepulvertes Zinnpulver, glätte und koche dann. Man wird finden, dass sich in der Regel, wenn kein Eiweiss zugegen ist, die Flüssigkeit nicht schwärzt und sich keine Flocken von Schwefelblei abscheiden. Die Schwärzung des Wismuthsalzes rührt nicht von Schwefelwismuth, sondern von Wismuthherber. her.

Wenn aber hier eine Reduction stattfindet, warum reducirt dann der Harn gesunder Menschen bei der besten Trommer'schen Zuckerprobe nicht auch Kupferoxyd zu Kupferoxydul? Die Antwort auf diese Frage ist, dass eine solche Reduction in der That stattfindet, nur kein rother Niederschlag entsteht, weil die Fällung des Oxyduls durch einen andern Körper verhindert wird.

Um sich hiervon zu überzeugen, stelle man folgenden Versuch an. Man versetze den Urin eines gesunden Menschen mit Kali und füge dann so viel von einer verdünnten Kupfervitriollösung hinzu, dass die Flüssigkeit deutlich blau oder blaugrün gefärbt ist, nicht mehr; erwärme man. Man wird bemerken, dass die blaue oder blaugrüne Farbe verschwindet und der gelben oder braunen Platz macht. Nun giesse man die Hälfte der Flüssigkeit in eine Abrauchschale und schwinde sie darin herum, dass sie rasch Sauerstoff aus der Luft absorbiren kann und man wird bemerken, dass sie sich mehr und mehr grün färbt. Um die Grösse der Farbenveränderung beurtheilen, giesst man die Flüssigkeit wieder in ein Reagenzglas und vergleicht sie mit der anderen Hälfte; diese ist nach wie vor gelb, wenn man sie längere Zeit an der Luft stehen lässt, so färbt sie sich erst oberflächlich und endlich in der ganzen Masse grün. Die Ursache dieser Erscheinung ist, wie Jeder leicht sehen wird, die, dass eine Oxydullösung sich zu einer Oxydlösung oxydirt, diese letztere ist an sich blau und mit dem durch die Einwirkung des Kali vertieften Urin des Harns Grün.

Harn mit Kali erwärmt wird, so zeigt schon  
 sich Ammoniak entwickelt, und ein mit  
 feuchter Glasstab giebt, in die Oeffnung des  
 eingesenkt, dicken Salmiaknebel. Es liegt  
 nehmen, dass das im Harn fertig gebildete  
 einwirkung von Kali auf andere Substanzen  
 Salmiak das Oxydul in Lösung erhält. Wenn  
 verdünnten Kalilösung wenig Zucker und  
 Menge Ammoniak hinzusetzt und die Flüssig-  
 keit mit Zusatz von einigen Tropfen Kupfervitriol-  
 lösung kann man sie durch Erwärmen entfärben,  
 Kupferoxydul ausscheidet, und lässt man dann die  
 Flüssigkeit mehr schwach gelbliche Flüssigkeit Sauer-  
 so färbt sie sich wieder blau.

Es ist zunächst, dass das negative Resultat der  
 Trommer'schen Probe uns nicht berechtigt, das Nicht-  
 Vorhandensein von Zucker im Urin zu behaupten.

Die Ausscheidung von Oxydul oder Oxy-  
 genanz ausbleibt, können die übrigen Be-  
 weise des Harns doch das Aussehen der Probe be-  
 lehren.

Man auf Harn, der sich bei der Trommer's-  
 chen Probe mehr oder weniger stark trübt, aber weder  
 ein Resultat von Kupferoxydul, noch das schön  
 gelbe Kupferoxydhydrat giebt. Die Trübung ist gleich-  
 mäßig über die ganze Masse verbreitet und diese bietet  
 ein milchgraues, bald ein lehmfarbenedes, bald ein  
 schmutzgraues Ansehen dar. Während von der Ober-  
 fläche weniger von einem grünlichen Lichte  
 durchscheint die Flüssigkeit im durchfallenden  
 Lichte gelb. Da diese Erscheinungen weder  
 mit dem mit Erfolg angestellten Zuckerprobe,  
 noch mit dem normalen Urin sind, so findet man sie mit  
 einem negativen Resultat der Trommer'schen Probe

in allen ihren Abstufungen hervorgebracht,  
 in niederen Proben von normalem Urin kleine  
 Mengen von Kupferoxydhydrat hinzusetzte.



Es stellt sich nun die weitere Frage, ob die reduzierende Substanz des normalen Urins Zucker sei.

Die tiefere Färbung, welche der Urin durch Kali mit Kali annimmt, kann für sich allein wohl nicht als ausreichender Beweis dafür angesehen werden und eben wenig möchte ich mir nach dem Geruch der mit Kali gekochten Flüssigkeit ein Urtheil zutrauen. Andererseits müssen wir zugeben, dass das Vorkommen kleiner Mengen von Zucker im Urin keineswegs unwahrscheinlich ist; wir kennen jetzt zweierlei Quellen, aus denen er möglicherweise herkommen kann. Erstens kann er fertig gebildet aus dem Blute in den Urin übergehen und zweitens kann er vielleicht im Harne selbst durch langsame Zersetzung aus Herrn Edward Schunck's indigobildender Substanz entstehen\*). In der That begegnen wir in der Literatur einer Menge von Angaben, nach denen Zucker im Urin enthalten war nicht nur bei diabetischen, sondern auch bei anderen Individuen nach Resorption einer reichlichen Menge, nach einem epileptischen Anfalle, nach Chloroform- oder Aether-Narkose, während der Schwangerschaft, während des Säugens oder nach Unterdrückung der Harnsecretion etc.; aber eben so oft ist auch diesen An-

---

\*) Man erhält dieselbe an Bleioxyd gebunden nach Schunck's Vorschrift, wenn man den mit basisch-essigsaurer Flüssigkeit rein ausgefällten und filtrirten Harn mit Ammoniak versetzt und den dadurch entstehenden Niederschlag auf dem Filtrum sammelt. Ich setzte diesen Niederschlag mit Salzsäure, welche 220 Gr. im Liter enthielt, so setzte sich auf der vom Chlorblei abgedrückten dunkel gefärbten Flüssigkeit ein Häutchen von Indigo ab, genau wie es Herr Schunck beschreibt; wenn ich aber den Niederschlag mit einer kalten verdünnten Lösung von Oxalsäure zersetzte, erhielt ich eine blassgelbe Flüssigkeit, die gleich frisch unterworfen Zuckerreactionen gab, d. h. sie färbte sich mit Kali dunkel, mit Schwärze das basisch-salpetersaure Wismuthoxyd und reducirte Kupferlösungen in der Wärme eine kleine Menge schön rothe Kupferoxydul. Wurde dagegen der Niederschlag in Wasser aufgeschwemmt und mittelst Schwefelwasserstoffgas zersetzt, so liess sich die Schwefelblei eine ganz farblose Flüssigkeit abfiltriren, die sich durch Concentriren auf dem Wasserbade grau-röthlich, fast violett färbte und in diesem Zustande reichliche Mengen von Kupferoxyd re-

nen worden und die Fragen sind unentschieden meistens weil, wie wir oben gesehen haben, die Mel, welche man auf beiden Seiten in Händen volles Vertrauen verdienten. Besonders erwähn hier den Streit, der in neuerer Zeit zwischen Blot und Leconte vor der Pariser Akademie rde.

October 1856 theilte Herr Blot der Akademie er Urin vieler Schwangeren und aller Säugenden e der Milchsecretion an Zucker enthalte. Er iervon überzeugt, 1. durch die Reductionsprobe *liqueur cupropotassique*, 2. durch die Bräunung 3. durch Gährung, 4. durch den Polarisations- gab sogar an, dass er in einem Falle 8 Grm. 000 Grm. Urin gefunden habe.

n erklärte am 29. Juni 1857 Herr Leconte in uf diese Mittheilung dass es ihm niemals ge- lkoholgährung einzuleiten, und dass die Kupfer- icht von Zucker herrühre, sondern von ver- Substanzen, zumeist von Harnsäure, die im äugenden in besonders reichlicher Menge ent- In der That machte auch bald darauf Herr n bekannt, dass die Fehling'sche Flüssigkeit n mit etwas Harnsäure einen erst gelben dann Niederschlag gebe\*). Dennoch ist die Frage n Leconte keineswegs endgiltig entschieden. dings beachtenswerth, dass es ihm nie gelang rung einzuleiten, aber selbst wenn dies un- re, so würde dadurch nur die Abwesenheit ver- sig grosser Mengen von Zucker erwiesen sein.

Versuche, welche Herr Leconte für die Rich- er Ansicht und gegen Herrn Blot anführt, r ihrer Natur nach nicht beweisend zu sein. arnsäure wirkt zwar auf die Fehling'sche aber sie reducirt das basisch-salpetersaure d nicht und bräunt sich auch nicht mit Kali, och Herr Blot ausdrücklich angegeben hatte,

dass dies letztere mit dem Urin der Schwangeren und Säugenden der Fall sei.

Um die gänzliche Abwesenheit des Zuckers im Urin der Säugenden zu beweisen, fällte Herr Leconte den Urin mit neutralem essigsauren Bleioxyd, die abfiltrirte Flüssigkeit reducirte noch, er versetzte sie desshalb mit Ammoniak und filtrirte wieder, das Filtrat gab bei der Reductionsprobe kein Oxydul und eben so wenig die Zersetzen des Niederschlages mittelst Schwefelwasserstoff erhaltene Flüssigkeit. Es muss hier sogleich erwähnt werden, dass wenig Sicherheit vorhanden war, dass Mengen von Zucker in einer ammoniakreichen Flüssigkeit mittelst der herkömmlichen Reductionsprobe (Herr Leconte bediente sich einer vorher zubereiteten alkalischen Kupferlösung als Probeflüssigkeit) aufzufinden; aber angenommen, es sei weder in der Flüssigkeit noch im Niederschlage Zucker gewesen, so macht sich Herr Leconte selbst den Einwand, dass sich derselbe in der Einwirkung des Ammoniaks zersetzt haben könnte. Er schlägt deshalb noch einen zweiten Weg ein. Er setzt 4 Liter stark sauern Urin einer Säugenden mit Salzsäure und dampft sie bis auf  $\frac{1}{5}$  ihres ursprünglichen Volums ein, versetzt dann mit Alkohol von  $38^{\circ}$ , filtrirt das Präcipitat ab, verjagt den Alkohol und probirt mittelst Kupferlösung. Er erhielt nur „une reduction insignifiante beaucoup plus faible que celle de l'urine.“ Da dieses Verfahren auch von Anderen für ganz sicher gehalten wird, so habe ich es näher geprüft. Ich setzte zu dem Urin eines gesunden Mannes so viel von dem eines diabetischen Mannes bei der Trommer'schen Probe eine ziemlich reichliche Ausscheidung von sehr fein vertheiltem, sich schlecht zersetzenden Oxydulhydrat erfolgte. Dann verfuhr ich nach Herrn Leconte's Vorschrift. Beim Probiren des Rückstandes der alkoholischen Lösung erhielt ich während des Erwärmens kein Oxydul, erst am andern Tage hatte ich aus einer der Proben solches abgesetzt. Nichts desto weniger war dieser Rückstand stark reducirend; er schied basisch salpetersaures Wismuthoxyd vollständig aus und färbte beträchtliche Mengen einer verdünnten Lösung

dem Kupferoxyd; zugleich aber entwickelte sich der Geruch nach Ammoniak, welches die Ausfällung des gebildeten Oxydul verhinderte. Das Vorhandensein desselben wurde durch Reoxydation an der frischen Luft bewiesen. Dieses Verfahren leistet die Auffindung kleinerer Mengen von Zucker, als, was man von ihm erwartet hat.

Versuchte nun ohne Zusatz von diabetischem Harn den Harn eines erwachsenen Mannes, eines Kindes und eines Knaben von 4 Jahren auf demselben und fand, dass der erwähnte Rückstand in allen basisch salpetersaures Wismuthoxyd und kleine Mengen von Kupferlösung entfärbte, jedoch Oxydul in Pulverform ausgeschieden

---

#### XIV.

### Vorkommen von Zucker im Urin gesunder Menschen.

Von

Prof. Ernst Brücke.

(Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wissensch. Bd. XXIX.)

Uebrigens habe ich darauf aufmerksam gemacht, dass in gesunden Menschen sich mit Kali gekochter Urin färbt, und kleine Mengen von Wismuthoxyd und Kupferlösung reducirt. Ich musste es aber zweifelhaft lassen, ob diese Erscheinungen von Zucker herrühren, weil es mir nicht gelungen war, denselben nach einer der Methoden zu seiner Abscheidung aus dem diabetischen Urin darzustellen, auch aus dem gesunden darzustellen. Uebrigens habe ich einen wesentlichen Fortschritt in der Darstellung des Zuckerkalium aus dem Urin gesunder Menschen beobachtet.

Ich erhielt es zuerst aus Urin, den ich bei gewöhnlicher Temperatur in flachen Schalen in der Zugluft schlecht schliessenden Fensters eingedunstet hatte, wurde erkannt:

1. Daran, dass die gelbliche Lösung, welche die lösliche Substanz mit destillirtem Wasser verdünnt, sich mit Kali gekocht tief bernsteingelb färbte und einen Geruch nach Melasse verbreitete.

2. Dass dieselbe Lösung mit Kali oder einer verdünnten Kupfervitriollösung gekocht schön rothes Kupferoxyd abschied.

3. Dass sie mit Kali und basisch salpetersaurem Ammoniumoxyd gekocht das letztere durch Reduction schwach gelblich färbte.

Ich war indessen mit diesem Erfolge nicht zufrieden. Es war durch denselben noch nicht bewiesen, dass im frisch gelassenen Harn Zucker fertig gebildet vorhanden ist.

Nach den Versuchen des Herrn Edward Schunck kommt im Urin in wechselnder Menge ein Körper vor, der unter Einwirkung selbst schwacher Säuren, in Zucker übergeht. Indigoblau (eventuell Indigroth, Anthranilsäure etc.) fällt. Er vergleicht diesen Körper dem in der *Isatis tinctoria* enthaltenen Indican, das so leicht zersetzbar ist, das Schunck einen eigenen Apparat construiren musste, um die Lösung möglichst rasch bei gewöhnlicher Temperatur einzudunsten.

Es war also möglich, dass sich Zucker erst während des freiwilligen Verdunstens gebildet hatte. Mein Experiment war deshalb darauf gerichtet, das Zuckerkali aus dem frisch gelassenen Harn abzuscheiden, und dies mir in der That gelungen. Ich habe nach einander den Harn von neun gesunden männlichen Individuen (acht Erwachsenen und zwei Knaben) in Arbeit genommen. In jedem konnte ich Zucker nachweisen. Derselbe war darin in sehr verschiedener Menge enthalten, aber obgleich ich den Harn einiger Individuen mehrmals untersuchte, habe, so sind meine Versuche doch nicht zahlreich genug.

\*) Dies. Journ. LXXIII, 268.

angeben könnte, unter welchen Umständen mehr, und weniger Zucker gefunden wird, wenn man voraus vermuthen kann, dass die Qualität und der eingenommenen Nahrung hier einen Einfluss wie auf den Zuckergehalt des Blutes aus-

Il desshalb nur noch mein Verfahren beschreiben. Dasselbe weder grossen Zeitaufwand noch besondere Mühsal verlangt, so wird es gewiss bald zu werden, der Zuckerausscheidung des gesunden Organismus weiter nachzuforschen.

versetze ich den Urin mit so viel starkem Alkohol, dass in der Flüssigkeit etwa  $\frac{4}{5}$  absoluten Alkohols enthalten sind. Der Weingeist muss stark sein, damit er nicht zu viel Flüssigkeit bekommt. Ich bediene mich solchen, der 94,3 bis 94,4 Volumprocente eines specifischen Gewichtes von 0,7951 Dichte bei 12° Réaumur enthält und 10 C. C. zu je 54 C. C. Harn. Dabei nehme ich namentlich 200 C. C. Harn in Arbeit, aber auch wo weniger Harn zu Gebote standen, konnte ich noch weiter gehen. Nachdem gemischt ist, warte ich kurze Zeit, bis der entstehende Niederschlag sich zusammenballt, und filtrire dann in ein Becherglas. Zu dem Filtrat gieße ich tropfenweise unter stetem Umrühren nur so viel einer alkoholischen Kalilösung, dass ein Tropfen alkalische Reaction auf ein kunstgerecht bereitetes rothes Lakmuspapier geworfen dasselbe eben deutlich und entschieden roth färbt. Dann bringe ich das Ganze wohlbedeckt in ein Becherglas und lasse es daselbst 24 Stunden stehen. Am andern Tage giesse man die Flüssigkeit vorsichtig ab, und stürze das Becherglas auf Filtrirpapier um, damit es daselbst den Rest rasch aufsaugt.

Wenn das Filtrirpapier nichts mehr aufnimmt, so richte man das Becherglas wieder auf und lässt es stehen, bis der Geruch verschiedener Alkoholgeruch mehr vorhanden ist. Hierbei bemerken, dass der Boden und zum Theil die Wände des Glases mit einem krystallinischen Niederschlag bedeckt sind. Diesen löst man in so viel kaltem Wasser auf, wie man eben nöthig hat, um die

oben erwähnten drei Proben anzustellen. Nach bisherigen Erfahrungen enthält der Beschlag am Zuckerkali, wenn er schön büschelförmig krystallinisch so dass die Wand des Becherglases wie eine leicht gefrorene Fensterscheibe aussieht, während grobkörnige drusige Massen, die sich bisweilen finden, anderen gleichzeitig ausgeschiedenen Substanzen angehören.

Einmal erhielt ich aus meinem Morgenurin eine grobkörnige sich leicht ablösende Kruste, aber sie enthielt nur wenig Zucker; ein anderes Mal erhielt ich aus meinem Nachmittagsurin einen dünnen Beschlag, der der Glaswand genau das Ansehen einer überfrorenen Fensterscheibe und aus lauter festanliegenden, zierlich gebogenen, zweigartigen Krystallbüscheln bestand. Dieser enthielt sehr viel Zucker. Aehnliches habe ich in anderen Urinen beobachtet.

Was endlich die Proben selbst anlangt, so kann man sich hier zunächst der Trommer'schen Probe bedienen, denn einerseits habe ich mittelst der Murexidprobe nicht Harnsäure in dem Beschlage finden können, andererseits ist man hier der Ammoniak bildenden Substanzen größtenteils ledig. Da dies indessen nicht vollständig der Fall ist, so darf man sich mit der Trommer'schen Probe nicht allein begnügen; es ist mir vorgekommen, dass das Oxydul oder Oxydulhydrat erst nach längerem Sieden ausschied, und einmal bildete sich beim Erwärmen ein geringer blassblaugrüner Niederschlag, der beim Kochen nicht mehr verändert wurde, während die darauf angestellte Kaliprobe durch die schön bernsteingelbe Farbe, welche die Flüssigkeit annahm, zeigte, dass auch dieser Urin nicht frei von Zucker gewesen war. In bereiteter Probeflüssigkeiten bediene ich mich nicht, sondern sie eine für unseren Zweck überflüssige Complication und allerlei Zufälligkeiten ausgesetzt sind. Ich verdünnte nachdem ich mit Kalilösung versetzt habe, eine sehr dünne Kupfervitriollösung tropfenweise so lange, als sich die gebildete Trübung noch durch Umschütteln wieder auflöst, und erwärme dann.

sicht auf die Wismuthprobe rathe ich namentlich lange zu kochen. Es entwickelt sich beim viel Gas bei einer Temperatur, die weit unterpunkte liegt und bei der die Reduction des Salzes nicht, oder doch nicht sofort, von Statten durch darf man sich nicht täuschen lassen. Ich von Zeit zu Zeit das Reagirglas von der Flamme, sich dann beim Wiederannähern die ersten Stossens bemerklich machen, so sagt mir dies, Flüssigkeit grösstentheils von ihrem Gasgehalt somit lange genug auf dem Siedpunkt erwärmt ist.

Endlich die Kaliprobe anlangt, so ist sie in Rücksicht die Färbung keinerlei Zufälligkeiten ausgesetzt wo man es mit einer wenig gefärbten Flüssigkeit hat, immer sehr empfindlich; dagegen wird sie meistens durch Nebengerüche verdeckt oder wegen zu geringen Zuckergehaltes nicht gehörig geklungen. In solchen Fällen habe ich manchmal selber bei Beschreibung der Kaliprobe\*) empfohlen Salpetersäure nützlich gefunden; der Zucker wird zwar dadurch verändert, aber er ist auch seiner Art charakteristisch und intensiver.

Der Herr möge entschuldigen, dass ich ein an sich so einfaches Verfahren so weitschweifig beschrieben habe; die Nothwendigkeit war hier nothwendig. Da der Zucker im Urin bisher so vielfältig vergeblich gesucht war, schien es manchen befremden zu hören, dass er nun ohne vorhergehende Concentration aus dem Urin abgeschieden worden ist, und zwar in einer Weise, deren Darstellung man seit vielen Jahren in den Büchern zur Isolirung des Zuckers und als Hülfsprobe der Harnzuckerprobe empfiehlt. Ich hatte desshalb die Beschreibung meines Verfahrens so einzurichten,



dass Jeder mit Sicherheit darnach arbeiten kann, in ich sonst fürchten musste, durch meine Publication And vergebliche Arbeit zu machen und zu unnützen Discu nen Veranlassung zu geben.

## XV.

### Ueber die das Kupferoxyd reducirenden Bestandtheile des Harns.

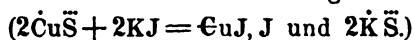
Die Eigenschaft der Harnsäure, in alkalischer Lösung durch Kupferoxydsalze theilweis unter Bildung von saurem Kupferoxydul zersetzt zu werden, welche Bo Leconte und Berlin (s. dies. Journ. LXXI, 184) entdeckten, haben L. v. Babo und G. Meissner (Herrn Pfeuffer, Zeitschr. für ration. Med. 3. R. II, 321) weitern Prüfung unterworfen, um auf sie eine maassstabsmäßige Bestimmungsmethode der Harnsäure zu gründen.

Wenn eine wässrige Lösung von harnsaurem Kalium 1 p. C. Harnsäure und darüber enthält, mit Fehling's Kupferlösung kalt gemischt wird, so entsteht meistens ein Niederschlag, stets aber beim Erwärmen ein weisser feinpulveriger Niederschlag von harnsaurem Kupferoxydul und die Flüssigkeit entfärbt sich, falls kein Ueberschuss des Kupfersalzes vorhanden ist. Kocht man die Flüssigkeit mit Wasser, so findet keine Ausscheidung von Kupferoxydul statt, wenn nicht Kupfersalz überschüssig vorhanden ist; in diesem letztern Falle aber scheidet sich Kupferoxydul aus und ein Theil des harnsauren Oxyduls verschwindet. Das abgeschiedene Kupferoxydul ist flüchtig und missfarbig wegen des beigemengten harnsauren Salzes.

Erwärmt man die Lösung, welche nur 1—5 pro Cent Harnsäure enthält, mit Fehling's Lösung, so scheidet sich gar kein harnsaures Kupferoxydul ab, sondern nur Kupferoxydul und alle Harnsäure wird zersetzt. Es ist dabei wichtig, dass erst die Kupferlösung bis zum Kochen

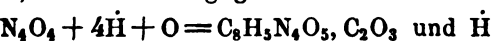
, ehe die Harnsäurelösung eingetragen wird, wenn letztere mehr als  $1\frac{1}{2}$  pro Mille Säure

Menge des zur Reduction einer bestimmten Harnsäure erforderlichen Kupferoxyds zu ermitteln es nicht aus, die Entfärbung der Flüssigkeit zu beobachten, was sehr schwierig ist, und noch weniger gestattet, sie durch die Menge des abgemessenen Kupferoxydul zu bestimmen, weil gewisse im Harn vorhandene Substanzen (s. unten) etwas vom Oxydul zurückhalten. Aber die Verf. sind indirect zu gesunden Resultaten gelangt, indem sie den Ueberschuss der zugesetzten Kupfersalzlösung mit Jodkalium und Kupferoxydul rückwärts titrirten. Man verfährt dabei so: Ein bestimmtes Volumen der kochenden Kupferlösung wird abgemessene Volumina der Harnsäure eingetragen, bis ein Ueberschuss in mässigem Ueberschuss bleibt. Nach Abkühlen auf  $50^{\circ}$  C. setzt man auf 1 C. C. der Fehling'schen Lösung 1 C. C. 10 procent. Jodkaliumlösung, darauf 1 C. C. nicht zu grossem Ueberschuss hinzu und schliesslich geschiedene Jod mittelst einer auf die Kupferlösung bestimmten Zinnchlorürlösung aus.



Die Versuche zeigten, dass auf 1 Aeq. Harnsäure Kupferoxyd gebildet wurde, 1 Gewichtstheil Cu entsprach 1 Gewichtstheil Harnsäure.

Die bei der Oxydation der Harnsäure durch Kupferoxyd entstehenden Produkte waren Allantoïn, Oxalsäure und Kohlendioxid, die Zersetzung geschah also zunächst so:



Allantoïn.

Das Filtrat des Allantoïns wurde weiter zerlegt in Harnsäure und Oxalsäure. Es wurde die kochende alkalische Harnsäure (1 p. C. Harnsäure 10 p. C. KH) mit Kupfervitriollösung versetzt, bis der Niederschlag sich nicht mehr fied; das Filtrat gab nach Entfernung des Kupferschwefelwasserstoff und Absättigung mit

Schwefelsäure beim Verdampfen zuerst Krystalle von  
dann von Allantoïn und endlich einen in Nadeln ans  
senden nicht näher untersuchten Körper, während  
Mutterlauge Harnstoff und Oxalsäure durch die beka  
Reactionen nachweisbar waren.

Da nun 1 Aeq. Harnsäure 2 Aeq. Kupferoxyd ve  
so muss, wenn 1 Aeq.  $\text{Cu}$  dabei sich bildet, als  
die Hälfte der Harnsäure oxydirt werden und zur vo  
digen Oxydation von 2 Aeq.  $\text{Ur}$  sind 4 Aeq.  $\text{Cu}$   
derlich.

Als die Verf. ihre quantitativen Versuche ausfü  
beobachteten sie, dass die Harnsäurelösung schon b  
wöhnlicher Temperatur innerhalb 24 Stunden und  
Kochen sogleich sich derartig zersetzte, dass die K  
lösung immer weniger Harnsäure anzeigte, je läng  
Harnsäurelösung gestanden hatte. Dieser Umstar  
wohl zu beachten. Sie beobachteten ferner, dass g  
im Harn anwesende Substanzen, nämlich Kreatin und  
tinin Kupferoxydul in Lösung erhalten und zwar  
alles Oxydul gelöst, wenn eben so viel Kreatin als  
säure da ist. Auch das aus der Harnsäure entste  
Produkt wirkt lösend ein, mag es Allantoïn oder vie  
beim Stehen in der Kälte Uroxansäure sein. Wenn  
bei Ueberschuss von Fehling'scher Lösung im  
keine Ausscheidung von  $\text{Cu}$  eintritt, so folgt daraus  
nicht die Abwesenheit der Harnsäure; man kann vie  
die geschehene partielle Reduction durch Ferridcyan  
nachweisen. Wenn daher sehr geringe Mengen Har  
und viel Kreatin oder Kreatinin vorhanden sind, so  
die Kupferlösung keine Ausscheidung von Oxydul; da  
geschieht auch wenn statt Harnsäure sehr kleine M  
Zucker erkannt werden sollen. Befinden sich der  
Harnsäure und Zucker neben einander in Lösun  
können beide nicht durch die Kupferlösung bes  
werden.

Die Verf. finden ihr oben angegebenes Verfahre  
quantitativen Ermittlung der Harnsäure hinreichend l

a sie mit einem und demselben Harn überein-  
 Resultate erhielten und sie sich überzeugt  
 es weder Harnfarbstoff, noch Kreatin, noch Krea-  
 Hippursäure reducirend wirken; nur die im  
 senden flüchtigen Säuren wirken so, aber sie  
 verschwindend kleiner Menga da.  
 n aber Brücke dargethan hat, dass jeder nor-  
 kleine aber nachweisbare Mengen Zucker ent-  
 vorhergehende Abhandl.), so dürfte die vorge-  
 Harnsäureprobe an ihrer Zuverlässigkeit ein-  
 s sich ergeben haben wird, dass die Quantität  
 nden Zuckers eben so verschwindend klein ist  
 flüchtigen Säuren. Anm. d. Red.]

## XVI. Notizen.

*weiss sehr geringer Mengen löslicher Jodmetalle.*

en nach Dr. C. W. Hempel (Ann. d. Chem. u.  
 260) folgende Verfahren:

a untersuchende Flüssigkeit wird in einer fein  
 en Röhre von weissem Glas mit wenig Eisen-  
 l so viel Schwefelsäure versetzt, dass sie farb-  
 eraus mit sehr wenig (auf 5 C. C. Flüssigkeit  
 pfen) eines dünnen Stärkekleisters. Man ver-  
 e Röhre und lässt das Amylum absetzen; dieses  
 ann bei Anwendung eines weissen Hintergrundes  
 l Grm. Jod (als KJ) in 4 C. C. Wasser braun lila.  
 03 " " " 5 " " orange.  
 02 " " " 5 " " schwach  
 orange.  
 003 " " " 0,5 " " deutlich  
 rosenroth.  
 001 " " " 0,5 " " schwach  
 rosenroth.  
 01 " " " 2 " " stark ro-  
 senroth.

unterste Schicht Amylum war kaum gefärbt.

Die Erkennung des Jods mittelst Chloroform ist sehr leicht. Man vermischt die mit Eisenchlorid Schwefelsäure versetzte Flüssigkeit mit Chloroform, schüttelt um und lässt dann das Chloroform in eine feine allgemeine Glasröhre fließen, die mittelst eines durchbohrten Korks auf die Flasche gesetzt wird. Es wurden folgende Färbungen des Chloroforms beobachtet

stark violett bei Anwesenheit von 0,0001 Grm. Jod  
200 C. C. Wasser

stark rosenroth bei Anwesenheit von 0,00001 Grm. Jod  
20 C. C. Wasser

stark lilarosenroth bei Anwesenheit von 0,000002 Grm. Jod  
in 3 C. C. Wasser

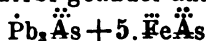
stark lilaviolett bei Anwesenheit von 0,000001 Grm. Jod  
in 3 C. C. Wasser

deutlich rosenroth bei Anwesenheit von 0,00002 Grm. Jod  
in 400 C. C. Wasser

Auch in sehr starker Verdünnung wirkt das Eisenchlorid noch zersetzend auf Jodkalium, denn 0,000001 Grm. Jod in 5 C. C. Wasser wurden noch durch 0,05 C. C. sehr stark verdünnten angesäuerten Eisenchloridlösung nachgewiesen. [Dieses steht in Widerspruch mit M. Berzelius' Angabe (s. dies. Journ. LXXIII, 186), es sei denn, dass die Ansäuerung der Eisenchloridlösung einen Unterschied in der Wirkung ausmacht. D. Red.]

## 2) Analyse des Carminspathes.

Dieses schon früher (Pogg. Ann. LXXX, 391) von Sandberger beschriebene Mineral, welches nach seinen Versuchen (Pogg. Ann. CIII, 345) keinen Wasserstoff an Wasser und Eisenoxydul und ein spec. Gew. = 100 zeigte, ist durch R. Müller genauer analysirt und besteht aus



in 100 Th.:

		Berechnet.
Bleioxyd	24,55 mit 1,7 O	23,5
Eisenoxyd	30,29 „ 9,0 O	28,1
Arsensäure	48,11 „ 17,1 O	48,5
	<u>103,95</u>	

der zur Analyse dieses seltenen Minerals die-  
 anz war nur gering und den procentigen  
 erklärt der Experimentator hauptsächlich aus  
 g der Filteraschen.

ral enthielt geringe Spuren von Phosphor-  
 analyse geschah durch Auflösen in Salzsäure,  
 e Lösung mit schwefliger Säure, hierauf mit  
 rstoff und Fällen des Filtrats mit Schwefel-  
 Das Eisen wurde wie gewöhnlich bestimmt,  
 rsen vom Schwefelblei mittelst Ammoniak  
 nd nachdem es aus der Lösung mittelst  
 wieder ausgefällt war, als solches gewogen.  
 t einem bekannten Fehler behaftete Methode  
 eberschuss im Arsengehalt ausgab, ist be-  
 , da doch hierbei von einer Mitwägung der  
 cht die Rede sein kann.

---

### 3) Zur Geschichte des Inosits.

frühern Mittheilungen (s. dies. Journ. LXX,  
 ohl noch Folgendes (Ann. d. Chem. u. Pharm.

ngen, die bedeutende Mengen von Inosit ent-  
 den sich zolllange und mehre Linien dicke  
 der Form des Gypses aus. Dieselben lösen  
 Wasser von  $+19^{\circ}$  C. und haben ein spec.  
 4 bei  $+5^{\circ}$  C.; sie enthalten 16—17 p. C.  
 4 Atome. Wird eine Lösung bei  $100^{\circ}$  abge-  
 nter  $0^{\circ}$  abgekühlt, so scheidet sich der Ino-  
 aus.

tionskraft besitzt der Inosit nicht.

ng im concentrirtesten Zustande ist nicht  
 l der Zersetzung nicht unterworfen, wenn  
 ist. Smd aber Membrane darin, so bilden  
 non Scherer beobachtet hat, Butter- und

kalium und Chlornatrium konnte keine Ver-  
 ten werden.

Der von Cloëtta (s. dies. Journ. LXX, 112) beobachtete grüne Niederschlag in alkoholischer Kupferoxydlösung konnte vom Verf. auch diesmal nicht bestätigt werden, dagegen der gallertartige mit Bleiessig, welcher sich nicht auflöst, hält bei Abschluss der Luft.

Verdünnte Salpetersäure zersetzt den Inosit, wenn seine Lösung im Wasserbad eingedampft und einigermassen concentrirt geworden ist, zu Oxalsäure und einer unauflösliehen, tallisirbaren Substanz, die nach einiger Zeit als purpurrothe Masse aus der mit kohlensaurem Kalk neutralisirten und eingedampften Flüssigkeit sich ausschied.

Der *Nitroinosit* gab bei der Analyse folgende Zusammensetzung

		Berechnet.
C	16,08	16,00
H	1,41	1,33
N	18,58	18,66

Formel:  $C_{12}H_6(NO_6)_6O_{12}$ .

Er krystallisirt aus Alkohol in schönen Rhomboëdern, ist in Wasser unlöslich und feucht und trocken sehr beständig. Er eignet sich sehr gut als Zündmasse.

Versuche des Verf., aus concentrirter Milchzuckerlösung bei 200° C., aus Traubenzucker oder Mannit Inosit darzustellen, hatten keinen Erfolg.

#### 4) *Umwandlung der aus Fleisch gewonnenen in die gewöhnliche Milchsäure.*

Die Verschiedenheit, welche die beiden Milchsäuren in ihren Salzen darbieten, können nicht wohl von fremden Beimengungen veranlasst sein und man hat daher lieber als zwei verschiedene isomere, oder wie Strecker annimmt, polymere Säuren zu betrachten. Die freien Säuren indess bieten grosse Aehnlichkeit in ihrem Verhalten gegen Lösungsmittel und sonstigen physikalischen Eigenschaften dar, und Strecker hat versucht, sie in einander umzuwandeln (Ann. d. Chem. u. Pharm. CV, 313). Dies ist

fern gelungen, als er die Fleischmilchsäure in  
ne überführen konnte, aber nicht umgekehrt.

aus dem fleischmilchsauren Zinkoxyd,  $ZnC_6H_5O_5$   
mittelst Schwefelwasserstoff abgeschiedene Säure  
Wasserbade zum Syrup verdampft und längere  
30—140° C. erhalten. Der erstarrte Rückstand  
sch wie wasserfreie Milchsäure und gab nach  
Kochen mit Zinkoxyd und Wasser farblose harte  
die schwer in kaltem Wasser und nicht in Al-  
ch waren, sich also von dem ursprünglich ange-  
eischmilchsauren Zinkoxyd unterschieden.

crystalle verloren bei 100° 18,1 p. C. Wasser und  
in 53 Th. Wasser von +15° C., sie verhielten  
anz wie das Zinksalz der gewöhnlichen Milch-

umwandlung geschah also durch Vermittelung  
trids und man muss, da einbasige Säuren nicht  
durch blosses Erhitzen zu werden pflegen, an-  
lass in der Wärme die Fleischmilchsäure ihr  
ppelt und hierauf sogleich in das Anhydrid der  
en Milchsäure übergeht.

#### Untersuchung der Tabake auf ihren Gehalt an Nicotin.

sehr einfachen Extractionsapparat für die Aus-  
s Nicotins mittelst Aether empfiehlt Dr. J. Schiel  
nem. u. Pharm. CV, 257).

Der in *A* befindliche  
zerschnittene Tabak wird  
mit ammoniakhaltigem  
Aether digerirt, während *A*  
in kaltem Wasser steht.  
Nach einiger Zeit setzt man  
*A* in warmes und *B* in kal-  
tes Wasser, dann treibt der  
Aetherdampf die Lösung  
aus *A* durch das mit einem  
appchen verbundene Rohr *a* nach *B*. Wird nun





*B* in warmes und *A* in kaltes Wasser gestellt, so der Aether zurück und die Operation beginnt von *N*. Das allmählich nach *B* übergegangene und hier v. bende Nicotin kann durch Titriren bestimmt werden ist rathsam; bevor die beiden Flaschen durch die schliessenden Korke verbunden werden, aus *B* die L. viel als möglich durch Aetherdampf auszutreiben.

#### 6) Darstellung des Acetamids aus essigsaurem Ammoniak

Diese bisher nicht beobachtete Darstellung des Amids geht nach Dr. Kündig (Ann. d. Chem. u. Pharm. CV, 277) leicht von Statten, wenn das essigsaure Ammoniak der Destillation unterworfen wird. Bei 160° nachdem anfangs viel Ammoniak entwichen, das Thermometer längere Zeit constant und es geht eine saure krystallisirbare Flüssigkeit über — wahrscheinlich saure essigsaure Ammoniak. Ueber 160° destillirt Acetamid mit über und erstarrt theilweis schon im Kühlrohr bei 190° geht fast reines Acetamid über. Das Thermometer stieg nie über 218°, während Buckton und Hofmann den über 260° übergehenden Antheil als reines Acetamid beschrieben.

Der Siedepunkt, corrigirt, ist 222°, übereinstimmend mit Dumas, Malaguti und Leblanc, nicht wie die Lehrbücher fälschlich angeben 121°.

Die Ausbeute nach obiger Methode ist eben so gross als wenn eine Lösung krystallisirter Essigsäure in einem Alkohol mit Ammoniakgas gesättigt und länger bei 100° erhalten wird. Dagegen erhält man die reiche Ausbeute, wenn man trocknes Ammoniakgas einige Minuten durch Eisessig leitet und anfänglich das Gefäss kühlt, dann bis zu beginnendem Sieden erhitzt, wo ein aufsteigendes Kühlrohr daran befestigt ist, und schließlich destillirt. Auf diese Art wird  $\frac{1}{4}$  des Eisessigs in Acetamid verwandelt.

## XVII.

e über die chemische Einwirkung  
 sser, Kohlensäure, Ammonsalzen etc.  
 einige Gesteine und Erdarten.

Von

Dr. Theodor Dietrich,

szug aus der Inaugural-Dissertation des Verf.)

weck vorliegender Arbeit war der, durch Ver-  
 n Beitrag zur Kenntniss darüber zu liefern:  
 nd welche von den unorganischen Bestandthei-  
 de und einiger Gesteine durch die Einwirkung  
 ten Agentien löslich werden.“ Bevor ich meine  
 vorlege, stelle ich die Resultate, welche Che-  
 darauf bezüglichen Arbeiten erhalten und der  
 keit übergeben haben, zusammen.

das Lösungsvermögen des kohlenensäurehaltigen  
 t Struve sehr schätzenswerthe und umfassende  
 angestellt. Er theilt in seinem Buche: „Ueber  
 dung der natürlichen Heilquellen,“ 2. Heft, S. 24,  
 als er mit Kohlensäure gesättigtes Wasser unter  
 em Drucke auf Pulver von Basalt, Klingstein,  
 anit, Thonschiefer und Porphyr einwirken liess,  
 tsächlich kohlen-saures Natron und kohlen-sauren  
 i aber auch kleine Mengen von Kieselerde, Koch-  
 felsaurem Natron und Kali, kohlen-saurer Talk-  
 aus Gneiss, Granit und Thonschiefer auch kleine  
 lorkalium auszog. Bei Behandlung von Pulver des  
 kkommenden Klingsteins mit kohlen-säurehaltigem,  
 osphären Druck gesättigtem Wasser (S. 47 eben-  
 t er eine Auflösung, die in 16 Unzen enthielt:

hlenssaures Natron	21,974	Grane.
chsalz	1,963	„
hwefelsaures Kali	1,670	„
hwefelsaures Natron	4,859	„
hlensaure Kalkerde	4,480	„
hlensaure Talkerde	1,126	„
eselerde	0,512	„
		9

prakt. Chemie. LXXIV. 3.

Ausserdem fanden sich Spuren von Strontia Phosphorsäure und Mangan darin. Bei der Untersuchung über die Bildung des Bitterwassers von Saidu Schüt Püllna fand er (S. 35), dass sich dasselbe aus dem Mergel, welcher aus verwittertem Basalt, Kalk, Kohlensäurem Kalk und Gyps besteht, und reinem Wasser erzeugte, indem sich die im Basalt und Klingstein enthaltenen alkalischen Salze mit Gyps unter Mitwirkung des Wasser in schwefelsaure Alkalien umsetzen. Bei einem andern Versuche erhielt Struve durch Digestion eines Pflanzgeschlammten Klingsteins mit Gyps unter Mitwirkung des Wasser in der Wärme nahe 1 Unze schwefelsauren Natriums. Derselbe sagt ferner (S. 55), dass bei der Zersetzung des Mergels eine Entwicklung von Kohlensäure dadurch Stande kommt, dass durch Einwirkung von kohlensäurehaltigem Kalk auf Thonerdesilicat ein Kalkthonerdesilicat gebildet wird. Ferner haben W. B. und R. E. R. Versuche über die Zersetzung und Auflösung von Mineralien durch reines kohlensäurehaltiges Wasser dargestellt (*Americ. Journ. of Sciences a. Arts, May 1848*). Sie brachten 5—10 Grains des gepulverten Minerals auf ein reines und süßtes mit destillirtem Wasser aus, trocknete ablaufende Flüssigkeit auf einem Platinbleche ein und untersuchten den Rückstand. Zugleich wurden aber 40 Grains derselben Mineralien mit 10 Cubikzoll destillirten Wasser oder bei 60° (F?) mit Kohlensäure gesättigtem Wasser in Flaschen von Zeit zu Zeit umgeschüttelt. Es wurde eine grosse Anzahl von Mineralien und Gebirgsarten angewendet. Bei der ersteren Behandlung wurden die Mineralien durch reines Wasser angegriffen. Bei der zweiten Mischung erreichte eine Behandlung mit kohlensaurem Wasser während 48 Stunden und mit destillirtem Wasser während einer Woche oft schon hin, um so viel Material in Lösung zu gewinnen als zur Anstellung einer quantitativen Analyse des Minerals nöthig war. Hornblende, Actinolith, Epidot, Chlorit, Anorthit, Pentin und Feldspath, sowie mehrere andere Minerale gaben 0,4 bis 0,1 ihrer angewendeten Masse in Auflösung ab, bestehend in Kalk, Magnesia, Eisenoxyd, Thonerde, Kieselerde und Alkalien; so lieferte Hornblende 40 Grains

kohlensaurem Wasser 48 Stunden digerirt, 0,08 Gr. Eisenoxyd, 0,05 Gr. Eisenoxyd, 0,13 Gr. Kalkerde, 0,95 Gr. Mangan und eine Spur Mangan. Die meisten der Minerale in einem Achatmörser mit Wasser zerrieben, gaben eine starke alkalische Reaction. Talk- und Kalktalk wurden am leichtesten angegriffen. Wie Wasser, durch die Wirkung von Wärme und Druck, zersetzend und lösend auf vulkanische Gesteine einwirkt, hat Forchhammer bei der Untersuchung des Geiserwassers nachgewiesen (Poggend. Ann. XXXV, S. 347). Es finden sich nämlich in dem Geiser heißen Quelle die Bestandtheile der Natron- und Magnesiasilicate wieder, welche die Gesteine der vulkanischen Gesteine bilden, die jene bilden. Dass unter Einfluss von Wasser und Luft Alkalische Basalte in kohlensaure umgewandelt und somit löslich werden, zeigt die von Bensch mitgetheilte Beobachtung (Poggend. Ann. XXXV, S. 347), dass mit Wasser fein zerriebener Basalt nach mehreren Monaten erhärtete und durch die Einwirkung an die Luft eine Efflorescenz von kohlensaurem Natron (Natron?) zeigte.

W. Schaf hat directe Versuche über die Löslichkeit von kohlensauren Kalkerde als Kreide, der Talkerde und phosphorsauren Kalks angestellt. Er leitete Kohlenwasserstoff mit Wasser und Kreide gefüllte Büten und durch 1000 Theilen Wasser nach einstündigem Durchleiten 5 Th., nach zweistündigem Durchleiten 9,10 Th., nach dreistündigem Durchleiten 10,11 Th. neutralen Kalk gelöst. Bei der Thonerde fand derselbe nach einstündigem Durchleiten der Kohlensäure in 10000 Th. ein Mittel zweier Versuche 13,465 Th. neutrale Magnesia. Demnach ist das Magnesiacarbonat löslicher, als das Kalkcarbonat. Weiter sagt aber (Poggend. Ann. XXXV, S. 1136), dass kohlensäurehaltiges Wasser aus einem Gemenge von Talk- und Talkerde letztere mehr löst, da es eine Verbindung derselben, selbst wenn die Talkerde vorherrscht, immer mehr Kalkerde löst. 1 Th. Talkerde löst sich nach starkem Schütteln in 96570 Th. mit kohlensäure gesättigtem Wasser.

Ueber die zersetzende und auflösende Wirkung Ammoniaksalze auf Mineralien ist mir Folgendes bekannt geworden. Nach Sainte-Claire-Deville lässt sich durch Anwendung von salpetersaurem Ammoniak auf hydraulischen Kalk die kohlen-saure Kalk- und Talkerde ziehen, ohne dass der Thon und die ihn begleitenden Mineralien zersetzt werden. In der Siedhitze löst das salpetersaure Ammoniak das Kalk- und Talkcarbonat unter Entwicklung von kohlen-saurem Ammoniak auf. Der Kalk in den Cementen wird schon in der Kälte dieses Salz ausgezogen. (Liebig-Kopp's Jahresber. 1853). Ebenso hat Feichtinger über die Zersetzung einiger natürlicher Silicate durch Ammonsalze Versuche angestellt. (Annalen der Chemie, Bd. CII, pag. 358) brachte die aufs feinste gepulverten Mineralien 14 Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur mit Ammoniak in Berührung. Stilbit und Hornblende behandelte derselbe mit einer Lösung, welche auf 20 Th. Wasser 1 Th. salpetersaures Ammoniak enthielt; dieselbe löste von 0,069 Gr. Stilbit, 0,011 Gr. Kalk und von 0,029 Gr. Hornblende 0,029 Gr. Talkerde. Von 2,996 Gr. Chlorammonium hatte, waren 0,0051 Gr. Talkerde und von Granat derselben Behandlung eine deutlich erkennbare Spur gelöst worden. Analcim und Feldspath gaben eine Lösung von kohlen-saurem Ammoniak alkalische fixe Stoffe ab, in welchen beim Feldspath ein Platinchlorid 0,001 Gr. Kali bestimmt wurde.

Die Auflöslichkeit künstlicher Silicate, nämlich Glassorten ist schon von Scheele und Lavoisier untersucht worden. Pelouze hat eine Reihe von Versuchen veröffentlicht, welche zeigen, dass gepulvertes Glas in Wasser beim Kochen ziemlich viel abgibt. Ein Stückchen verlor bei längerem Kochen 10 p. C. seines Gewichtes, anderes zeigte, dass 34 p. C. zersetzt worden waren. In kaltem Wasser geschüttelt, lösten sich davon 2—3 p. C.

Endlich geben die Untersuchungen verwitterter Gesteine einigen Aufschluss über die Verwitterung, einigen Anhalt darüber, was für

und wie viel derselben durch den Einfluss der des Wassers und der Wärme löslich und fort- n. Besonders hat Ebelmen in dieser Be- zbare Untersuchungen angestellt, so mit Ba- am Rhein. Derselbe enthielt, wenn man die desselben unter der Voraussetzung, dass der Verwitterung in unveränderlicher Menge 0 Theile Thonerde berechnet:

	Im frischen Zustande.	Im verwitterten Zustande.
erde	100	100
säure	,283	228
u. Manganoxydul	80	78
de	39	29
de	63	43
a	22,2	7,4
	7,4	2,6
r	15	35

der Verwitterung sind die Bestandtheile in hältnissen fortgeführt worden: Kieselsäure 55, Talkerde 10, Eisenoxydul 2, Natron 14,8, a Dolerit enthielt auf 100 Theile Thonerde

	Im frischen Zustande.	Im verwitterten Zustande.
erde	100	100
erde	325	212
u. Manganoxydul	109	109
de	17	14
de	36	5
en	33	14
r	11	43

hat also durch die Verwitterung verloren mehr ieselsäure,  $\frac{5}{6}$  der Kalkerde,  $\frac{1}{2}$  des Alkalis. hat die drei folgenden Gebirgsarten im fri- witterten Zustande auf den relativen Gehalt Natron untersucht. Er fand im

	Kali.	Natron.
Rothenbergè im frischen Zust.	3,45	9,70
„ im verwitt. „	5,44	3,26
eren Fundorts im frischen Zust.	3,10	6,68
„ im verwitt. „	6,68	3,80
chen Zustande	1,35	7,35
witterten Zustande	2,62	2,31

Die Abnahme des Natron- und die relative Zunahme des Kaligehaltes (bemerkt Bischof in s. chem. u. p. Geologie I, 406) zeigen deutlich, dass das Natron durch die Verwitterung in bei weitem grösserer Menge, als Kali fortgeführt wird. Es fragt sich sogar, ob Kali überhaupt fortgeführt worden ist.

Im Allgemeinen ersieht man aus diesen angeführten Ergebnissen, dass in der Natur hauptsächlich die Kohlensäure das die Gesteine zersetzende Agens ist, und in Verbindung mit Wasser die zersetzten Bestandtheile löst und wegführt. Andererseits ergiebt sich, dass es besonders Silicate der Alkalien und der alkalischen Erden sind, welche am leichtesten zersetzt und gelöst werden. Wenn wohl die Kohlensäure immer das hauptsächlichste Lösungsmittel für die Bestandtheile der Gesteine sein wird, so ist es doch von Werth und Wichtigkeit für den Ackerbau die Wirkung der in der Natur weniger verbreiteten, oft als Düngungsmittel der Felder verwendeten Stoffe kennen und schätzen zu lernen. In nachstehenden Versuchen daher im Vergleich zu reinem und kohlenensäurehaltigem Wasser auch Lösungen von kohlen-säurem Ammoniak, schwefelsaurem Ammoniak und zwar in reinem Wasser oder in kohlen-säurehaltigem Wasser gelöst, als Zersetzungs- und Lösungsmittel verwendet worden. Ausserdem kam die in Verbindung mit Wasser, Aetzkalk und kohlen-säurehaltigem Kalk zur Einwirkung auf Erden und Gesteine.

Letztere waren folgende:

- 1) *Lehmboden*, Dilluvialboden aus der Nähe Tharandts, humushaltig.
- 2) *Derselbe* in *geglühtem* Zustande.
- 3) *Thonsteinporphyr*, aus der Nähe Tharands, ausserdem etwas verwittert, im Inneren der Stücke frisch erscheinend.
- 4) *Basalt* aus der Nähe Tharands, frisch gebrochen, von mittlerem Korne.
- 5) *Kaliglimmer* aus Freiberg.
- 6) *Phosphorit* aus Amberg.
- 7) *Verwitterungsboden* der *Grauwacke*.
- 8) „ des *Gneisses*.
- 9) „ des *Rothliegenden*.

Später nicht mit beschwerlichem Filtriren der Löslösungen zu müssen, sind diese Materialien nur gepulvert und durch Schlämmen von dem feinsten Sand befreit worden. Vor ihrer Anwendung wurde in den Versuchen 7, 8, und 9 das Lösliche durch Auswaschen mit Wasser entfernt und das so vorbereitete Material in 5 Portionen bis 6 zu je 200 Grm. in geräumigen Flaschen mit verschiedenen Flüssigkeiten behandelt; 5 Portionen mit je 150 Grm. destillirtes Wasser, 4 Portionen kohlensäurehaltiges Wasser und von den ersteren sowohl, als von den letzteren erhielt je eine derselben keinen Nachschub. Die drei Verwitterungsboden 7, 8, und 9 wurden je 30 Grm. mit nur 4 verschiedenen Flüssigkeiten behandelt und zwar 1) mit 80 Grm. destillirtem Wasser und 1 p. C. kohlensauren Ammon, 2) mit 80 Grm. destillirtem Wasser und 1 p. C. kohlensauren Ammon, 3) mit 80 Grm. destillirtem Wasser und 1 p. C. Aetzkalk. 4) mit 80 Grm. kohlensäurehaltigem Wasser. Die Flaschen wurden verkehrt umgeschüttelt und das Material aller 14 Tage nachher ausgesetzt, dass die Flaschen geöffnet und umgekehrt wurden; die Flaschen waren geräumig gehalten, dabei ein Ausfliessen vermieden wurde, während die abgesetzte Substanz mit der Luft in Berührung blieb. Kohlensäurehaltige Wasser wurde beim Beginn der Versuche zu gleicher Stärke verwendet und war durch Nachgewaschen mit destillirtes Wasser in der Flüssigkeit bei gewöhnlicher Temperatur erhalten. Später wurde die Kohlensäure durch Einleiten von frischem Wasser in die Flaschen viermal erneuert. Diese letztere Methode ist aber, wie ich später bemerkt habe, zu den Versuchen unzulänglich, denn das Maass der Kohlensäure wird trotz angestrebter Gleichmässigkeit in den meisten Fällen ein ungleiches. Nach Verlauf von 14 Tagen wurden die erhaltenen Lösungen abfiltrirt, mit gleichen Mengen Wassers nachgewaschen, in kleinen



Schalen verdampft, durch gelindes Erhitzen die rückdigen Ammonsalze verflüchtigt und die fixen Rückgewogen. Ueber die Löslichkeit des Glases der verdeten Flaschen in denselben Flüssigkeiten stellte ich gleichzeitig und in derselben Weise Versuche an. Die gel Mengen waren aber unwägbar.

Die Zahlen in nachstehenden Uebersichten (Sabelle I. u. II.) zeigen, welche Mengen löslicher Stoffe die verschiedenen Lösungsmittel innerhalb der dreimate erzeugt worden sind.

Eine Vergleichung vorstehender Zahlen zeigt, die Summe der löslichen Stoffe in dem geglühten eine grössere war, dass besonders die Alkalien in let in bedeutender Menge löslich geworden waren; der betruhen in diesem durchschnittlich 80 p. C., im haltigen aber ungefähr nur 10 p. C. der Summe der löslichen Stoffe. Fast unlöslich ist bei dem Glühen oxyd und Thonerde geworden, denn hiervon sind in glühten Boden nur Spuren gelöst worden, während Menge bei dem humushaltigen einen beträchtlichen ausmacht. Im humushaltigen Boden sind Kalk- und erde jedenfalls theilweise als humussaure Salze vorh gewesen und als solche gelöst worden. In dieser V dung scheinen die alkalischen Erden durch kohlen Ammon gelöst zu werden, denn in beiden vorlieg Fällen sind dieselben in grösserer Menge gelöst w als durch Wasser und bezüglich kohlensäurehaltiges W allein. Ferner sind die in der Tabelle III. u. IV. führten Substanzen gelöst worden.

Die bei dem Glimmer, sowie die bei den V terungsbodenarten (7, 8, 9) erhaltenen Resultate w nur in einer allgemeinen Uebersicht weiter unten er werden, da bei denselben nur die Summen der gel Stoffe bestimmt wurden.

Bei dem Phosphorit kommen ausser den angefü Lösungsmitteln noch zwei andere hinzu, nämlich 1 Grm. destillirtes Wasser mit 2 p. C. des Phosphorit derthalb kohlensaurem Ammon und 2) 150 Grm. d lirtes Wasser mit 1 p. C. salpetersaurem Natron. M

	schwefelsaures Ammon und destillirt.   kohlensht. Wasser.	
	Grm.	Grm.
	0,288	0,430
	0,001	0,007
	0,021	0,025
Kalk.	0,151	0,264
kerde.	0,084	0,096
alien.	0,031	0,038

	schwefelsaures Ammon und destillirtes   kohlensht. Wasser.	
	Grm.	Grm.
	0,322	0,356
	Spur.	Spur.
	Spur.	Spur.
Kalk.	0,143	0,154
kerde.	0,057	0,069
Kali.	0,045	0,050
atron.	0,064	0,078

	schwefelsaures Ammon und destillirtes   kohlensht. Wasser.	
	Grm.	Grm.
	0,254	0,267
	0,002	0,003
	0,008	0,010
Kalk.	0,196	0,189
kerde.	0,015	0,022
	0,024	0,029

	schwefelsaures Ammon und destillirt.   kohlensht. Wasser.	
	Grm.	Grm.
	0,877	1,284
	0,011	0,017
	0,003	0,050
kerde.	0,091	0,109
kerde.	0,089	0,095
Kali.	0,185	0,311
atron.	0,484	0,690
	0,0999	0,1779
	0,2115	0,3015

in Summa.°)	Alkalische Erden als kohlens. Salze berechnet:					Alkalien als Chlorverbindungen bere			
	beim Porphyr.	Basalt.	humusht. Lehm Boden.	geglühten Lehm Boden.	in Summa.	beim Porphyr.	Basalt.	humusht. Lehm Boden.	geglühten Lehm Boden.
m.	Grm.	Grm.	Grm.	Grm.	Grm.	Grm.	Grm.	Grm.	Grm.
212	0,011	0,005	0,027	0,052	0,095	—	—	0,0022	0,0380
376	0,018	0,019	0,035	0,119	0,191	0,0100	0,2800	0,0044	0,0500
759	0,023	0,002	0,043	0,004	0,072	0,0050	0,5610	0,0154	0,0580
1066	0,030	0,037	0,089	0,043	0,199	0,0150	0,6680	0,0187	0,0920
194	0,154	0,130	0,162	0,145	0,591	0,0240	0,5580	0,0290	0,0720
385	0,154	0,146	0,261	0,162	0,723	0,0290	0,8450	0,0310	0,1070
—	—	—	—	—	—	0,0090	0,1140	0,0220	0,0240
—	—	—	—	—	—	—	0,0570	0,0140	0,0290
—	—	—	—	—	—	0,0110	0,1540	0,0230	0,0250

Betracht.

der gelösten Stoffe wurden nur die in diesen Mengen an Phosphorsäure bestimmt. Es wurde

	Fester Rückst.	Darunter Phosphors.
	Grm.	Grm.
iertes Wasser	0,032	Spur
urehaltiges Wasser	0,075	0,0019
Wasser u. kohlen. Ammon (1 p. C.)	0,035	0,0052
urehalt. Wasser und kohlen-saures (1 p. C.)	0,050	0,0032
es Wasser und schwefels. Ammon	0,203	0,0006
urehalt. Wasser und schwefelsaur.	0,292	?
Wasser u. kohlen. Ammon (1 p. C.)	0,092	0,0128
„ und salpetersaures Natron	—	0,0026

weite Zahlenreihe zeigt, dass das kohlen-saure stärksten zersetzend und lösend auf den Phos- gewirkt hat. Demnach scheint sich dasselbe dem natürlichen, wie mit dem künstlich darge- sischen phosphorsauren Kalk in kohlen-sauren phosphorsaures Ammon umzusetzen.

die Einwirkung des Aetzkalks und kohlen-sauren in den Gesteinen und Erden Alkalien löslich deren Mengen hier eine Zusammenstellung fin-

werden Alkalien erhalten: (als Chlorverbindung)

	durch:		
	Aetzkalk	kohlen. Kalk	kohlen. Kalk
		und	und
	destillirtes Wasser.	kohlensäureh. Wasser.	
	Grm.	Grm.	Grm.
alt	0,114	0,057	0,154
obyr	0,009	Spur	0,011
ushaltigen			
nboden	0,022	0,014	0,023
üht. Lehm-			
eu	0,024	0,029	0,025
issboden	0,010	—	—
uwackeböd.	0,025	—	—
en d. Roth-			
enden	0,021	—	—

gewonnenen Resultate einer nähern Betracht- unterwerfen, bringe ich dieselben in nachstehende che Zusammenstellung. (S. Tabelle V.)

nach wird es nun leichter sein, die Beziehungen, n die angewendeten Lösungsmittel zu den Ge- d Erden stehen, aufzusuchen.

Die dem *destillirten Wasser* zugeschriebene Wirkung wohl in Wirklichkeit theilweise der Atmosphäre beugen. Dieselbe war auf Basalt eine sehr geringe, auf Porphyr und Glimmer eine nicht unbeträchtliche und noch höherem Grade hat das destillirte Wasser Einfluss auf die Bodenarten ausgeübt. In letzterem befinden sich deren Bestandtheile in einem Zustande, in welchem sie geneigter sind durch Wasser (und Luft) zersetzt und gelöst zu werden. Auffallend ist es, dass durch destillirtes Wasser in denselben mehr alkalische Erden, als durch gewöhnliches Wasser gelöst wurden, — ein Verhältniss, welches aber fast in allen in den wässerigen Auszügen von Bodenarten statt findet und wahrscheinlich darin bedingt ist, dass die alkalischen Salze mit dem Silicate der Thonerde, wenn erstere in geringer Menge vorhanden, sehr schwer zersetzbar und unlösliche Doppelverbindungen bilden, während die Salze der alkalischen Erden nicht so fest oder gar nicht gelöst werden sind.

Bedeutend wichtiger ist die Wirkung des *kohlensäurehaltigen Wassers* gewesen und die Menge der durch dasselbe gelösten Mineralstoffe beträgt in den meisten Fällen über das Doppelte von der durch reines Wasser erhaltene Menge. Die Lehmboden und der Porphyr haben vorzüglich alkalische Erden, Basalt hat vorzüglich Alkalien, das kohlensäurehaltige Wasser abgegeben, denn bei dem letzterem besteht die Summe der gelösten Stoffe zu  $\frac{5}{6}$  aus Alkalien, dagegen ist die Menge der gelösten alkalischen Erden darin sehr gering. Die Menge derselben hält sich zu der der Alkalien fast wie 1 : 13. Wenn die Silicate der Kalk- und Talkerde vielleicht anfänglich zersetzt und diese alkalischen Erden als Bicarbonate waren, so werden sie sich später wieder als einfache Carbonate ausgeschieden haben, denn wenn die Bicarbonate derselben bei Gegenwart von Wasser mit leicht zersetzbaren alkalischen Silicaten, wie die des Basalts, in Lösung kommen, so werden sich diese mit ersteren in kohlensaures Alkali und einfaches Kalk- und Talkerdecarbonat unter Ausscheidung von Kieselerde umsetzen.

Das *kohlensaure Ammon* hat entschieden zersetzt

Wirkung auf die Bestandtheile der Erden und besonders auf deren alkalische Salze geäussert, welche durch die Einwirkung dieses Ammonsalzes in Verbindung von Ammoniak und Ausscheidung von kohlensaurem Carbonate übergegangen sind. Die im Basalten Silicate der Alkalien sind in noch grösserer Menge durch kohlen-saures Ammon, als durch kohlen-saures Wasser zersetzt und gelöst worden.

Schwefelsaure Ammon hat unter den angewendeten Salzen die am meisten zersetzende Wirkung geübt. Dasselbe hat sich nicht allein auf die Salze der Erden sondern auch auf die alkalischen Erden erstreckt. Dasselbe löslich gewordenen Alkalien und Alkalischen Erden fanden sich als schwefelsaure Salze vor. In Basalte erzeugte Menge der schwefelsauren Salze trifft bei weitem die der schwefelsauren Kalksalze; sie betragen reichlich das Dreifache bei diesen Materialien, überwiegen dagegen die alkalischen Salze in den erhaltenen Rückständen. Zieht man die Wirkung des schwefelsauren Ammons auf die Erden allein in Betracht und vergleicht sie mit der Wirkung des Ammons, so ergiebt sich, dass dieselben Salze gewesen sind und zwar haben beide Ammon- und Natron in gleichen Verhältnissen löslich geworden. In vorliegenden Fällen verhält sich das gelöste Ammon zu Natron wie 1 : 2. Bei einer Analyse eines Basalts wurden durch Aufschliessen mit Salzsäure 1,42 p. C. Kali und 4,52 p. C. Natron erhalten, welche sich verhalten wie 1 : 3,18. Es ist auf diese Verhältnisse in obigen Fällen die Menge des Natrons dem Kali gegenüber nicht grösser ist, da man doch aus zahlreicheren Analysen der Quellen und Bäche ersieht, dass die Löslichkeit des Natrons bei weitem grösser ist, als die des Kalis. Dasselbe Verhältniss zeigt auch die Analyse von frischem und verwittertem Basalt. Daraus geht, dass fast genau dasselbe obige Verhältniss auch für die übrigen Lösungsmittel erhaltenen Alkalien besteht, giebt mir aber die Gewissheit, dass sich nicht ein Irrthum eingeschlichen hat.

Die gemeinschaftliche Einwirkung der *Ammonsäure* hat allerdings in allen Fällen den Ammonsalzen allein gegenüber, eine beträchtliche Erhöhung der gelösten Stoffe hervorgebracht, diese entsprechen aber in den meisten Fällen nicht der Summe der durch Kohlensäure allein oder Ammonsalze allein erzielten Mengen. Die manuelle Methode, die Kohlensäure gleichmässig einzuleiten, die daher wahrscheinlich zur Einwirkung gekommt, in ungleichen Mengen Kohlensäure mögen die Ursache des unerwarteten Resultats sein.

Die mit *Aetzkalk* behandelten Substanzen waren schon so verändert, dass eine kräftige Einwirkung vermuthet werden konnte. Die mit Aetzkalk digestirten Gesteins- und Erdmassen waren nämlich nach Verdünnung durch Digestion zu einem bedeutend grösseren Volumen erweitert, beim Beginn der Versuche einnahmen, erweitert, dasselbe bei dem humushaltigen Lehm Boden um das Dreifache, bei den übrigen Substanzen das Doppelte des ursprünglichen betrug; nur das Volumen des freien Lehm Bodens zeigte keine sichtbare Erweiterung. Neben der angeführten Erweiterung des Volumens fand auch eine Absorption des anfänglich zugesetzten Wassers zum grössten Theile stattgefunden. Bei Beendigung der Digestion filtrirten bei dem humushaltigen Lehm Boden hinzugefügten 150 C. C. nur 35 C. C. ab, während aus den Flaschen, welche keinen Aetzkalk enthielten, filtrirten Lösungen durchschnittlich 100 bis 110 C. C. abstrug. Die Erweiterung des Volumens in vorliegenden Fällen scheint demnach durch die Absorption von Wasser und vermuthlich diese durch Bildung eines Kalk-Silicats bedingt worden zu sein. Die Wirkung des Aetzkalks äusserte sich ferner, in der Zersetzung der silicatischen Silicate. Während durch destillirtes Wasser im Porphyr und im Basalt nur Spuren, beim humushaltigen Lehm Boden nur 2 Milligrm. Alkalien löslich gemacht waren, betragen deren Mengen, welche durch Aetzkalk entbunden worden, beim Porphyr 9, beim Basalt 11, beim Lehm Boden 22 Milligrm. Ein Widerspruch findet sich bei der Betrachtung der Wirkung des Kalks

Lehmboden dar; hier ist nämlich durch Aetz-  
 eniger an Alkalien löslich geworden, als durch  
 Wasser. Demnach scheint der Kalk sich mit  
 en Alkalisilicat zu einem unlöslichen oder schwer-  
 oppelsilicat, Kalkalkalisilicat, verbunden und so  
 des löslichen Alkalis vermindert zu haben; da-  
 int das Thonerdesilicat im Boden sich durch's  
 in verändert zu haben, dass es sich mit Kalk  
 zu einem Wasser absorbirenden Doppelsilicat  
 konnte, denn wie oben erwähnt, war in vorlie-  
 lle das ursprüngliche Volumen des Bodens nicht  
 erweitert worden.

*Kohlensaure Kalk* hat durch Vermittlung von Wasser  
 eine Ausscheidung von Alkalien bewirkt; wenig-  
 eint es gewiss beim Basalt und humushaltigem  
 , zweifelhaft aber bei dem geglühten Lehmbö-  
 jeder eine Bindung der Alkalien durch kohlen-  
 k vermuthen lässt.

äftigeres Aufschliessen der Alkalien hat durch  
*Kalk* in Verbindung mit *Kohlensäure* stattgefun-  
 es theils der freien Kohlensäure, theils dem ge-  
 k bicarbonat zuzuschreiben ist, denn Alkalisilicat  
 icarbonat zersetzen sich bei Gegenwart von  
 freie Kieselerde, kohlensaures Alkali und ein-  
 sauren Kalk. (Bischof's chemisch. u. physik.  
 , 833.)

genthümliche Wirkung der Ammonsalze einer-  
 die leichte Zersetzbarkeit des Basalts anderseits  
 anlassung, das Verhalten verschiedener Ammon-  
 verschiedenen Mengen Wassers gelöst und in  
 e gegen Basalt und Feldspath zu prüfen. Zu dem  
 e Pulver des oben erwähnten Basalts  
 200 Grm. mit 2 Grm. schwefelsaurem Ammon  
 rm. destillirtem Wasser,  
 200 Grm. mit 2 Grm. schwefelsaurem Ammon  
 rm. destillirtem Wasser,  
 100 Grm. mit 5 Grm. schwefelsaurem Ammon  
 rm. destillirtem Wasser,



9 Stunden lang in geräumigen Kochflaschen unter ö Ersatz des verdampften Wassers gekocht. Gleichzeitig w

4) 500 Grm. Basalt mit 25 Grm. schwefelsauren mon und 1500—2000 Grm. destillirtem Wasser und

5) 500 Grm. Basalt ohne Ammonsalz mit 1500- Grm. Wasser

2½ Stunden lang im Papin'schen Topf gekocht. Beginn des Kochens stellte sich überall ausser im Falle eine stark basische Reaction auf in die Däm haltene geröthetes Lackmuspapier ein; bei 3 u. 4 sogar die Entbindung von Ammoniak durch den wahrgenommen werden. Die in den verschiedenen löslich gewordenen Mengen an Mineralstoffen sind stehend zusammengestellt.

Es wurden Mineralstoffe gelöst:

von	200 Grm. Basalt.	200 Grm. Basalt.	200 Grm. Basalt.	100 Grm. Basalt.	500 Grm. Basalt.	5
durch	1 p. C. schwefels. Ammon und 150 Grm. Wasser.	1 p. C. Ammonsalz u. 150 Grm. Wasser.	1 p. C. Ammonsalz u. 300 Grm. Wasser.	5 p. C. Ammonsalz u. 300 Grm. Wasser.	5 p. C. Ammonsalz u. 1500—2000 Grm. Wasser.	1:1 Grm
bei	3monatl. kalter Digestion.	9stündigem Kochen.	9stündigem Kochen.	9stündigem Kochen.	2½ stünd. Kochen im Pap. Topfe.	2 K Pa
	0,877 Grm.	0,635 Grm.	1,735 Grm.	1,385 Grm.	8,105 Grm.	

Unter gleichen Verhältnissen würden von 100 Basalt gelöst worden sein:.

4,385 Grm.	3,175 Grm.	8,675 Grm.	13,850 Grm.	16,210 Grm.
------------	------------	------------	-------------	-------------

Auf gleiche Weise wurde die Einwirkung des ammoniums geprüft und bei 9stündigem Kochen n hende Mengen gelöster Mineralstoffe erhalten:

von	200 Grm. Basalt.	200 Grm. Basalt.	100 Grm. B
durch	1,42 Grm. Chlorammon. und 150 Grm. destillirtes Wasser.	1,42 Grm. Chlorammon. und 300 Grm. destillirtes Wasser.	3,58 Grm. Chlo und 300 G destillirtes V
	1,120 Grm.	1,160 Grm.	3,495 Gr

Unter gleichen Verhältnissen würden von 100 Basalt gelöst worden sein:

5,600 Grm.	5,800 Grm.	34,950 G
------------	------------	----------

andere Reihe von Versuchen wurde mit Basalt hiedenen Ammonsalzen auf gleiche Weise wie stellt, und zwar wurden die Ammonsalze in den erwendet, dass in denselben gleiche Mengen Am- thalten waren. Die durch salpetersaures und es Ammon erhaltenen gelösten Mineralstoffe r dem Wägen in Chlormetalle umgewandelt.

und gelöst worden bei 9stündigem Kochen:

100 Grm.	100 Grm.	100 Grm.	100 Grm.
7,7 Grm. phosphorsaures Ammon und 300 Gr. Wasser.	5,34 Grm. salpetersaures Ammon und 300 Gr. Wasser.	4 Grm. kohlensaures Ammon und 300 Gr. Wasser.	3,56 Gr. Chlorammonium u. 300 Gr. Wasser.
2,735 Gr.	3,595 Gr.	0,305 Gr.	3,495 Gr.

waren Alkalien enthalten (als Chloralkalien ge-

0,815 Gr.	1,055 Gr.	0,275 Gr.	1,075 Gr.
-----------	-----------	-----------	-----------

dem phosphorsauren Ammon angegebene Menge Stoffe enthält noch eine Quantität bei dem gelin- n des rückständigen Ammonsalzes zurückgeblie- Phosphorsäure; daher ist die wirkliche Menge n Stoffe nicht ganz der angegebenen entspre- kann nicht auffallen, dass das kohlensaure Am- ltnissmässig wenig löste, da dasselbe beim Ko- einer Einwirkung theilweise verflüchtigt wurde. res Ammon und Chlorammon hatten sehr reichlich Erden löslich gemacht, die nach dem Verdam- Lösung mit der Säure des angewendeten Am- verbunden waren.

o wie Basalt wurde gepulverter Kalifeldspath (aus Arendal) mit kochenden Lösungen ver- Ammonsalze behandelt und dadurch bei 9stün- chen von je 50 Grm. Feldspath und 150 Grm. chfolgende Mengen an gelösten Mineralstoffen

durch	5,34 Grm. kohlen- saurer Ammon.	4 Grm. kohlen- saurer Ammon.	3,56 Grm. Ch- lorammonium
	0,260 Grm.	0,100 Grm.	0,245 Grm.

Darin waren Alkalien enthalten (als Chloralkalien rechnet):

0,058 Grm.	0,053 Grm.	0,053 Grm.
------------	------------	------------

In sämmtlichen durch die verschiedenen Ammoniumlösungen erhaltenen fixen Rückständen waren die enthaltenen Basen mit der Säure des verwendeten Ammoniumsalzes verbunden. Da die alkalischen Erden, namentlich deren Metalle, mit Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure lösliche Verbindungen bilden, so war die Folge der Anwendung von salpetersaurem Ammonium und Chlorwasserstoffsäure eine reichliche Zersetzung der Silicate der alkalischen Erden. Bei der Anwendung dieser Ammoniumsalze und Salpetersäure hatte sich während des Kochens sowohl beim Basalt, als auch beim Feldspath Eisenoxydhydrat an die Gefässwandungen abgesetzt. Diese Erscheinung deutet an, dass durch Einwirkung der Ammoniumsalze Eisenoxydhydrat zuerst zersetzt, und dann das gebildete Eisenoxydsalz bei Gegenwart der Silicate der alkalischen Erden oder der Kalk- und Talkerde in der Weise umgesetzt wird, dass sich die Säure des Eisenoxydsalzes mit der Kieselsäure des Silicats unter Ausscheidung von Eisenoxydhydrat und Kieselerde verbindet. Es liess sich vermuthen, dass sich leicht bei längerem Kochen auch die gebildeten Salze der Kalk- und Talkerde bei Gegenwart leicht zersetzbarer Silicate mit diesen gegenseitig zersetzen könnten. Die Ergebnisse nachstehender Versuche scheinen die Richtigkeit dieser Vermuthung zu bestätigen. Das fröhlich gewendete Basaltpulver wurde zu je 100 Grm. 1) mit 10 Grm. reinem schwefelsauren Kalke, 2) mit 10 Grm. salpetersauren Kalke, und 3) mit 10 Grm. Chlorcalcium und je 300 Grm. Wasser 9 Stunden lang gekocht, die erhaltenen Lösungen abfiltrirt und die darin enthaltenen Alkalien bestimmt. Es ergab sich, dass löslich geworden waren:

a Gyps: 0,337 Grm. Chloralkalien,  
 a salpetersaur. Kalk: 0,492 Grm. Chloralkalien,  
 a Chlorcalcium: 0,525 Grm. Chloralkalien.  
 Die Alkalisilicate des Basalts durch schwefelsauren  
 bei gewöhnlicher Temperatur und bei weniger  
 e Zersetzung erleiden, zeigen die Ergebnisse  
 der Versuche. Derselbe Basalt wurde im ge-  
 Zustande zu je 100 Grm., 1) mit 10 Grm. Gyps  
 2) 20 Grm. Gyps gemischt und in flachen Schalen  
 10 Tagen feucht erhalten, die Mischungen darauf  
 en Mengen Wasser vermischt und sofort filtrirt.  
 erhaltenen Lösungen wurden ausgeschieden:

bei 1) 0,125 Grm. Chloralkalien,

bei 2) 0,175 „ Chloralkalien.

eines Versuchs ist Erwähnung zu thun, der zum  
 e, das Verhalten der Ammonsalze zum Basalt  
 hhitze kennen zu lernen. 2,2 Grm. sehr fein  
 Basalts wurden mit 6 Grm. Chlorammonium  
 m. Basalt mit 5 Grm. schwefelsaurem Ammon  
 nd im bedeckten Platintiegel zur Rothgluth ge-  
 erhaltene, im ersten Falle poröse, violette, im  
 lle ziegelrothe Masse nach dem Erkalten mit  
 sgezogen und die unlöslichen Rückstände gewo-  
 betrogen im 1. Falle 1,79 Grm., im 2. Falle

Nimmt man diese Mengen als Maassstab für  
 salt löslich gewordenen Mengen an Mineral-  
 berechnet sich, dass durch Glühen mit Chlor-  
 18,6 p. C., mit schwefelsaurem Ammon 10 p. C.  
 worden sind. In den Lösungen waren die Chlor-  
 en, bezüglich die schwefelsauren Salze, von Kali,  
 lk- und Talkerde enthalten.

ie bei den vorerwähnten Versuchen gewonnenen  
 fordern dazu auf, den Vorgängen bei den Zer-  
 der natürlichen Silicate durch Ammonsalze ge-  
 zuzuforschen, dabei auf die in Wasser unlöslichen  
 e Rücksicht zu nehmen. Einzelne vorläufige Ver-  
 bei späteren Versuchen vervollständigt werden  
 gten, dass in den unlöslichen Rückständen durch  
 es Natron lösliche Kieselerde vorhanden war.

Die zersetzende Wirkung der Ammonsalze auf und Feldspath scheint sich auf alle natürlichen Silicate erstrecken. Als kleinere Mengen von Serpentin aus Berg, Serpentin aus Waldheim, Serpentin aus Zöblitz, aus Tharand, Chloritschiefer, glasigem Feldspath aus Chyt vom Drachenfels, Feldspath aus nordischen Felsen, Trachyt vom Drachenfels, Kaliglimmer, reinem Porphy, Zeolith von Island, Augit, Hornblende, verwittertem Granulit, verwittertem Glimmerschiefer, verwittertem Gneiss, verwitterter Grauwacke, verwittertem Rothstein, angeschwemmtem Lehm Boden, Thonboden und Tonpulver (nachdem ich mich überzeugt hatte, dass keine Ammon darin enthalten) mit einer Lösung von schwach saurem Ammon oder Chlorammon gekocht wurden bei allen diesen Substanzen ohne Ausnahme eine Ammoniakentwicklung statt.

Aus allen den genannten Resultaten glaube ich folgende Schlüsse ziehen zu können.

Durch destillirtes Wasser wird bei Zutritt derselben eine Zersetzung der Gesteine und Erden und eine Entwicklung von Kieselerde, Alkalien und alkalischen Erden beobachtet. Diese wird aber bei Gegenwart von Kohlensäure bedeutend erhöht.

Die mineralischen Bestandtheile des Bodens und der Gesteine, insbesondere die alkalischen Erden und Alkalien werden durch Gegenwart von gelösten Ammonsalzen in reichlicherem Maasse löslich, als bei deren Abwesenheit.

Die Löslichkeit derselben wird unter Vermittlung des Wassers durch die gegenseitige Zersetzung der Ammonsalze und der Silicate der Alkalien und alkalischen Erden bewirkt. Einerseits wird Ammoniak, andererseits Kieselerde ausgeschieden. Die Säure des Ammonsalzes bindet sich mit der Base des Silicats.

Ist die Säure der Ammonsalze eine mit den alkalischen Erden in Wasser leicht lösliche Salze bildende, so bewirkt eine reichlichere Zersetzung der Silicate derselben, als wenn sie eine mit denselben in Wasser schwer lösliche oder unlösliche Salze bildende ist.

Wärme befördert die Zersetzung.

Ammonium verhält sich wie die sauerstoffsauen Ammoniumoxyds.

Löslichen Salze der Kalkerde zersetzen die alkalicaten, indem sich deren Säure mit der Base des verbindet.

Gegenseitige Zersetzung findet um so reichlicher je mehr Wasser zugegen ist und je löslicher die Verbindungen in Wasser sind.

Kalk entbindet aus alkalischen Silicaten der Gerd Erden, bei Gegenwart von Wasser, Alkalien Absorption von Wasser, Vergrößerung des Volumens hervorzubringen, auf welche er wirkte, unter vermuthlicher Bildung eines Alkali-Thonerdesilicats und Bildung eines Thonerdesilicats.

---

## XVIII.

### Ueber den Guano von den Inseln des caraischen Meeres.

Das Guano findet unter verschiedenen Namen (*phosphatique*, *phosphor*, Monks-Insel u. a.) beschriebenen Guano (Ann. LXX, 247. 211. LXXII, 177, 178.) hat W. J. Silliman weitere Untersuchungen angestellt (Sillim. Ann. XXIV, No. 71, p. 177.)

Das Guanogestein findet sich auf den Inseln N.O. und an der Küste Venezuelas, zu welchem Staat diese Inseln gehören. Sie bestehen aus einer Gruppe von etwa 100 kleiner Eilande, welche fast nur von Seevögeln, Pelicane und Cormorans, bewohnt werden. Das columbische Guano ist harter Stein, der einen glänzenden und an unzersetzten Stellen emailartig glänzenden Ueberzug concentrischer Lagen über einen weniger dunkelgefärbten Kern hat. Letzterer enthält tiefe Höhlungen, gefüllt mit kleinen Gypskrystallen. Der dunkelste Theil ist der dichteste und härteste,

schwach glasglänzend, von halbmuschligem Bruch und da von dünnem ( $\frac{1}{32}$  —  $\frac{1}{16}$  Zoll dicken) Lagen kohlenähnlichen Substanz durchsetzt.

Der weisse Ueberzug hatte die procentige Zusammensetzung A, der dunkle Kern die Zusammensetzung den in kaltem Wasser löslichen Antheil desselben, ganze Kern.

	A.	B.		
		a.	b.	
Chlor	0,44	0,08	0,11	
Schwefelsäure	1,93	3,30	4,91	
Phosphorsäure	37,15	0,85	1,58	V
Kalkerde	40,64	2,48	3,84	
Magnesia	2,93	—	0,11	Eisenoxyd 1
Natron	3,23	0,88	0,40	Thonerde 1
Glühverlust	13,03	—	—	1
				Unlösliches

Die Substanz zu den vorstehenden Analysen stammte von nicht genau bekannter Localität, gleich aber aus dem Guano der Monks-Inseln.

Der Guano von den Monks-Inseln giebt an Kalkphosphorsaure Thonerde ab und besteht mit Ausschluss des Wassers und der organischen Substanzen aus in kaltem Wasser löslichen Bestandtheilen saurer Reine aus B, beide für 100 Theile berechnet (ob getrocknet nicht?)

	A.	B.	
		a.	b.
Schwefelsäure	4,00	1,49	1,33
Magnesia	1,64	—	—
Kalkerde	39,34	1,27	—
Phosphorsäure	42,98	0,81	0,78
			Chlor 0,09

Die Centinella-Inseln führen einen Guano in zwei Schichten, deren obere, dunkelbraun und dicht, von der unteren abweicht. Letztere ist an einer Stelle verwittert und emailähnlich. Der Guano ist bänderförmig gelagert, leder-ocherbraun hart brüchig und leicht pulverisirbar. Die Analyse des hellsten Antheils ergab:

Glühverlust	22,87
Kieselsäure	13,18
Schwefelsäure	1,07
Phosphorsäure	31,60
Kalkerde	2,66
Thonerde	16,24
Eisenoxyd	12,41
	<hr/>
	100,03

Aufbrausen bei Zusatz von Säure verräth die Ant  
kohlensauen Kalks, die Thonerde scheint als  
 $\text{Al}_2\text{P}_2$  vorhanden zu sein.

Centinella-Inseln sind von zahllosen Wasservögeln  
die augenscheinlich den Guano bilden. Eine  
n, frisch abgebrochen, verbreitet stark den be-  
Geruch, der sich aber allmählich verliert. Einer  
zufolge bestand die Concretion aus

Glühverlust	11,29	p. C.
Thonerde u. Eisenoxyd	1,86	„
Schwefelsäure	2,67	„
Kohlensäure	0,73	„
Kalkerde	31,18	„
Magnesia	1,74	„
Phosphorsäure	41,89	„

jüngste Guanoschicht aus Vögelexcrementen be-  
hatte in einem gegen Sonne und Wasser ge-  
Winkel folgende Zusammensetzung in 100 Thl.:

Glühverlust	53,83	47,10	48,62
Schwefelsäure	4,29	3,79	4,28
Kalkerde	38,02	38,81	39,12
Sand	4,08	3,25(?)	
Magnesia		3,77	
Phosphorsäure		42,21	
Chlor		0,26	
Kohlensäure			0,86

se Zahlenangaben des Verf. sind schwer zu con-  
und einige Male scheint er sich verrechnet zu  
Ann. d. Red.]

neuerlich von der Inselgruppe *el Roque* im carabi-  
eere gebrachter Guano ähnelt dem der Monks-  
ur hat er eine sehr dünne äussere weisse Kruste  
arze Masse desselben bestand aus:



Schwefelsäure	7,7	p. C.
Kalkerde	38,67	"
Magnesia	2,75	"
Phosphorsäure	40,49	"
Eisenoxyd u. Thonerde	0,40	"
Glühverlust	10,22	"
Unlösliches	0,78	"

Ein sehr verwitterter Guano von der Insel Te war porös, frei von organischen Substanzen und sand ähnlich; seine Analyse ergab in 100 Th.:

Kieselsäure	52,07
Kalkerde	0,37
Magnesia	0,57
Thonerde	13,3
Phosphorsäure	17,41
Eisenphosphat	3,61
Glühverlust	12,17
Schwefelsäure	Spur

Die Ansicht Shepard's über den Pyroguanit ( Journ. LXX, 211) billigt der Verf. nicht, da er in denselben 0,5 p. C. Stickstoff fand.

Was die Löslichkeit des Kalkphosphats in Wasser anlangt, so schreibt sie der Verf. auf Rechnung des zugehenden Kochsalzes.

Die eigenthümlichen Lagerungsverhältnisse der r Guano-Vorkommnisse sind noch nicht hinlänglich bekannt, aber es scheint nicht, dass die 800 Fuss hohen Berge auf den Centinella-Inseln bloß aus Sand und Guano allmählich aufgewachsen sein würden, wenn das Meer dieselben nicht bespült hätte; man muss daher hier wohl eine s Hebung annehmen.

## XIX.

### Zur Kenntniss der Ophiolithe.

Die Serpentinegesteine enthalten bekanntlich Beimengungen von Silicaten, wie Granat, Augit oder

von Quarz oder kohlelsaurem Kalk, Dolomit und diese Gemenge sind bisher Ophiolithe oder genannt worden. Die wesentlich aus kohlenalk und Serpentin oder Talk bestehenden Gemenge Brongniart Ophicalce, und zwar körnigen, kristallinischer Kalkstein mit Körnern von Serpentin ist, netzartigen, wenn runde Stücken Kalksteins Serpentin verkittet sind, anagenitischen, wenn runde von Quarz, grünem Jaspis und Kieselschiefer durch verkittet sind und breccienartigen, wenn eckige von Quarz, Serpentin und Jaspis in einem Serliegen.

Hunt schlägt vor, alle diese Serpentinegesteine die Namen Ophiolithe zusammenzufassen und sie unterscheiden in kalkige, dolomitische und magnesitische, je nach dem Gestein körnig, gneissartig, conglomeratähnlich oder netzartig sein können; den reinen Serpentin nennt er Ophiolith. (Sillim. Amer. Journ. XXV, No. 74,

Ophiolithe der grünen Gebirge (Canada) enthalten, selten Strahlstein und Granat; gemein sind dolomitische und magnesitische Abänderungen, körnige, gneissartige und bisweilen conglomeratartige Blättrige und fasrige Serpentinvarietäten, wie Pikrolith und Chrysotil, kommen auch vor. Eisen, Nickel und Chrom fehlen selten oder nie in diesen Gesteinen und oft enthalten sie Körner oder Einschlüsse von Chromeisenstein.

Verf. hat eine Anzahl Ophiolithe von Orford untersucht, wo diese Gesteine bedeutend ausgedehnt vorkommen. Dieselben wurden durch Schwefelsäure zerlegt und mit salpetersaurem Ammoniak gekocht, um etwasaure Erden zu entfernen.

Die Resultate der Analysen sind in nachstehender Tabelle zusammengestellt und die Beschreibung der den verschiedenen Buchstaben entsprechenden analysirten Gesteine folgt nach.

	a.	b.	c.	d.	e.	f. 1.	f. 2.
Si	40,30	42,90	43,70	41,20	43,20	45,10	43,10
Mg	39,07 <sup>*)</sup>	36,28	40,68	32,16	36,11 <sup>*)</sup>	34,68 <sup>*)</sup>	35,52
Fe	7,02	7,47	3,51	11,16	} 8,29	6,12	8,82
Ni	0,26	0,15	unbest.	Ca 0,65 Ni		—	—
Er	Spur	0,25 <sup>**)</sup>	—	Al 2,67	—	Al 0,80	—
H	13,35	13,14	12,45	12,70	12,40	13,30	11,90
	100,00	100,19	100,34	100,54	100,0	100,00	99,34

	g. 1.	g. 2.
Si	62,60	43,34
Mg	31,30	39,55
Al, Fe	4,06	
Fe		5,32
H	2,04	11,79
	100,00	100,00

a) Eine schöne Varietät normalen Ophioliths aus dem Gestein des 10. Loos der 18. Reihe von Orford. Spec. Gew. = 2,597. Feinkörnig, dunkelolivengrün mit kleinen Adern, halbdurchscheinend, blättrig muschligen Bruch, sehr thonigem Geruch. Enthält in sehr geringer Menge Körner von Magnet- und Chrom-Eisen und giebt mit salpetersaurem Ammoniak eine Spur Magnesia ab.

b) Ein Bruchstück reinen Serpentin aus dem 10. Loos f. 1. Spec. Gew. = 2,622. Schwärzlich grün, meist durchsichtig, muschligen Bruchs, enthält eine kleine Menge Chromeisenstein. Gab an salpetersaures Ammoniak (aus dem Verlust) 0,27 MgC ab, nachdem es vorher geglüht war.

Gelegentlich theilt der Verf. die Analyse eines Serpentin mit, welcher in Berührung mit dem Chromeisensteinlager in Ham vorkommt. Derselbe ist dicht, von muschligen Bruch, grünlich weiss, durchscheinend, von spec. Gew. und 3,5 Härte und besteht aus

Si	43,4
Mg	40,0 (aus dem Verlust)
Al Fe	8,6
H	13,0

<sup>\*)</sup> Aus dem Verlust bestimmt.

<sup>\*\*)</sup> Chromeisenstein, nicht Chromoxyd.

Chrom Eisenstein dieser Localität enthielt 0,22 p. C. Nickel mit einer Spur Kobalt.

seriger Serpentin (Pikrolith) vom 7. Loos der 8. Reihe von Bolton. Härte = 4. Spec. Gew. = 2,607. Dichte 2,607. Bruch uneben, Fasern elastisch, schief spaltbar. Farbe grünlich. Glanz glasartig, seidenartig. Gesiebt durch Essigsäure völlig zersetzbar, die Kieselerde behält Form und Härte der Fasern.

Feinkörniger Ophiolith vom 10. Loos der 16. Reihe von Bolton. Feinkörnig, halbkrySTALLINISCH, Bruch blättrig — uneben. Farbe bunt, grünlich, grau, purpur. An den Ecken zerbröckelnd. Essigsäure löst 57 p. C. kohlen-sauren Rest etwas Magnesia und Eisenoxyd auf, der Rückstand enthält noch 10,76 p. C. derselben Bestandtheile an sich. Schwächere Salpetersäure ab, und der hierauf bleibende grünliche Rest hat bei 100° getrocknet die oben angeführte Zusammensetzung.

Essigsäure ( $\alpha$ ) und salpetersäure ( $\beta$ ) Lösung enthalten 100 Theilen:

	$\alpha$	$\beta$
Ca C	91,33	49,45
Mg C	8,67	43,68
Fe	Spur	6,87

Dolomitischer Ophiolith von der Küste des Brompton-Loos in der 7. Reihe 13. Loos von Orford. Feinkörnig, grünlich. Bruch uneben halbmuschlig. Härte circa 4. Nicht mit Essigsäure, aber mit verdünnter Salpetersäure auflöslich 48,1 p. C. Dolomit auflöst. Der Rückstand enthält die folgende Zusammensetzung unter e.

Dolomitischer Ophiolith, ebenfalls vom Brompton-Loos der 18. Reihe von Orford, ist ein Conglomerat von Serpentinbruchstücken in ziemlich weisser, dolomitischer Matrix. Die Serpentinmassen, theils rund, theils eckig, wechseln von 1 Linie bis über 1 Zoll im Durchmesser in verschiedenen Abstufungen von Grün bis Weiss. Die Zusammensetzung eines dieser Einschlüsse ist oben angegeben.

Das Conglomerat braust mit Essigsäure, welche 20 eines Gemenges von 17,66  $\text{Ca}\ddot{\text{C}}$  und 2,34  $\text{Mg}\ddot{\text{C}}$  aus. Nachdem der Rückstand an warme Salpetersäure 5,68 Magnesia (= 11,7  $\text{Mg}\ddot{\text{C}}$ ), 1,36  $\text{Fe}$  und 0,60  $\text{Al}$  gegeben hatte, bestand der Rest aus den oben unter angeführten Substanzen. Aber die Salpetersäure m aus dem Serpentin etwas Kieselsäure abgeschieden b denn die Analyse zeigte etwas zu viel davon. Eine Probe, längere Zeit mit Essigsäure und dann mit Sal säure digerirt, gab einen Rückstand von der Zusan setzung f. 2.

Eine dritte Probe, lange Zeit mit Essigsäure ge gab an diese 7,35 p. C.  $\text{Ca}\ddot{\text{C}}$ , 7,72 p. C.  $\text{Mg}\ddot{\text{C}}$  und 1,7  $\text{Fe}\ddot{\text{C}}$ , hierauf an selpetersaures Ammoniak 0,3 p. C.  $\text{Ca}$  3,26 p. C.  $\text{Mg}\ddot{\text{C}}$  ab, und der Rückstand enthielt einsch lich der letzterwähnten 3,56 Carbonate, die oben f. 3. angeführten Bestandtheile.

g) Magnesitischer Ophiolith. In der Fortsetzung grünen Gebirge ausserhalb Canadas findet sich im Vermont bei Roxburg ein Ophiolith, den schon H beschrieben hat (s. dies., Journ. LXIX, 473.) Der Ver dieselben Resultate bei der Analyse des Magnesiad nats wie Hayes erhalten. Er fand im Gemenge mit Magnesit, der durch kochende Salzsäure zerlegt w ein Eisenoxydul-Magnesia-Silicat, das durch Schwefel zersetzt wurde und nach Entfernung der Kieselsäure telst kohlensauren Natrons blieb ein Talk von der Zu mensetzung g. 1.

Die Analyse von Hayes (a. a. O.) giebt einen U schuss von 1,24 Magnesia zu der von ihm ermit Kohlensäure. Darum untersuchte der Verf. das Mi noch einmal, da er diesen Ueberschuss einem Silica gehörig meint. Eine dunkelgrüne Portion wurde mit Salpetersäure gekocht, der Rückstand mit kohlensa Natron, welches viel Kieselsäure löste. Der Rück war eine körnige Masse, gemengt mit Talkblättern, die geschlämmt wurden, und bestand nach Behandlung salpetersaurem Ammoniak, welches etwas kohlen

aufnahme und nach Abzug dieser und des Talks  
Darnach besteht der Ophiolith von Roxburg aus  
und Talk gemengt mit einem eisenhaltigen  
und der dichte Asbest Hayes' ist nur Serpentin.

---

## XX.

### Ueber den Chalcodit.

von C. U. Shepard jüngst beschriebene und  
benannte Mineral von Sterling, N.-Y., welches  
zum Kakoxen gerechnet wurde, hat G. J. Brush  
untersucht (Sillim. Am. Journ. XXV, No. 74,  
Mallet's Analyse mit zu wenig Material aus-  
r.

Mineral bildet einen dünnen sammtartigen Ueber-  
zug Eisenglanz, hie und da in Calcit versprengt  
selten auf Quarz eingewachsen. Die Structur  
und die Oberfläche des Ueberzugs oft blätterig  
sch. Die Blätter sind durchscheinend, deutlich  
nach einer Richtung, ausgezeichnet glimmerig.

In beiden Varietäten des Minerals ist die eine  
schwarzfarbig, die andere gelb wie Musivgold; Strich  
gelb; Glanz halbmatt; Härte = 1; spec.  
Gew. 7.6 bei 16° C.

Im sauren Wasser giebt es Wasser ab und die grüne Varietät  
gelbbraun, eben so färbt sich die gelbe Varietät.  
In der Oxidation schmilzt das Mineral leicht, sowohl in der  
reduzirenden Flamme, zu einem  
Glas, auf Kohle zu einem magnetischen Kügel-  
chen. Reaction, mit Soda und Salpeter  
Reaction, mit Phosphorsalz Eisen- und Kiesel-  
reaction.

Die gelbe Varietät war nicht genug zu einer  
Probe erhalten, dagegen von der grünen grosse  
Mengen welche augenscheinlich Pseudomorphosen sind,

aber wegen ihrer abgerundeten Ecken ihren Ursprung nicht erkennen lassen.

Die Krystalle waren völlig frisch und schienen aus kleinen unregelmässig angeordneten Blättchen bestehen. Sie zerlegten sich mit Salzsäure ohne Glimmern und die Lösung enthielt Kieselsäure, Thonerde, Eisenoxydul, Eisenoxyd, Magnesia und Spuren von Mangankalk. Geglüht wurden sie nicht mehr von Salzsäure angegriffen.

Eisenoxyd und Thonerde wurden mittelst Kaliumcyanid, Eisenoxydul voluminometrisch bestimmt, nach der Auflösung in Salzsäure in Kohlensäuregas bewirkt war.

Das Resultat der Analyse war:

				Mittel.	Sauerstoff
Si	45,06	45,51	—	45,29	23,53
Al	3,56	3,68	—	3,62	7,83
Fe	38,85	38,61	20,92	20,02	
Fe	—	—	16,04	16,91	16,47
Ca	—	0,28		0,28	5,56
Mg	4,55	4,57		4,56	
H	—	9,22		9,22	8,18

Daraus lässt sich die Formel  $2R\ddot{S}i + R\ddot{S}i + 3H$  ableiten. Die obigen Zahlen stimmen mit zweien der Analysen des Stilpnolemans von Rammelsberg wohl überein. Rammelsberg nimmt Rammelsberg alles Eisen als Oxydul an und hat nicht ganz reines Material zur Analyse gehabt.

Die nicht völlige Zersetzbarkeit des Stilpnolemans durch Säuren ist noch kein directer Beweis gegen die Identität des Chalcodits mit ersterem, weil Rammelsberg selbst anführt, dass seinen Proben Chlorit beigemischt gewesen sein mag. Dieselbe Ursache gilt dann für die Differenzen in der Härte. Besser stimmt das spec. Gewicht beider überein, wenn man das von Breithaupt erhaltene 2,769 für Stilpnomelan annimmt, und eben so äussern Eigenschaften, wenigstens die des Stilpnolemans von Weilburg.

Es wäre daher wünschenswerth, dass die Eigenschaften des reinen Stilpnomelans von Neuem geprüft würden, um die Zweifel über Identität oder Verschiedenheit zu beseitigen.

## XXI.

### Ueber eine neue Darstellungsweise einiger krystallisirter Mineralien.

Von

H. Sto.-Claire Deville und H. Caron.

(*Compt. rend. 1858. t. XLVI. (No. 16.) p. 764.*)

Es ist uns gelungen, Metalloxyde, Spinelle und Silicate im krystallisirten Zustande darzustellen. Die dabei benutzten Methoden, bei welchen eine sehr hohe Temperatur wirksam war, werden auch in andern Fälle anwendbar sein.

Als eines der besten Mittel erkannten wir die wechselseitige Zersetzung der flüchtigen metallischen Fluorüre und der nicht flüchtigen oder flüchtigen sauerstoffhaltigen Verbindungen. Da nur wenige Fluormetalle absolut nichtflüchtig sind, ist diese Reaction fast immer möglich.

1) Weisser *Korund* bildet sich sehr leicht und in sehr schönen Krystallen, wenn man in einen Kohlentiegel Fluoraluminium bringt, auf welches man eine kleine mit Borsäure gefüllte Capelle aus Kohle stellt. Der Kohlentiegel wird mit seinem Deckel versehen und, gut vor der Einwirkung der Luft geschützt, ungefähr eine Stunde zur Weissgluth erhitzt. Die Dämpfe von Fluoraluminium und von Borsäure treffen sich in dem zwischen den Substanzen vorhandenen freien Raume, zersetzen sich gegenseitig und geben Korund und Fluorbor. Die Krystalle besitzen die optischen und krystallographischen Eigenschaften, so wie die Härte und die Zusammensetzung des natürlichen Korund. Man erhält auf diese Weise grosse Krystalle von mehr als 1 Cm. Länge, sehr breit, aber nicht dick.



2) *Rubin*. Derselbe wird auffallend leicht und derselben Methode erhalten. Man braucht nur dem aluminium eine kleine Menge Fluorchrom zuzusetzen. Erhitzung geschieht in einem Thontiegel und die Bohre wird in ein Platinschälchen gebracht. Die violette Farbe dieser Rubine ist dieselbe wie die der natürlichen und wird durch Chromoxyd hervorgebracht.

3) *Sapphir*. Der blaue Sapphir entsteht unter denselben Umständen wie der Rubin. Er ist gleichfalls durch Chromoxyd gefärbt. Der einzige Unterschied, welcher zwischen beiden besteht, ist die Menge der färbenden Substanz und vielleicht auch der Oxydationszustand des Chroms. Die Analyse kann in diesem Falle nichts entscheiden, weil die Menge der färbenden Substanz zu gering ist. Eigenen Darstellungen erhielten wir nebeneinander rubine und Sapphire vom schönsten Blau und von derselben Farbe wie der orientalische Sapphir.

4) *Grüner Korund*. Wenn die Menge des Chroms sehr beträchtlich ist, erhält man sehr schöne grüne Korunde, wie der Uwarowit, welcher nach den Analysen von Damour 25 p. C. Chromoxyd enthält. Dieser Korund bleibt sich immer in den Theilen des Apparats, wo sich das Chrom in Folge seiner geringeren Flüchtigkeit vertheilt.

5) *Eisenoxydoxydul*. Durch Eisenfluorid und Borax erhält man lange Nadeln, welche durch Aneinanderreihen von regulären Octaëdern entstehen und mit einem vollkommen ausgebildeten Octaëder endigen. Es ist nach klar, dass sich das Eisenoxyd bei hoher Temperatur theilweise reducirt, was wir auch durch andere Versuche constatirt haben.

6) *Zirkon*. Man erhält denselben in kleinen rechteckigen Krystallgruppen und in sehr hübschen dendrischen Formen, ähnlich denen des Salmiaks. Er wird auf dieselbe Weise wie der Korund dargestellt und ist vollkommen unlöslich in allen Säuren, selbst in concentrirter Schwefelsäure. Schmelzendes Kali verändert ihn nicht, nur von zweifach schwefelsaurem Kali wird er gelöst unter Bildung des charakteristischen, unlöslichen Doppelsalzes von Zirkonerde und Kali.

7) Wir haben nach dieser Methode noch andere krystallisirte Metalloxyde dargestellt, mittelst der Fluorüre von Uran, Titan und Zinn; haben aber ihre Zusammensetzung und Krystallform noch nicht bestimmt.

8) *Cymophan oder Chrysoberyll*. Man mischt gleiche Aequivalente von Fluoraluminium und Fluorberyllium und zersetzt den Dampf derselben mittelst Borsäure in dem beschriebenen Apparate. Die erhaltenen Krystalle sind den von Amerika zu uns kommenden völlig gleich, und zeigen die herzförmigen Rauten und dieselben convergirenden Streifen, welche diese Species charakterisiren. Wir erhielten Krystalle von Cymophan von mehreren Milim. Länge und sehr vollkommen ausgebildet.

9) *Gahnit*. Zur Darstellung dieses Spinells muss man das Gemenge von Fluoraluminium und Fluorzink in eiserne Gefässe, die Borsäure in ein Platinschälchen bringen. Der Gahnit setzt sich an verschiedenen Theilen des Apparats in sehr schönen und sehr glänzenden regulären Octaëdern krystallisirt an. Sie sind sehr stark gefärbt, ohne Zweifel von dem Eisen des Tiegels.

10) *Staurolith*. Man kann Silicate darstellen gewöhnlich in sehr kleinen, aber gut ausgebildeten Krystallen, die oft messbar sind mittelst eines Apparats, den wir beschreiben werden, wenn man den Dampf flüchtiger Fluorüre mit Kieselsäure in Berührung lässt, welche man statt der Borsäure in das Schiffchen bringt. Auf diese Weise erhält man ein krystallisirtes Produkt, vom Ansehen und der Zusammensetzung des Staurolith und mit dessen wesentlichen Eigenschaften begabt. Es ist ein zweibasisches Silicat von der Formel  $\text{SiAl}_2$ .

11) *Verschiedene Silicate*. Dieselbe Substanz erhält man mit ausserordentlicher Leichtigkeit durch Erhitzen von Thonerde in einem Strome von gasförmigem Fluorsilicium bei erhöhter Temperatur. Die amorphe Thonerde wandelt sich dadurch in ein Gewebe von Krystallen, das die Zusammensetzung des Stauroliths hat. Wir haben neuerlich messbare Krystalle erhalten und werden diese später beschreiben. Bei Anwendung dieser Methoden zur Darstellung anderer Silicate, deren Basen flüchtige Fluorüre, wie

die Beryllerde und das Zink geben, erhielten wir Zircon in kleinen Krystallen vom Ansehen des reinen Zircons und mit dessen charakterischem Glanz.

Aus den vorstehenden Versuchen, die wir noch fortsetzen werden, ergibt sich, dass man bei Zersetzung des Fluorsiliciums durch die Oxyde nur ein Silicat mit sehr geringem Kieselsäuregehalt erhält, so dass auf diese Weise nur sehr basische Silicate entstehen. Wir hielten wir bei den Versuchen Smaragd darzustellen. Die Reaction des Fluoraluminiums und Fluorberylliums mit Kieselsäure, eine in hexagonalen Blättchen krystallisirende, sehr harte Masse, die wir für Smaragd hielten, wurde untersucht, aber die Analyse zeigte, dass sie zu wenig Kieselsäure enthält.

Man wird bemerkt haben, dass das Fluoraluminium die Kieselsäure unter Bildung von Fluorsilicium und Staurolith zersetzt, sowie dass ebenso das Fluorsilicium durch Rührung mit Thonerde zur Entstehung von Fluoraluminium und Staurolith Veranlassung giebt. Es ist dies eine wichtige Sache, dass alle Thonmassen zu unseren Schmelzungen endlich fast gänzlich in ein Haufwerk von Krystallen umgewandelt werden, das fast ausschliesslich aus Staurolith besteht und dass in Gegenwart einer Thonmasse die Krystallisation von fluorhaltigen Verbindungen dazu dienen könnten, die Krystallisation von unschmelzbaren Substanzen bei den Temperaturgraden, bei welchen die Fluorüre wirken, zu vermitteln. Es bleibt in der That kein Fluor in den unter dem Einfluss der Fluorüre gebildeten Silicaten.

Wir glauben, dass unsere Versuche nicht ohne Nutzen zur Erklärung gewisser Thatsachen in der Natur dienen. Schon weiter oben haben wir erwähnt, dass die Wirkung des Fluors bei der Entstehung der auf Gänge kommenden Mineralien von den Geologen und besonders von Daubrée angenommen wird.

12) Noch sei erwähnt, dass wir auch Rutil oder Titanat dargestellt haben durch Zersetzung eines unlöslichen Titanats, besonders des titansauren Zinn Titanats mittelst Kieselsäure.

Bei Gelegenheit dieser Versuche erhielten wir oft in dem Zinnbade eine glänzende, in breiten, leicht spaltbaren Blättern krystallisirte, metallische Masse in Auflösung, welche von dem Zinn durch Chlorwasserstoffsäure getrennt werden kann, da sie von dieser nur sehr wenig angegriffen wird. Diese merkwürdige Substanz ist eine Legirung von Eisen und Zinn nach gleichen Aequivalenten. Ihr Ansehen und ihre chemischen Eigenschaften bieten einiges Interesse dar.

## XXII.

### Ueber den Isomorphismus der Fluosilicate und der Fluostannate, so wie über das Atomgewicht des Siliciums.

Von

C. Marignac.

(*Compt. rend. 1858. t. XLVI, (No. 18.) p. 854.*)

Bei keinem einfachen Körper herrscht über das Atomgewicht mehr Ungewissheit als bei dem Silicium. Man hat für die Kieselsäure die vier Formeln  $\text{SiO}$ ,  $\text{Si}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  und  $\text{SiO}_3$  angenommen, wovon namentlich die beiden letzteren die meisten Anhänger gefunden haben.

Berzelius hatte schon längst beobachtet, dass die Zusammensetzung der Fluosilicate mit der grössten Wahrscheinlichkeit auf die Formel  $\text{SiO}_2$  führt, aber dennoch zog er es vor, in der Kieselsäure 3 Aeq. O anzunehmen. Er stützte sich dabei hauptsächlich auf die Zusammensetzung des Feldspaths, welcher nach dieser Hypothese ein neutrales Salz mit sehr einfacher Formel wird, während er bei Annahme von  $\text{SiO}_2$  ein saures Salz mit sehr zusammengesetzter Formel würde. Da der Feldspath ausserdem das am häufigsten vorkommende Silicat ist, so glaubte Berzelius, für die Kieselsäure die Formel nehmen zu

müssen, welche den einfachsten Ausdruck seiner Zusammensetzung giebt. Dieses Argument erleidet jedoch einen bedeutenden Einwurf durch die Thatsache, dass sich der Feldspath (Orthoklas oder Albit) immer in Gestein findet, das freien Quarz enthält. Aus dem Grunde schien es natürlich anzunehmen, dass sich bei Gegenwart von überschüssiger Kieselsäure ein saures Silicat bilden werde und demnach die sehr zahlreichen Mineralien, in welchen der Sauerstoff der Kieselsäure das Doppelte von dem der Base ist, und welche sich wie der Pyroxen meistens in Gestein finden, das keinen freien Quarz enthält, als neutrale Silicate zu betrachten. Dies kann aber geschehen, wenn man für die Kieselsäure die Formel  $\text{SiO}_2$  annimmt.

Der stärkste Grund, welchen man zu Gunsten der Formel  $\text{SiO}_2$  anführen kann, bezieht sich auf die von Dumas bestimmten Dampfdichten des Fluorsiliciums und Chlorsiliciums. Ich glaube sogar, dass, wären diese Bestimmungen in der neuern Zeit gemacht worden, die meisten Chemiker nicht Anstand genommen hätten, diesen Verbindungen die Formeln  $\text{SiF}_2$  und  $\text{SiCl}_2$  zu geben, nach welchen ihr Aequivalent 2 Volumen Dampf entspricht, gemäss einem sehr allgemeinen Gesetze. Sie sind aber über 30 Jahr alt, gehören also einer Zeit an, in welcher man die Beständigkeit dieses Verhältnisses noch nicht kannte, so dass man, ohne eine Anomalie darin zu sehen, annehmen konnte, dass die Verbindungen, welche durch die Formeln  $\text{SiF}_2$  und  $\text{SiCl}_2$  repräsentirt werden, 3 Volumen Dampf bildeten. Später erkannte man, dass dieses ein sehr ausnahmsweises Verhalten sei, man hatte sich aber an diese Ausnahme gewöhnt, um so mehr, als man keinen genügenden Grund fand, die Formeln der Siliciumverbindungen zu ändern.

Es scheint, dass die Bestimmung der specifischen Wärme des Siliciums einen entscheidenden Grund in Bezug auf diese Frage geben könne. Wenn man aber die zahlreichen physikalischen Analogien zwischen Silicium und Kohlenstoff berücksichtigt, so ist zu fürchten, dass die specifische Wärme des Siliciums mit seinen verschiedenen Molekularzuständen wechseln und uns in Bezug auf

das Atomgewicht dieses Körpers in Ungewissheit lassen werde.

Seit langer Zeit suchte ich einen neuen Entscheidungsgrund aus den Krystallformen der Siliciumverbindungen herzuziehen. Es schien aber als könne die Kieselsäure in dieser Hinsicht mit keiner andern Säure verglichen werden; glücklicher dagegen war ich als ich meine Studien auf die Fluosilicate ausdehnte. Ich habe eine Reihe von Doppelsalzen entdeckt, die, wie ich glaube, noch nicht untersucht worden sind. Es sind dies die *Fluostannate*, sie zeigen die auffallendste Analogie und eine unzweifelhafte Isomorphie mit der Gruppe der Fluosilicate. Dieser Isomorphismus kann nur erklärt werden, wenn man dem Fluorsilicium die Formel  $\text{SiF}_2$ , ähnlich der des Zinnfluorürs  $\text{SnF}_2$ , giebt. Ich hoffe, später eine vollständige Vergleichung dieser 2 Arten von Salzen geben zu können, für jetzt möge Folgendes genügen, ihre Analogie darzutun.

Die Salze des Kalis und des Ammoniaks sind nicht vergleichbar, die Fluosilicate sind wasserfrei, während die Fluostannate 1 Aeq. Wasser enthalten. Es ist der einzige Fall, den ich bis jetzt fand, wo diese Salze nicht vollkommen correspondiren.

Die Natronsalze sind wasserfrei und kaum löslich in Wasser. Leider erhielt ich das Natronfluostannat nicht einmal in mikroskopisch erkennbaren Krystallen und es konnte daher ihr Isomorphismus nicht bestätigt werden.

Die Strontiansalze enthalten alle 2 Aeq. Wasser. Ihre Löslichkeit ist beinahe dieselbe. Sie sind vollkommen isomorph und krystallisiren in schiefen rhombischen Prismen.

Das Kalkfluostannat ist isomorph mit den zwei vorhergehenden Salzen; dasselbe gilt wahrscheinlich auch für das Fluosilicat, ich konnte dasselbe aber nur in mikroskopischen Krystallen erhalten.

Die Salze des Zinks sind ausserordentlich löslich; sie enthalten sämmtlich 6 Aeq. Wasser. Es ist unmöglich die Krystalle derselben von einander zu unterscheiden. Sie bilden schöne sechsseitige, durch ein Rhomboëder von  $127^\circ 16'$  begrenzte Prismen.

Die Nickelsalze enthalten dieselbe Menge Wasser sind gleichfalls sehr löslich. Sie krystallisiren in denselben Formen, der Winkel ihres Rhomboëd  $127^{\circ} 30'$ . Ueberdiess besitzen die Zink- und Nickel auch die gleichen optischen Eigenschaften, sie sind brechend.

Es ist wahrscheinlich, dass sich die Fluostannate Kobalt, Eisen, Mangan, Kupfer und Cadmium dieser anschliessen. Berzelius hat wenigstens den Isomorphismus der Fluosilicate aller dieser Metalle, so wie auch die Zink- und Nickelverbindung nachgewiesen. Nur hat diesen Salzen 7 Aeq. Wasser angenommen, während Analysen 6 Aeq. ergaben.

Die Silbersalze enthalten alle 4 Aeq. Wasser, sind ausserordentlich löslich, sogar sehr zerfliesslich. Das Fluostannat krystallisirt in rechteckigen Prismen mit stumpfer Zuspitzung auf den Winkeln der Basis. Das Fluosilicat, das ich in Octaëdern, mit quadratischer rechteckiger Basis erhielt, konnte wegen seiner ausserordentlichen Zerfliesslichkeit nicht einmal annähernd gemessen werden. Alles beweist jedoch die Isomorphie beider Salze.

Ich werde diese vergleichenden Studien fortsetzen, glaube aber jetzt schon zu dem Schluss berechtigt zu sein, dass die Fluosilicate und die Fluostannate die vollkommenste Gleichheit zeigen und im Allgemeinen isomorph sind. Dieser Umstand unterstützt die sich aus den Versuchsdaten ergebenden Schlüsse, und scheint mir zu beweisen, dass das Fluorsilicium 2 Aeq. Fluor und die Kieselerde folglich 2 Aeq. Sauerstoff enthält.

Aus diesem Grunde und nach den von Dumrois und dem Chlorsilicium gemachten Analysen würde das Valenzverhältniss des Siliciums 14 sein.

## XXIII.

## Ueber Jod-, Brom- und Chlor-Aluminium.

Zu seinen frühern Mittheilungen über Jodaluminium (s. dies. Journ. LXXII, 191) fügt Rud. Weber (Pogg. Ann. CIII, 259) noch Einiges hinzu. Die Darstellung des Jodids gelingt auch, wenn Aluminiumpulver mit Jodsilber in zugeschmolzenen Glasröhren bis zum Erweichen des Silberjodids erhitzt wird.

Das bis zur völligen Farblosigkeit des Produkts über Aluminium sublimirte Jodid schmilzt bei etwa  $185^{\circ}$ , kocht jenseits der Temperatur des siedenden Quecksilbers und zersetzt sich, an der Luft erhitzt, auch ohne Anwesenheit von Wasserdampf. Es löst sich leicht in Schwefelkohlenstoff zu einer rauchenden Flüssigkeit, die heiss gesättigte Lösung scheidet erkaltend Krystalle ab. Der Dampf des Jodaluminiums ist entzündlich und brennt mit orange-rother Flamme.

Das aus der wässrigen Lösung krystallisirte Hydrat hat die Zusammensetzung  $AlJ_3 + 12H$ , in 100 Th.

				Berechnet.
Jod	73,47	73,07	73,21	73,77
Aluminium	5,61	5,81	6,02	5,30
Wasser	20,92	21,12	20,77 (aus Verl.)	20,93
	100,00	100,00	100,00	

und ist äusserlich anscheinend identisch mit dem Präparat, welches durch Lösen frisch gefällter Thonerde in Jodwasserstoffsäure erhalten wird.

Mit Jodbarium schmilzt Jodaluminium zusammen, aber in höherer Temperatur entweicht das Aluminiumjodid. Eben so ist das Verhalten gegen Jodsilber.

Unter völligem Abschluss der Luft absorhirt Jodaluminium Ammoniak und wird zu einem lockern weissen Pulver von grossem Volum, welches an der Luft Ammoniak verliert, in kaltem Wasser sich nicht löst und durch kochendes Wasser völlig zerlegt wird.

Eine Verbindung mit Schwefelwasserstoff konnte nicht dargestellt werden, da letzteres weder in der Kälte noch in der Wärme absorhirt wurde.



*Bromaluminium* bildet sich unter Feuerersch wenn Brom vorsichtig mit Aluminium in Berührung gebracht wird. In zugeschmolzenen Röhren mehrmal Aluminium sublimirt bildet es farblose glänzende Bl die bei  $90^{\circ}$  zu einer beweglichen Flüssigkeit sc und bei  $265-270^{\circ}$  C. sieden. Es hat im Uebri grösste Aehnlichkeit mit dem Jodid, namentlich in auf die Löslichkeit in Schwefelkohlenstoff. Se zusammensetzung ist  $\text{AlBr}_3$ , denn es enthält 89,64 p. (berechnet 89,77 p. C.)

Die Formel des aus Wasser krystallisirten Sa  $\text{AlBr}_3 + 12\text{H}$ , in 100 Th.:

				Berechnet.
Al	63,55	63,41	63,60	63,94
Br	7,74	7,47	7,93	7,29
H	28,71	29,12	28,47	28,77

Die Verbindung des Bromaluminiums mit Brom wurde durch Zusammenschmelzen beider in versch Röhre und Entfernung des überschüssigen Bromalu durch stärkere Hitze dargestellt. Es ist dem ents den Doppel-Jodid und Chlorid ähnlich und best  $\text{KBr} + \text{AlBr}_3$ , in 100 Th.:

			Berechnet.
Al	7,70	7,55	7,08
Br	82,67	83,12	82,78
K	10,92	10,03	10,14

Das Bromaluminium absorbirt Ammoniakgas, auf und zerfällt zu einem lockern weissen Pul verliert durch Erwärmen und an der Luft Ammon fast völlig sublimirbar, jedoch nicht ohne Ammonia und verhält sich gegen Wasser wie das Jodaluminium. Ammoniak.

Das Bromaluminium absorbirt langsam Sauerwasserstoff und bildet dann eine gelblich-weisse die beim Schmelzen das Gas wieder abgibt.

Die Farblosigkeit des Jodids und Bromids des Aluminiums liess dieselbe Eigenschaft auch beim Chloraluminium muthen und die gewöhnliche Angabe der grünlichen oder citronengelben Farbe als von einem unreinen

scheinlich erscheinen. Der Verf. hat daher Rücksicht einige Versuche angestellt (a. a. O.). Es wurde Aluminium in trockenem Chlorgas erhelltes Chlorid mit Metallpulver in zugeschmolzenem Gefäß mehrmals sublimirt und in der That ein völlig reines Chlorid erhalten, welches die Zusammensetzung des Aluminiumchlorids zeigt. Die Operation ist so auszuführen: Beinahe ein Liter, in welchem das Chlorid eingeschmolzen ist, wird erhitzt, um den Druck zu vermehren, sonst würde es schmilzt; dann erhält man einige Zeit über dem Metallpulver im Schmelzen und entfernt später die Hitze bis zum Sublimiren. Es ist ein Ueberschuss an Metallpulver vorhanden sein.

---

## XXIV.

### Die oxalsauren Salze der schweren Metalloxyde.

Anschluss an ihre frühern Untersuchungen (s. dies. Journ. I, 42) theilen Souchay und Lenssen die Darstellung, Eigenschaften und Zusammensetzung des Wismuthoxids (Ann. d. Chem. u. Pharm. CV, 245).

Das *Wismuthoxyd*. Das neutrale Salz scheidet sich als krystallinischer Niederschlag aus, wenn ein gesättigtes Oxalsäurelösung eine Lösung des Wismuthoxyds gesetzt wird. Das Salz ist unlöslich in Wasser und längere Zeit damit in Berührung ohne sich in ein basisches Salz; es ist auch unlöslich in Aether, schwer löslich in Oxalsäure, und kalter Salpetersäure, leicht löslich in kalter und warmer Salpetersäure. Es besteht lufttrocken bei  $100^{\circ}$  C. 14,3 p. C. = 13 At. Gew. dabei röthlich violett, bei weiterem Erhitzen braun, zuletzt schwarz, und besteht dann aus einem Gemenge von Oxalat und Wismuthoxydul.

Zusammensetzung des lufttrocknen Salzes in 100

	Atomgew.		Berechn.		
2 $\overline{\text{Bi}}$	464	56,67	56,95	56,77	56,93
3 $\text{C}_4\text{O}_6$	216	26,82			26,50
15 $\text{H}$	135				16,57

In concentrirter heisser Lösung des neutralen oxalats löst sich das vorige Salz leicht auf und bei kalten scheidet sich ein Doppelsalz in kleinen verwachsenen Prismen aus  $(\overline{\text{BiK}}_3)(\text{C}_4\text{O}_6)_2 + 2(\overline{\text{K}}_2\text{C}_4\text{O}_6) + 24\text{H}$ . Aus der Mutterlauge dieses Salzes erhält man ein anderes Doppelsalz  $15,53$  p. C. Wismuthoxyd, was der Formel  $(\overline{\text{BiK}}_3)(\text{C}_4\text{O}_6)_2 + 4(\overline{\text{K}}_2\text{C}_4\text{O}_6) + 24\text{H}$  entspricht. Mit Wasser zerfällt es in basisches Wismuthoxalat.

*Oxalsaures Wismuthoxyd-Ammoniak.* Wird mit Ammoniumoxalat wie bei der Darstellung des Kalidoppelsalzes verfahren, so scheiden sich ähnliche Krystalle ab, die aus  $\overline{\text{Bi}}(\text{NH}_4)_3(\text{C}_4\text{O}_6)_3 + 6 \cdot ((\text{NH}_4)_2\text{C}_4\text{O}_6) + 24\text{H}$  bestehen, bei denen ihr sämtliches Krystallwasser verlieren, in heissem Wasser sich leicht lösen, aber bald aus der Lösung als Wismuthoxalat abscheiden.

Ein analoges Natrondoppelsalz darzustellen ist nicht. •

*Basisch-oxalsaures Wismuthoxyd.* Durch Auskochen des neutralen Salzes mit Wasser, bis das Filtrat nicht mehr oxalig-sauer reagirt, bildet sich ein Salz, dessen Formel Heintz  $\overline{\text{Bi}}_2(\text{C}_4\text{O}_6)_2 + 3\text{H}$  ist. Aber die Analyse derselben führte zu der Formel  $\overline{\text{Bi}}\text{C}_4\text{O}_6 + 2\text{H}$ . Bei  $100^\circ$  C. verliert es kein Wasser, bei  $132^\circ$  beginnt schon Zersetzung, ist in kaltem und heissem Wasser unveränderlich, löslich schwer in Essig- und Oxalsäure, leicht in Salz- und Salpetersäure.

*Oxalsaures Antimonoxyd.* Ein neutrales Salz zu gewinnen gelang auf keine Weise. Wird in kalt gesättigter Oxalsäure eine salzsaure Antimonchlorürlösung eingeträufelt, so scheidet sich nach einiger Zeit ein körniger Niederschlag aus, der mit wenig Wasser gewaschen aus  $\overline{\text{Sb}}\text{C}_4\text{O}_6$

0° C. 1 Atom, bei 220° beide Atome Wasser aber schwärzlich sich färbt und in kochenden Theil Oxalsäure abgiebt.

*Salz mit Kali*, welches schon Peligot und mit abweichenden Resultaten analysirten, erf. durch Eintragen von frisch gefälltem in die kochende Lösung von saurem Kalikalte Lösung setzt warzenförmige Krystalle, die aus  $\dot{K}_2\ddot{S}b(C_4O_6)_3 + 12\dot{H}$  bestehen, in

		Atomgew. Berechnet.	
23,67		141,3	23,19
23,84	23,20	144	23,67
—	—	216	35,43
—	—	108	17,71

leicht und ohne Zersetzung in Wasser löslich, in Weingeist, nicht in Aether, wird durch Säuren zersetzt und verliert bei 100° C. 6 Atome Wasser.

*Doppelsalz*, wie das vorige dargestellt, bildet deutliche Krystalle,  $\dot{Na}_3\ddot{S}b(C_4O_6)_3 + \dot{Na}_2C_4O_6$  bei 100° C. 10 Atome Wasser, löst sich in kaltem Wasser unzersetzt und verhält sich gegen Alkalien und Säuren wie Brechweinstein.

Das Doppelsalz konnten die Verf. nicht erhalten.

*Ammoniakdoppelsalz* schied sich nicht in Krystallen, sondern als dicke ölähnliche Flüssigkeit unter 0° ab. Dagegen als die Lösung erst durch Zugabe von wenig absolutem Alkohol saures oxalsaures Salz gesetzt hatte, gab sie bei weiterem Zusatz von Alkohol deutliche Nadeln des gewünschten Doppelsalzes  $\dot{b}(C_4O_6)_3 + 4\dot{H}$ , dessen procentige Zusammen-

			Berechnet.
$\bar{\text{Sb}}$	30,23	29,89	30,39
$\bar{\text{NH}}_4$	15,87	—	16,45
$\bar{\text{C}}$	45,87	—	45,57
$\bar{\text{H}}$	—	—	7,59

*Oxalsaures Manganoxyd-Kali* kann in Krystallen ten werden, wenn 3 Th. Oxalsäure mit Kali neut mit 4 Th. Oxalsäure und hierauf mit künstlich ber Mangansuperoxyd versetzt werden. Die Lösung durch Asbest filtrirt werden und giebt abgekühlt u Alkohol vermischt purpurrothe Nadeln  $\bar{\text{K}}_2\bar{\text{Mn}}(\text{C}_4\text{O}_6)$ . Aber im Lichte zersetzen sich sowohl Lösung als K augenblicklich, erstere unter Aufschäumen.

*Oxalsaures Eisenoxydul* fällt, wie bekannt, als he Pulver nieder, wenn Eisenvitriol mit der Hälfte Gewichts Kleesäure vermischt wird. Es besteht aus  $+4\bar{\text{H}}$  und löst sich in 4500 Th. kalten, in 3800 Th. Wassers.

In oxalsaurem Kali löst es sich beträchtlich Lösung setzt bei Zumischung von Alkohol bra Tropfen ab, die später hellgelb krystallinisch er  $(\bar{\text{KFe}})\text{C}_4\text{O}_6 + 2\bar{\text{H}}$ . Die Lösung absorbirt rasch Sauer

*Oxalsaures Kali und arsenige Säure.* Eine Ver von arseniger Säure mit Oxalsäure scheint nicht zu ren, denn die erstere krystallisirt aus letzterer Säur aus. Löst man arsenige Säure in heisser Sauerk lösung, so scheiden sich beim Erkalten harte g zende Krystalle aus, die 20,47 p. C.  $\bar{\text{As}}$  und 25,94 enthalten und wahrscheinlich aus  $\bar{\text{K}}_2\bar{\text{As}}(\text{C}_4\text{O}_6)_2 +$  stehen, welche Formel 20,47 p. C.  $\bar{\text{As}}$  und 27,7 verlangt.

*Oxalsaures Platinoxydul-Natron.* Das von Döbe für oxalsaures Platinoxydul gehaltene Salz ist ein salz mit Natron. Wenn Platinoxyd-Natron mit Ox behandelt wird, so entsteht unter Aufbrausen ei rothe, dann violette und zuletzt indigblaue Lösun

kupferrothe Nadeln ( $\text{NaPt}$ )  $\text{C}_4\text{O}_6 + 4\text{H}$  absetzt. Diese zersetzen sich feucht an der Luft schnell, verpuffen beim Erhitzen und lösen sich in Aether und Alkohol gar nicht, in kaltem Wasser wenig, in heissem mit grünlicher Farbe. Die Lösung wird beim Eindampfen tiefblau und durch Salzsäure sogleich entfärbt. — Die folgenden Krystallisationen enthalten weniger Platinoxidul und mehr Natron, da beide Basen isomorph sind.

## XXV.

### Die Constitution des Knallquecksilbers.

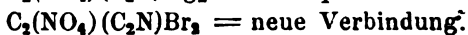
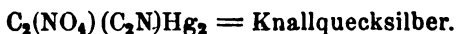
Die Ansicht Schischkoff's über die Constitution der Knallsäure (s. dies. Journ. LXX, 482) hat A. Kekulé veranlasst, die seinige (s. ibid. p. 478) noch einmal experimentell zu prüfen. Er ist dabei zu dem Resultat gelangt, dass seine Ansicht die richtigere sei. Sie unterscheidet sich von derjenigen Schischkoff's darin, dass sie nur ein halb so grosses Atomgewicht statuirt und die Hälfte des Stickstoffs als Nitrogruppe vorhanden betrachtet, während Schischkoff nur  $\frac{1}{4}$  des Stickstoffs als Nitrogruppe annimmt. (Ann. d. Chem. u. Pharm. CV, 279).

Die hauptsächlichste Prüfung, welche Kekulé vornahm, lief darauf hinaus, nachzuweisen, dass bei gewissen Zersetzungen der Stickstoff zur Hälfte einer Nitrogruppe, zur andern Hälfte einer Cyangruppe angehörig sich darthue. Da bei Glühen mit Natronkalk, der als  $\text{NO}_4$  vorhandene Stickstoff nicht oder nur unvollkommen als Ammoniak austritt, so wurde Knallquecksilber auf diese Art zersetzt. Hätte nur der als Cyan vorhandene Stickstoff das Ammoniak geliefert, so hätte man 4,9 p. C. Stickstoff erhalten müssen; die Analyse ergab 6,29—6,21 p. C., also zu viel. Aber für Schischkoff's Formel ist dies zu wenig, denn nach dieser hätte man  $\frac{3}{4}$  des Stickstoffgehaltes, d. i. 7,4 p. C. mindestens erhalten müssen. Da nun aber die

Methode keinesfalls zu wenig Stickstoff liefern kann fern die Nitroverbindungen immer etwas Ammoniak so ist der Versuch entschieden gegen Schischkowsky'sche Voraussetzung.

Andere Versuche in derselben Richtung führen zu keinem bessern Entscheid. Aber das bekannte Zinncyanid des Knallquecksilbers mittelst Schwefelwasserstoff in Verbindung mit Felcyanammonium ist wohl der beste Beweis für die Theilung des Stickstoffs zu gleichen Aequivalenten in verschiedenen Formen des Gebundenseins.

Eine Hauptstütze seiner Ansicht findet der Verfasser in dem Verhalten des Broms gegen Knallquecksilber. Dabei tritt dabei keine oder nur höchst unbedeutende Kohlenstoffbildung statt, und man erhält neben Quecksilber eine dem Chlorpikrin analoge Verbindung, aus welcher jedoch nicht alles Cyan entfernt ist, und die man betrachten kann als ein Brompikrin, in welchem 1 At. Stickstoff durch 1 At. Cyan ersetzt ist, oder als ein Knallquecksilber in welchem das Quecksilber durch eben so viele Brom ersetzt ist:



Wird Knallquecksilber mit Wasser und Brom in hinreichender Menge destillirt, so geht ein anfangs gelbes Brom gefärbtes, wie Chlorpikrin riechendes Oel über, welches farblos, welches theilweis im Kühlrohr erstarrt, durch längeres Stehen zum Krystallisiren gebracht werden kann. Die in Wasser unlöslichen Krystalle lassen sich aus Aether und Alkohol umkrystallisiren, sind völlig glänzend, schmelzen bei 50° und sieden bei 130° unter gleichzeitiger Zersetzung; die Dämpfe verunreinigt, erhitzt, Explosion. Schon bei gewöhnlicher Temperatur entwickelt die Substanz Dämpfe, welche die Augen angreifen. Durch längeres Kochen mit Kali und Natriumoxydulsalz erhält man Cyanreaction. Die Analyse gab nachstehende Resultate, für a) direct dargegebene b) aus Alkohol umkrystallisirte Substanz

	a.	b.	Berechnet.
C <sub>4</sub>	10,20	9,73	9,84
N <sub>2</sub>	—	—	11,47
O <sub>4</sub>	—	—	13,11
Br <sub>2</sub>	63,01	65,90	65,59

Der Verf. schlägt für sie den Namen *Cyandibrompikrin* oder *Dibromnitroacetonitril* vor. Die Reihe, welcher dieser Stoff angehört, ist die des Grubengases und sie wird durch folgende Glieder ausgefüllt:

Grubengas	C <sub>2</sub> H H H H
Chloroform	C <sub>2</sub> H Cl Cl Cl
Nitroform	C <sub>2</sub> H (NO <sub>4</sub> ) (NO <sub>4</sub> ) (NO <sub>4</sub> )
Chlorpikrin	C <sub>2</sub> (NO <sub>4</sub> ) Cl Cl Cl
Maignac's-Oel	C <sub>2</sub> (NO <sub>4</sub> ) (NO <sub>4</sub> ) Cl Cl
Acetonitril	C <sub>2</sub> H H H Cy
Trichloracetonitril	C <sub>2</sub> Cl Cl Cl Cy
Trinitroacetonitril	C <sub>2</sub> (NO <sub>4</sub> ) (NO <sub>4</sub> ) (NO <sub>4</sub> ) Cy
Dibromnitroacetonitril	C <sub>2</sub> (NO <sub>4</sub> ) Br Br Cy
Knallquecksilber	C <sub>2</sub> (NO <sub>4</sub> ) Hg Hg Cy

Die Eigenschaften und Zusammensetzung des neben dem Cyandibrompikrin zugleich sich bildenden Oeles hat der Verf. nicht sicher ermitteln können, aber es ist sehr wahrscheinlich nichts anderes als Brompikrin, da das Cyandibrompikrin durch Behandlung mit überschüssigem Brom Brompikrin liefert.

Aus dem oben angeführten Verhalten schliesst der Verf. mit Sicherheit, dass die Molekulargrösse (das Atomgewicht) des Knallquecksilbers C<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>Hg<sub>2</sub> sei, und dass die rationelle Formel C<sub>2</sub>(NO<sub>4</sub>)CyHg<sub>2</sub> am besten Rechenhaft von dessen chemischem Verhalten giebt.

Lässt man auf isocyanursäures (fulminursäures) Kali in wässriger Lösung Brom einwirken, so entweicht mit Aufbrausen und unter Erwärmung reichlich Kohlensäure und es scheidet sich ein Oel aus, welches krystallisirt, wenn kein Brom im Ueberschuss angewendet wurde. Die Krystalle sind ebenfalls Cyandibrompikrin. Dieser Versuch spricht durchaus gegen Schischkoff's Annahme für die Constitution des Knallquecksilbers. Denn enthielte die Knallsäure 1 Aeq. Nitroacetonitril + 2 Aeq. Cyansäure und



die Isocyanursäure 1 Aeq. Nitroacetonitril + 1 Aeq. Säure, so müsste erstere bei obiger Zersetzung Kohlensäure abgeben als letztere, während doch das Quecksilber gar keine Kohlensäure liefert.

Die Zusammensetzung der Isocyanursäure ist scheinlich complicirter als die der Knallsäure.

## XXVI.

### Ueber die Bildung des Indigblaus.

Von

Ed. Schunck.

(Philos. Magaz. (4.) XV. No. 98. p. 117.)

(Fortsetzung von Bd. LXXIV, 102.)

Das *Indifulvin*, welches durch Verdampfen seiner alkoholischen Lösung als eine röthlichgelbe harzähnliche opacere Masse erhalten wird, ist trocken, spröde und zerbröckelt zu Pulvern, und völlig unlöslich in Aetzalkalien (Unterschied von Indiretin), selbst wenn es darin mit Traubenzucker oder Zinnchlorür gekocht wird (Unterschied von Indirubin). Mit starker Natronlauge behandelt giebt es keine Spur, mit Kalikalk geglüht eine merkliche Menge Ammoniak. Auf Platinblech erhitzt schmilzt es, brennt dann mit heller Flamme und hinterlässt schwer verflüchtliche Kohle. In einem Glasrohr erhitzt giebt es wie Indigo, Dämpfe von starkem Geruch, welche sich zu braunem Oel und schliesslich zu einer festen krySTALLINISCHEN Masse verdichten.

In kalter concentrirter Schwefelsäure löst es sich in grünlich brauner Farbe und diese wird beim Erwärmen schwarz, indem sie schweflige Säure entwickelt.

Kalte und kochende Salpetersäure von gewöhnlicher Concentration wirkt nicht sehr auf Indifulvin, aber rauchende Säure giebt damit eine röthlich gelbe Lösung.

aus welcher Wasser orangefarbige Flocken fällt. Wird die Lösung gekocht und verdampft, so bleibt eine röthlich-gelbe harzartige, in Alkohol und Alkalien lösliche Masse zurück, welche an Wasser eine krystallisirbare Substanz abgibt, die nicht Oxalsäure ist.

Zweifach chromsaures Kali und Schwefelsäure zersetzen das Indifulvin nur langsam und Chlor verwandelt es in einen röthlich gelben in Alkalien löslichen Körper.

Die beiden einzigen zur Analyse geeigneten Proben des Indifulvins, welche der Verf. erhielt, hatten verschiedene Zusammensetzung, und wenn sie beide, wie voraussetzen, rein waren, so giebt es zwei Substanzen mit den allgemeinen Eigenschaften des Indifulvins, deren Formeln unter einander und zu der des Indicans in einfacher Beziehung stehen.

Die Zusammensetzung der einen (a) ist  $C_{22}H_{10}NO_3$ , die der andern (b)  $C_{44}H_{19}N_2O_3$ ; der Verf. benennt die erste mit a Indifulvin, die zweite mit b Indifulvin.

Die Analyse lieferte für 100 Th.:

	a.	Berechnet.	b.	Berechnet.
C	73,40	73,33	78,32	78,80
H	5,39	5,55	5,81	5,67
N	8,12	7,77	8,56	8,35
O	—	13,35	—	7,18

Das *Indihumin* ist ein sepia-braunes Pulver, unlöslich in Wasser und Alkohol, löslich in Alkalien mit brauner Farbe und daraus mit Säuren fällbar. Auf Platinblech schmilzt es nicht und verbrennt leicht vollständig. Es löst sich leicht in siedender Salpetersäure, und die gelbe Lösung hinterlässt, verdampft, einen orangegelben in Wasser unlöslichen Rückstand.

Das Auftreten des Indihumins unter den Zersetzungsprodukten des Indicans ist so spärlich, dass man es bisweilen nicht einmal auffindet, und die Ursache seiner Bildung ist noch nicht klar. Das einzige Mal, wo es in hinreichender Menge erhalten wurde, war durch Verdampfen eines weingeistigen Waidextracts, Zusatz von Wasser zum Rückstand, Versetzen des Filtrats mit Schwefelsäure, Abfiltriren, Absonderung des im Filtrat ausgeschie-

denen Indigblaus, Kochen des davon Abfiltrirten, W des hierbei abgeschiedenen braunen Pulvers mit V und Erschöpfen desselben mit einer siedenden Mi von Alkohol und Ammoniak. Der hierbei bleibend lösliche Rückstand, das Indihumin, lieferte fo procentige Zusammensetzung, entsprechend der  $C_{20}H_9NO_6$ .

		Berechnet.
C	62,86	62,82
H	4,71	4,71
N	7,19	7,33

Das *Indifuscin* wird stets als dunkelbraunes Pul gewonnen, dem Indihumin sehr ähnlich. Es löst sich in siedendem Wasser und nur spärlich in kochend kohol, dagegen leicht in alkoholischem Ammonia scheidet sich aus diesem grossentheils in braunen K bei Zusatz von Säuren aus. Auch wässrige Lösung ätzenden und kohlen-sauren Alkalien lösen es mit b Farbe, die ammoniakalische Lösung giebt braune schläge mit den Salzen von Baryterde, Kalk, Ma Thonerde, Eisen, Zink, Kupfer, Blei, Quecksilber und in denen alles Indifuscin enthalten ist.

In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit b Farbe und entwickelt beim Erhitzen schweflige Schwefelsaure chromsaure Kalilösung färbt sich grün. Siedende verdünnte Salpetersäure oxydirt liefert Oxalsäure und Pikrinsäure. Chlor greift es verwandelt es in eine amorphe in Alkohol lösliche Masse.

Trocken destillirt giebt das Indifuscin Dämpf Geruch brennenden Torfs und ein öliges Destilla Luftzutritt verbrennt es, ohne zu schmelzen, und Asche zu hinterlassen, schwer.

Das Indifuscin entsteht stets bei Zersetzung de cans, jedoch am reichlichsten, wenn letzteres vorh Wasser und Sauerstoff in Berührung war. Inzw zeigen die Analysen, dass es keine homogene Su sei trotz der äusserlich übereinstimmenden Eigensch Der Kohlenstoffgehalt schwankt zwischen 59,4 und 67

gehalt zwischen 5,78—7,12 p. C. und der  
 lte zwischen 29,12 und 20,03. Dennoch be-  
 Verf. zwei Formeln als Extreme, nämlich  
 l  $C_{22}H_{10}NO_5$  und giebt der letztern Substanz  
*Indifuscon*, insofern sie aus ersterer durch  
 rlust entstanden gedacht werden kann. Und  
 ess sich durch Kochen mit Natronlauge aus  
 n mit 60 p. C. Kohlenstoff eines mit 63,22  
 n, aber es gelang nicht, eine Substanz von  
 Zusammensetzung zwischen den beiden For-  
 nnen.

*Indiretin* scheidet sich aus seiner alkoholischen  
 unkelbraunes glänzendes Harz aus, ähnlich  
 n, aber leicht löslich in allen alkalischen  
 Auf Platinblech schmilzt es, brennt mit  
 der Flamme und hinterlässt eine langsam  
 Kohle. Bei trockner Destillation giebt es  
 e Dämpfe und ein öliges Destillat. In kalter  
 Schwefelsäure löst es sich mit brauner Farbe,  
 armen schwarz wird, indem sich schweflige  
 elt. Siedende Salpetersäure zersetzt es und  
 ng hinterlässt einen braunen harzigen Rück-  
 löslich in Wasser ist und etwas Pikrinsäure  
 n Natronlauge und Kalikalk verhält es sich

e ammoniakalische Lösung fällt Chlorbarium,  
 und salpetersaures Silberoxyd und entfärbt

Die alkoholische Lösung giebt mit Blei-  
 in Essigsäure löslichen Niederschlag und  
 upferoxyd fällt aus ihr theilweis die braune

für das Indiretin gegebene Formel  $C_{36}H_{20}NO_{13}$   
 erf. nach den neuern Analysen in  $C_{36}H_{17}NO_{10}$ .

		Berechnet.
66,09	65,96	66,05
5,46	5,60	5,19
3,84	3,81	4,28
—	—	24,48

Die analysirten Proben waren bei 100° C. u. 190° C. getrocknet und die Differenz im Wassergehalt den frühern setzt der Verf. nicht auf Rechnung einer oder weniger vollständig getrockneten Substanz, er weiss sie nicht zu erklären.

So weit die Beschreibung der in Wasser unlöslichen Zersetzungsprodukte des Indicans durch Säuren. Um diese in Wasser löslichen zu erhalten, wurde die Zersetzung mittelst Schwefelsäure bewerkstelligt und nach Entfernung der unlöslichen Produkte die schwefelsaure Lösung mit kohlen-saurem Bleioxyd digerirt, das Filtrat mit Wasserstoff vom Blei befreit und dann in dem früh erwähnten Verdunstungsapparat mittelst eines Luftstroms eingedampft. Der hellbraune Syrup, welcher hinterliess, löste sich fast völlig in Alkohol und diese Lösung mit ihrem zweifachen Volum Aether vermischt. Nach 24 Stunden hatte sich ein brauner Syrup abgesetzt, dessen Oberfläche und an den Glaswänden absetzten sich feine weisse Krystalle, die auch bei der Zersetzung des Indicans auf dieselbe Art beobachtet wurden und als dessen Zersetzungsprodukt unter gleichen Umständen auftreten. Diese Krystalle, durch Abpressen, Umkrystallisiren aus Wasser mittelst Thierkohle, und aus Alkohol gereinigt, hatten alle Eigenschaften und die Zusammensetzung des *Leucins*.

Der gleichzeitig mit dem Leucin vermittelst Aethers ausgefällte braune Syrup bestand wesentlich aus dem durch Zersetzung des Indicans gebildeten *Zucchin*, die eine andere Zusammensetzung als die andern *Zucchin*-arten hat und darum vom Verf. *Indiglucin* genannt. Um dieses rein zu erhalten, wurde der braune Syrup mit Bleizuckerlösung vermischt, der geringe entstandene Niederschlag abfiltrirt und das Filtrat mit Ammoniaklösung worauf die gelbe Indiglucin-Bleiverbindung niedergefallen. Diese zersetzte man mit Schwefelwasserstoff und digerirte die Lösung so lange mit Thierkohle, bis sie entfärbt wurde. Nach dem mit Bleizucker und Ammoniak einen rein weissen Niederschlag gab. Der beim Verdampfen über Schwefelsäure resultirende Syrup wurde in Alkohol gelöst und

ausgefällt und man gewann so einen blässlichen Niederschlag von süßlichem Geschmack.

Nach den vorher angeführten Eigenschaften ist nur noch hinzuzufügen: Die wässrige Lösung des Indigblaus wird mit Barytwasser erst nach Zusatz von Alkohol trüblich, es fällt ein gelber Niederschlag. Sie löst Kalkerde auf, die sich beim Kochen abscheidet, beim Erkalten scheidet sie beim Kochen einen voluminösen Niederschlag ab, der sich beim Erkalten völlig auflöst. Bei Zusatz von Alkohol zu dieser Lösung fällt ein weißer Niederschlag zu Boden und die Lösung wird wieder klar. In der Nähe.

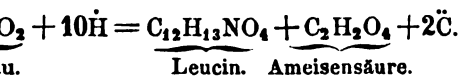
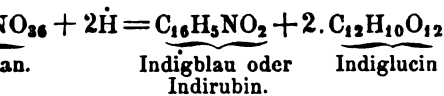
Die Salpetersäure liefert Indiglucin. Oxal- oder Essigsäure vermischung geht es keine Gärung ein, sondern die Lösung allmählich sauer.

Die Substanz besteht aus  $C_{12}H_{10}O_{12}$ , ihre Bleisalze  $C_{12}H_9O_{11}Pb_4$ , im Vacuo getrocknet. Die Zahlen sind für letztere

		Berechnet.
C	11,75	11,69
H	1,66	1,46
Pb	72,10	72,55

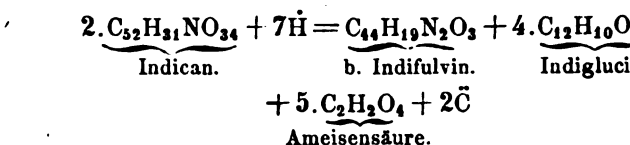
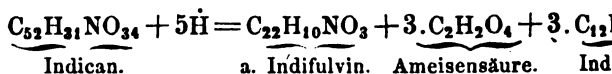
Die Hauptprodukte, welche beim Destilliren der Substanz mit Schwefelsäure entweichen, sind Kohlenstoffdioxid (als Bleisalz dargestellt), Essigsäure (als Bleisalz gewonnen) und eine fettige Säure, wahrscheinlich Indigblausäure, die in geringer Menge dem essigigen Destillat beigemischt war.

Bisherigen lässt sich nun die Zersetzung des Indigblaus durch Säuren in die verschiedenen Produkte durch Schemata erläutern:



Die Zersetzung des Indigblaus in Leucin u. s. w. lässt sich nicht auffinden, ehe die Atome des Indicans sich

zu Indigblau zusammenordnen; denn das fertige Indigblau wird durch verdünnte Säuren nicht zersetzt.



Die Bildung der Propionsäure, Essigsäure und Ameisensäure, welche nur stattfindet, wenn nicht Indigblau, sondern Indirubin entstehen, geht augenscheinlich auf Kosten der Indigblaugruppe antheils sich zersetzenden Indigglucins vor sich ( $C_{12}H_{10}O_{12} = C_6H_6O_4, C_4H_4O_4$  und  $2\ddot{C}$ ), daher werden auch in diesen Fällen nicht 3, sondern 2 oder 1 Atom Indigglucin verschieden. Einige von diesen Zersetzungsprodukten vereinigen sich dann mit dem Rest, andere treten frei auf, wie z. B. bei der Bildung des Indihumins; dieses entsteht durch Vereinigung der Essigsäure mit den Atomen der Indigblaugruppe, während des Indifuscon aus Indigblau und Essigsäure nebst Propionsäure gebildet gedacht werden kann, Indifuscin durch Hinzutritt von Propionsäure und Essigsäure zur Indigblaugruppe.

Es versteht sich von selbst, dass bei allen diesen Zerlegungsgleichungen, in denen man eines der entstehenden Produkte sich zusammengesetzt vorstellt aus Indigblau und einer der genannten Säuren oder anderer Körper, die Säure

Indihumin = Indigblau + Essigsäure.

a. Indifulvin = Indigblau + Propylaldehyd — Was nicht das Indigblau als solches in Verbindung angeordnet werden darf, sondern nur die Elemente in dem

niss, wie sie das Indigblau constituiren. Denn sonst müsste sich aus jedem der Stoffe Indigblau oder dessen Zersetzungsprodukte gewinnen lassen, was nicht der Fall ist. Wenigstens gelang es nicht, durch Behandlung mit Natronlauge aus Indifuscin Anthranilsäure darzustellen.

Aber es kann durch die Zerlegungsschemata angedeutet werden, dass die Elemente, welche unter den obigen Umständen Indifulvin, Indihumin etc. bildeten, unter andern unbekanntem Verhältnissen entsprechende Mengen Indigblaus gebildet haben würden, und dass das Indigblau nicht als präexistirend im Indican anzunehmen ist.

---

## XXVII.

### Identität der Nitrosalicyl- und Anilotinsäure.

Die von Piria jüngst in Abrede gestellte Identität der Anilotinsäure mit der Nitrosalicylsäure (s. dies. Journ. LXVIII, 41) behauptet neuerlich dennoch Strecker (Ann. d. Chem. u. Pharm. CV, 299), da die angeblichen Differenzen in den Eigenschaften beider Säuren, welche Piria hervorgehoben hatte, nicht vorhanden seien.

Denn was die Löslichkeit der Silbersalze anlangt, so sind beide in kaltem Wasser schwer löslich, indem 1 Th. nitrosalicylsaures 1200 Th. braucht und das anilotinsaure fast genau eben so viel. Aehnlich verhält es sich mit der Löslichkeit der beiden freien Säuren: von heissem Wasser brauchte die Nitrosalicylsäure 34 Th., die Anilotinsäure 35 Th.; an Wasser von 16° erstere 1539 Th., letztere 1538 Th. von 17°. Die beim Erkalten der warm gesättigten Lösungen beider Säuren abgeschiedenen Krystalle waren beide wasserfrei. Aus Aether kann man die Krystalle beider Säuren sowohl wasserfrei als wasserhaltig bekommen; an trockner Luft verlieren die wasserhaltigen Krystalle ihr Wasser völlig. Anilotinsäure, aus Aether krystallisirt, verlor bei 100° 12,2 p. C., Nitrosalicylsäure



aus Aether, zwischen 12,6 und 13,2 p. C., also 3 Atome H.

Der neutrale anilotinsäure Baryt war leicht löslich in Wasser, enthielt 11,7 p. C. = 4 Aeq. Wasser und 10,3 p. C. Nitrosalicylsäure (12,6 p. C. Marchand) und 30,3 p. C. das basische Barytsalz enthielt 9,6 p. C. Wasser und 10,3 p. C. Baryt, während das entsprechende Nitrosalicylsäure Salz 9,4 p. C. Wasser gab und Marchand darin 4 Atome Baryt fand. Der Barytgehalt des Salzes  $\text{BaC}_{14}\text{H}_4\text{NO}_6$  berechnet sich zu 45,5 p. C. Darnach verlieren bei 140° 4 Atome Wasser = 9,7 p. C. und hinterläßt das Salz von obiger Zusammensetzung.

Der einzige Unterschied, den der Verf. nicht erklären konnte, blieb in der Farbe. Die Salze der Anilotinsäure mit 1 Aeq. Alkali sind farblos (nach Piria), während der Verf. konnte sie nie farblos erhalten. Die Färbung der Nitrosalicylsäuren Salze den anilotinsäuren gegenüber ist also aber allein nicht die Annahme einer Verschiedenheit zu fertigen.

---

*Anm.* Mit Versuchen über den Nachweis der Identität der beiden oben genannten Säuren habe ich mich seitdem falls längere Zeit schon beschäftigt und ich ging von Strecker's Voraussetzung aus. Aber meine Vermuthung, obwohl sie in vielen Punkten, wie in dem Verhalten des Silbersalzes, mit denen Strecker's übereinstimmt, weicht doch in andern Abweichungen blicken. Die Differenzen mit Marchand's Angaben bewogen mich, alle drei Säuren von Neuem darzustellen, die aus Indigo, Salicylsäure, Salicin, und ihre Verbindungen parallel zu studiren, worin ich zur Zeit noch beschäftigt bin.

Eine beträchtliche Abweichung fand ich zunächst in dem Verhalten der freien Säuren gegen concentrirte Salpetersäure, diese löst und entwässert leicht und ohne Zerfall die Anilotinsäure und Nitrosalicylsäure, aber sie zerstört stets die Indigsäure selbst bei grösster Vorsicht und Erwärmung, und während ich von beiden erstern farblose Krystalle daraus erhielt, war dies bei der Indigo

der Fall. Die Anilotinsäure kann leicht farberwerden, die Indigsäure, wie es scheint, nie. Ferner eine Differenz in den Barytsalzen, zwischen Strecker. Durch Absättigung der Anilol- oder Nitrosalicylsäure mit kohlenstoffsaurem Baryt er- aus dem Filtrat sogleich ein krystallinisches Salz von gelbrothen kugeligen Aggregaten, ent-  $\text{BaC}_{14}\text{H}_4\text{NO}_9 + \text{BaH}$ , welches bis  $165^\circ$  nur 2,2 p. C. Chlor und 46,1 p. C. Baryt enthielt. Aus der davon (über Schwefelsäure verdampfend) sich gelbe Krystalle aus, die bis  $200^\circ$  nur 10 p. C. Chlor und der Formel  $\text{BaC}_{14}\text{H}_4\text{NO}_9 + 3\text{H}$  ent- weitem Versuche sind auf die Gewinnung der Barytsalze in messbaren Krystallen und auf die Gewinnung der Aetherarten gerichtet. Ich werde sie bald berichten.

W.

## XXVIII.

### Glykolsäure aus Essigsäure.

R. Hofmann gemuthmasste Entstehung eines Barytsalzes aus einem monochloressigsäuren (s. Ann. Chem. LXXI, 238) hat Kekulé durch Untersuchung Hofmann dargestellten Präparate bestätigt (Ann. Chem. Pharm. CV, 286).

Diese Thatsache besonders darum bemerkenswerth, weil sie das erste Beispiel darbietet für die Entstehung einer zweibasigen Säure (Glykolsäure) aus einer einbasigen Essigsäure, und weil sie darthut, dass nur der Austritt von Chlor und der Austritt von Wasserstoff es ist, durch welches aus dem einatomigen Radical ein zweiatomiges Radical entsteht, ganz analog ist der Uebergang des einatomigen Radicals in das zweiatomige Glykolradical.

Durch Erhitzen des monochloressigsäuren Kalisalzes, die zurückbleibende, in kaltem Wasser unlösliche

weisse Pulver kann nichts anders sein als Glykolid, sich durch Kochen mit Kalkwasser sogleich in glykolsauren Kalk verwandelt. Man kann sämtliche gebildete Glykolsäure gewinnen, indem man entweder die zur Trockendampfung gedampfte Lösung des bis  $120^{\circ}$  erhitzten Kalisalzes mit Alkohol und Aether auszieht oder sie mit Kalkwasser kocht und das Kalksalz auskrystallisirt. Am farblos erhält man die Säure, wenn die Lösung des monovalenten essigsauren Kalis in zugeschmolzener Röhre eine Zeitlang bis  $140^{\circ}$  erhitzt wird.

Der Verf. hat die so erhaltene Säure und deren Salze genau untersucht, da noch manche Widersprüche über die Natur und ihr Silbersalz kursiren.

Die *Glykolsäure*, direct dargestellt, war nicht krystallisirt zu erhalten, aber wohl, wenn sie aus dem Silberoxyd mittelst Schwefelwasserstoff abgeschieden war. Die grossen strahlig gruppirten Krystalle sind ausserordentlich zerfliesslich und lösen sich leicht in Alkohol und in Aether.

Das *Kalksalz* giebt beim Erkalten der heissen einigermassen concentrirten Lösung sternförmige Gruppen von feiner Nadeln, welche einen dicken Brei bilden. Die grossen glänzenden Krystalle lösen sich wenig in kaltem Wasser, verlieren bei  $100^{\circ}$  ihr Krystallwasser und haben die bekannte Zusammensetzung  $C_4H_3CaO_6$ .

Das *Barytsalz*, wie das vorige durch das Oxyd dargestellt, ist weit löslicher als jenes und giebt wasserhelle Krystalle aus nicht zu concentrirter Lösung, sonst Krusten. Es hat alle von Socoloff und Strömeyer angeführten Eigenschaften.

Das *Bleisalz* scheidet sich in kleinen, warzigen Gruppen aus, wenn eine heisse Lösung von glykolsaurem Kalis mit essigsaurem Bleioxyd vermischt, erkaltet.

Das *Silbersalz*, wie das vorige bereitet, scheidet sich in Krystallblättern aus, die gar nicht in Alkohol, wenig in kaltem Wasser, leichter in heissem sich lösen, aber sich zerlegen, indem Reduction von Silber eintritt. Das bei  $100^{\circ}$  getrocknete Salz besteht aus  $AgC_4H_3O_6$ .  
100 Th.:

		Berechnet.
C	13,12	13,11
H	1,65	1,64
Ag	59,03	59,02
O	—	26,23

Wie das monochloressigsäure Kali verhält sich auch das Ammoniumoxydsalz, es zerfällt in Salmiak und Glykolsäure.

Um zu erfahren, ob eine analoge Zersetzung auch bei den aromatischen Säuren eintrat, hat der Verf. monochlorbenzoësaures Kali sowohl trocken als in wässriger Lösung bis 200° erhitzt. Wäre die Voraussetzung richtig gewesen, so hätte sich Oxybenzoësäure bilden müssen ( $C_{14}H_4ClKO_4$  und  $2H = C_{14}H_6O_6$  und  $KCl$ ). Aber das Zersetzungsprodukt reagirte nicht sauer, sondern alkalisch und wahrscheinlich hatten sich Chlorbenzol und kohlensaures Kali gebildet.

## XXIX.

### Notizen.

#### 1) Ueber die elektrolytische Abscheidung des Kalium.

(Briefliche Mittheilung v. Herrn E. Linnemann in Frankfurt a. M.)

Bei der elektrolytischen Zerlegung des Cyanaliums nach meiner Methode (dies. Journ. LXXIII, 415) fand Herr Prof. Böttger, von welchem wichtigen Einflusse dabei die Form und Dicke der Elektroden sei, indem ein Versuch mit dem ursprünglich angewandten Coakstücke, das dick und plump war, schlechterdings nicht gelingen wollte. Herr Prof. Böttger machte mich darauf aufmerksam, dass es, da ich keine Maasse angegeben habe, und die Zeichnung der Polspitze ziemlich plump ausgefallen ist, noch manch Anderem so gehen möchte. Er schlug mir daher vor, eine ganz bestimmte Grösse und Dicke für diese Elektrode anzugeben. Wird ein gewöhnlicher Graphitbleistift der Länge nach gespalten,

das Graphitstäbchen losgetrennt, gespitzt und als Elaychlorür verwandt, so ist der Erfolg unfehlbar und lässt nichts zu wünschen übrig.

In der oben citirten Abhandlung ist übrigens Z. 13 v. u. zu lesen *Vermeidung* statt *Verminderung*.

## 2) Ueber die Constitution des Aldehyds und Chlorelays

Um die Beziehungen des Aldehyds zum Chlor zu erforschen, hat Dr. A. Geuther (Ann. d. Chem. u. Pharm., CV, 321) mehrere Versuche angestellt.

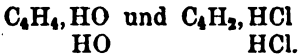
Dass beide Verbindungen nicht wie Oxydation Chlor-Produkte desselben Radicals zu betrachten schliesst der Verf. aus seinen Experimenten, welche den Austausch der Chloratome des Chlorelays mit gleichviel Sauerstoffatomen nicht gestatteten. Als Elaychlorür 2 Aeq. Silberoxyd bis  $120^{\circ}$  erhitzt wurde, fand man keine Bildung von Chlorsilber statt und die unterhalb der Oxydation geöffnete Röhre liess den lauchartigen Geruch von  $C_4H_5Cl$  bemerken. Aehnliches zeigte sich beim Erhitzen des Chlorelays mit Kalihydrat, wobei heftige Explosionen stattfanden.

Umgekehrt führten die Versuche den Sauerstoff des Aldehyds durch Chlor zu ersetzen, zwar zu der Bildung einer Chlorverbindung, aber nicht des Elaychlorürs. Zinnchlorid wurde Aldehyd zersetzt, es bildete sich nur Zinnchlorür, kein Zinnoxid. Die Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Aldehyd war heftig und es entwickelte sich nur wenig Chlorwasserstoff. Das Destillat war Phosphoroxychlorid, das unter  $100^{\circ}$  Uebergehen schied bei Zusatz von Wasser einen ölartigen Körper ab, der nach Waschen mit Wasser und Entwässern über ein Calcium fast vollständig zwischen  $59$  und  $61^{\circ}$  überging. Das Destillat war wasserhell, von süßlich ätherischem Geruch, 1,189 spec. Gew. bei  $4,3^{\circ}$  und hatte die Zusammensetzung  $C_4H_4Cl_2$ , war aber nur isomer mit Elaychlorür, denn es hatte ein anderes spec. Gew. und einen

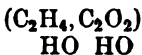
, wurde auch durch alkoholische Kalilösung nur  
erig zersetzt.

Verbindung hält der Verf. für den wahren Chlor-  
Glykols, nicht das Elaylchlorür, wie Würtz an-

s spezifische Volum des Sauerstoffs (nach Kopp)  
d ein anderes als im Alkohol und derselbe im  
ahrscheinlich mit Wasserstoff zu H verbunden  
int der Verf., sei er im Aldehyd mit Kohlenstoff  
zu  $C_2O_2$ , und dann wäre die rationelle Formel  
yds  $C_2H_4, C_2O_2$ , und die der eben erwähnten  
ndung  $C_2H_4, C_2Cl_2$ , während die des Alkohols  
elays sind:



a diese Annahme sucht der Verf. die Schwierig-  
ngehen, welche die Entstehung des einatomigen  
ols aus dem zweiatomigen Elayl darbietet, und  
e Ableitbarkeit der zweiatomigen Alkohole in's  
stellen. Denn die das Aldehyd ausmachende  
pe ist zweibasiger (zweiatomiger) Natur und giebt  
er verbunden den zweiatomigen Glykolalkohol



diesem Gesichtspunkt ausgehend betrachtet der  
Aldehyd als den Aether des Glykolalkohols und  
yde überhaupt als die Aether der zweiatomigen

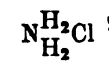
weitere Entwickelung seiner Ansichten, von denen  
noch Einiges über die Säuren mittheilt, behält  
ausführlichen Betrachtungen vor.

#### *Ueber die Einwirkung von Ammoniak auf Allyltribromür*

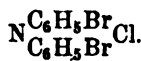
von J. Simpson (*Compt. rend.* 1858. t. XLVI. (No. 16.)  
eine neue Base erhalten, über welche er Folgendes

Das Allyltribromür durch Behandlung des J mit überschüssigem Brom erhalten, wird durch Am zerersetzt unter Bildung eines schweren Oels, das b Eigenschaften zeigt und wegen seiner Zusammens bemerkenswerth ist.

Um diesen Körper zu erhalten, mischt man 1 V bromür mit ungefähr 6 Vol. einer Lösung von Am in schwachem Alkohol. Man erhitzt dieses Geme einer zugeschmolzenen Röhre, während ungefähr Stunden im Wasserbade. Die Zersetzung tritt fast blicklich ein, unter Ausscheidung einer beträcht Quantität von Bromammonium. Nach dem Erkalten man dieses Salz ab und versetzt das Filtrat mit grossen Menge Wasser. Die Flüssigkeit trübt sich alsbald, und nach einiger Zeit scheidet sich die ne in Form eines schweren Oeles ab. Man wäscht d mit Wasser, löst es in Chlorwasserstoffsäure und ver die Lösung im Wasserbade zur Trockne. Das Salz wird darauf wieder in Wasser gelöst, wodu Spur einer öligen Masse abgeschieden wird und die abermals verdampft. Nach der Behandlung des Sal Aether, in welchem es kaum löslich ist, trocken dasselbe unter der Luftpumpe. Die Analyse zeigt, das auf diese Weise erhaltene Salz ein Chlorammon in welchem 4 Aeq. Wasserstoff durch 2 Aeq. des basischen Radicals bromirtes Propylen  $C_6H_5Br$  ersetzt



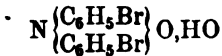
Chlorammonium.

Chlorür des Bromo-  
propyl-Ammoniums.

Es wurden folgende Zahlen erhalten:

	Berechnet.	Gefunden.		
		I.	II.	III.
Kohlenstoff	24,69	24,40	23,80	23,
Wasserstoff	3,43	3,64	3,76	3,
Chlor	12,18	12,65	—	—
Brom	54,88	52,80	—	—
Stickstoff	4,80	4,77	—	—

chlorür ist vollkommen neutral, schwach gelblich, sehr löslich in Wasser und in Alkohol, wenig flüchtig. Sein süßes und aromatischer Geschmack ist charakteristisch. Kali oder Ammoniak fällt sie in Form einer öligen süßschmeckenden Base ab, die alkalisch auf Lakmus reagiert, aber nur die alkalische Eigenschaften besitzt, denn sie fällt Kupfer- noch Silbersalze. Die Base ist schwach löslich in Wasser, leicht löslich in Schwefelsäure, Salzsäure, und Essigsäure. Der Verf. ist der Ansicht, dass die freien Zustände Sauerstoff enthält und ihre Zusammensetzung analog der des Kalis oder der Ammoniumsalze ist. Ihre Constitution würde in der Formel



sein, was durch den Versuch festgestellt

versuche sind in Würtz' Laboratorium angestellt

#### *Ueber die Hippursäure im Harn der Pflanzenfresser.*

Die Entdeckung des Uebergangs der Benzoësäure in Hippursäure im Organismus der Pflanzenfresser hatte zuerst W. Hallwachs entschieden, ob in dem Futter der Pflanzenfresser Benzoësäure oder ein Benzoylkörper vorliegt. Vielmehr hatte man das Cumarin fälschlich als Hippursäure gehalten und so die Umbildung erklärlich gemacht. W. Hallwachs hat nun eine Anzahl Futterpflanzen untersucht, deren Genuss im Harn von Kühen reichliche Mengen Hippursäure sich vorfinden, genauer untersucht er, ob weder Benzoësäure noch einen Benzoylkörper nachzuweisen ist (Ann. d. Chem. u. Pharm. CV, 207). Da nun die Bildung von Hippursäure aus Cumarin im Organismus nachweisbar war, so muss die erstere eine Verbindung sein als Benzoësäure oder Cumarin in der Natur der Pflanzenfresser haben.



Die Methoden, deren sich der Verf. bedient hat sowohl die Hippursäure als die Benzoësäure oder Benzoylstoff zu ermitteln, waren folgende.

Die Hippursäure genau zu bestimmen, muss mann's Verfahren eine Modification erleiden. Wenn nämlich der mit Ueberschuss von Oxalsäure versetzte alische Auszug des eingedampften Harns zur Trock gebracht ist und der Rückstand mit Aetheralkohol ausge wird, so zeigt das verdunstete Filtrat fast stets n kopische Krystalle genau vom Habitus der Hippur krystalle. Diese Krystalle sind aber häufig nichts a als Oxalsäure; man muss sie daher noch weiter mi behandeln und aus dem hippursäuren Kalk die durch Salzsäure abscheiden u. s. w. So hat der V Fällen operirt, wo, wie beim Genuss des Cumarins, Mengen Hippursäure im Harn mit Sicherheit aufge werden sollten.

Um die Benzoësäure, als fertig gebildete, nach sen, waren die gewöhnlichen auf die bekannten schaften der Benzoësäure gegründeten Methoden reichend. Zur Nachweisbarkeit eines Benzoylk wurden die zu untersuchenden Gräser und Futterl mit solchen Reagentien behandelt, welche entweder B säure oder Bittermandelöl oder beides erzeugen, n Destillation mit Schwefelsäure und chromsaurem Ka Braunstein, mit verdünnter Salpetersäure und mit baryt.

Die Pflanzenstoffe wurden mit Alkohol und aus mit Kalkwasser extrahirt, es fand sich keine freie B säure im Extract. Dann fand Maceration mit Wass Destillation statt; es war eben so wenig Bittermande Destillat zu erkennen als nach Behandlung des Rück mit einer Emulsion süsser Mandeln.

Von dem alkoholischen Auszug jeder Pflanze v eben so wie von dem nachherigen wässrigen I 2—4 Unzen auf die oben angegebenen Arten zur Erke eines Benzoylkörpers behandelt. Es war zwar b Destillation mit Chromsäure und Mangansuperoxy Anwesenheit des Bittermandelöls erkennbar, aber

Menge, dass sie nur auf Rechnung der vorhandenen Proteinstoffen zu setzen ist.

Die Versuche mit dem Aetherauszug, also wesentlich mit Methylalkohol, lehrten, dass dieses die Bildung der Hippurinsäure verursacht.

### 5) Ueber die Spaltung des Piperins.

Die in v. Babo's und Keller's Versuchen (s. dies. Journ. Pharm., XII, 53) unbestimmt gebliebene Zusammensetzung der Piperinsäure zu erforschen hat Strecker (Ann. d. Pharm., CV, 317) nach demselben Verfahren dargestellt und wiederholt aus Alkohol umkrystallisiert.

Die Verbrennung im Sauerstoffstrom gab folgende Resultate für die procentige Zusammensetzung, entsprechend der Formel  $C_{24}H_{10}O_8$

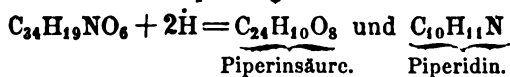
	Berechnet.		
C	65,9	65,9	66,06
H	4,6	4,7	4,59

Die Analyse stimmt die Analyse des Silbersalzes gut überein, welches bei  $100^\circ$  nichts verlor und die Zusammensetzung  $AgC_{24}H_9O_7$  besass

	Berechnet.		
C	44,3	44,4	44,3
H	2,9	2,8	2,8
Ag	33,2	—	33,1
			33,2

Die Resultate der von Keller und v. Babo untersuchten Salze stimmen ebenfalls mit der obigen Formel der Säure überein, andere wieder nicht.

Man nehme nun nicht Laurent's und Gerhardt's Formel, wie v. Babo und Keller gethan haben, sondern die Formel des Piperins,  $C_{34}H_{19}NO_6$ , zu Grunde, und betrachte sich dessen Spaltung am einfachsten



Nach dieser Formel dürfte die rationelle Formel des Piperins die folgende sein



und es entspräche also dem Benzopiperidin  $\begin{matrix} C_{14}H_{14} \\ C_{10}H_{10} \end{matrix}$   
 und dem Cuminpiperidin  $\begin{matrix} C_{20}H_{11}O_2 \\ C_{10}H_{10} \end{matrix}$  } N.

### 6) Ueber Chloralid.

Die Zersetzung des Chlorals mittelst Schwefel bei welcher Städeler die Bildung des Chloralids achtete (s. dies. Journ. XXXIX, 245), geht nach K (Ann. d. Chem. u. Pharm. CV, 293) am besten vor wenn man das einmal über Schwefelsäure destillierte mit dem gleichen Volum rauchender Schwefelsäure lange erhitzt, bis die Entwicklung von Chlorwasser und Kohlenoxyd aufhört und die von schwefeliger beginnt. Beim Erkalten erstarrt die auf der Schwefel schwimmende Oelschicht zu Krystallen von Chloralid, werden mit Wasser gewaschen, aus Alkohol umkrystallisiert und scheiden sich völlig farblos und rein aus. Ihre Eigenschaften sind die von Städeler beschriebenen, Schmelzpunkt  $108^\circ$ , ihr Siedepunkt  $260^\circ$ . Auch die Analyse stimmte mit Städeler's Zahlen gut überein, sie gab

C	18,64	
H	0,72	
Cl	65,84	66,15

Der Verf. erteilt also unter den verschiedenen für das Chloralid vorgeschlagenen Formeln der Städeler'schen  $C_{10}H_2Cl_6O_6$  den Vorzug, da sie auch ungezwungen die Entwicklung des Kohlenoxyds während der Darstellung erklären.  $3.C_4HCl_2O_2$  und  $H_2 = C_{10}H_2Cl_6O_6, 3HCl$  und

Ueber die rationelle Formel des Chloralids verweist der Verf. jeder Andeutung.

### XXX.

## Einige stickstoffhaltige Verbindungen.

Von

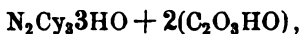
J. G. Gentele.

#### Bemerkungen über die knallsauren Salze.

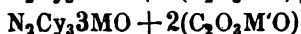
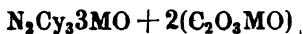
Liebig's und Gay-Lussac's Untersuchungen *knallsauren Verbindungen* hält man die Knallsäure *sammengesetzt*, wie die Cyansäure. Man hatte Schwierigkeit zu erklären, warum ein Theil des Silberoxyd im Knallsilber wohl durch Basen- und Chlorwasser gefällt werde, aber nicht der andere, welcher durch Salzsäure gefällt wird. Man nahm auch an, dass die *die Hälfte der Basis* durch Chloralkalimetalle gebildet werde, so dass z. B. durch Fällung von Knallsilber mit Kalium eine Verbindung entstehe, worin gleiche Theile Kali und Silberoxyd mit der Knallsäure verbunden seien.

Man hatte andere Gründe zu bezweifeln, dass die theoretischen Ansichten über die Zusammensetzung dieser Verbindungen in Gmelin's Handbuch der Chemie angeführt, richtig seien; und obgleich die Analysen Liebig's und Gay-Lussac's über das Knallsilber richtig sind wie der der andern Salze, so hat sich doch der Theorie beherrschende Fehler eingeschlichen, die Annahme, die Hälfte des Silbers werde durch Alkali, die andere Hälfte durch Salzsäure gefällt. Liebig fand aus 100 Th. Knallsilber 72,19 Silber; Descotills 71; Aber Liebig giebt an, dass, was auch ganz richtig ist, Kali höchstens 31,45 Silberoxyd fälle. Ferner würde aus 100 Th. Knallsilber 53,38 Chlorsilber aus der filtrirten Flüssigkeit fälle Salzsäure noch 53,73 er. Dies wären aber 107,11 Chlorsilber, welches nicht halt von über 80 p. C. Silber im Knallsilber enthalten. In der That wird aber durch Chlorkalium *nur* Chlorsilber gefällt; da sich nun das durch Chlor-

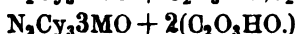
kalium und durch Kali fällbare zu dem nicht fällbaren Silber verhält wie 2 : 3, also nur  $\frac{2}{3}$  gefällt werden kann die theoretische Formel nicht richtig sein. Ich bin es anheim, ob nicht folgende Formel vorzuziehen ist, der ich zuvörderst zeige, dass sie mit allen Analysen mit allen übrigen Verhältnissen übereinstimmt, was dies keineswegs mit  $4C_2N_2H_2O$  als Atomencompound dem  $2H$  durch  $2M$  vertretbar wären, der Fall ist, und nachher darauf zurückkommen, welche Umstände für diese Formel sprechen. Diese Formel ist:



d. h. eine Sesquistickstoffcyansäure mit Oxalsäure verbunden. Silber ist durch Chlorometalle fällbar, und überhaupt giebt es viele Verbindungen,



wo das eine Metall ein anderes ist.



Im Knallquecksilber fand Howard 64,72 Hg. fand 56,9 Hg.

Die Formel  $N_2Cy_3, 3HgO + C_2O_3HgO, C_2O_3HO$  verlangt 64,67 Hg.

Die Formel  $N_2Cy_3, 3HgO + 2(C_2O_3HO)$  verlangt 56,9 Hg.

Wir sind Liebig noch den Dank für seine Bestimmungen schuldig. Nach ihm enthält Knallsilber 14,92 Kali und Knallsilbernatrium 11,34 Natron, und wohl kein Zufall, dass die Formel

$N_2Cy_3, 3AgO + 2(C_2O_3KO)$  erfordert 15,03 Kali

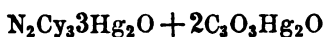
$N_2Cy_33AgO2(C_2O_3NaO) = 11,38$  Natron,

während die bisher angenommene Formel schlecht nicht zu seinen Resultaten passt. —

Die Aufstellung dieser Formel hat denselben Grund wie die der alten. Es wird nämlich bekanntlich unter denselben Umständen, wo sich das Knallsilber bildet, sowohl Oxalsäure als auch Oxalsäure gebildet. — Howard fand unter den Zersetzungsprodukten des Knallsilbers Oxalsäure. Ich habe hierüber einige Versuche angestellt. Das, was ich

hab, wird nur eine Anleitung für einen andern Chemiker dazu die Zeit hat, abgeben, die Untersuchung dieses Pulvers wieder aufzunehmen.

In meinen Versuchen giebt es Knallquecksilber, in dem das Quecksilber als Oxydul und als Oxyd enthalten ist. Letzteres hat Howard und Liebig untersucht. Ich habe ein Präparat dargestellt, welches das erstere enthält. Es gab 81,5—82,13 p. C. Hg. Zinnchlorür fällt diese Verbindung direct aus dem damit geringe Zeit gekochten pulverförmigen Knallquecksilber. Die Formel



82,1 p. C. Hg.

Das dieses Knallquecksilber noch nass in Wasser oder Alkohol zertheilt und mit Schwefelwasserstoffgas versetzt, so fällt Schwefelquecksilber, und die mit Ammoniak ersetzte Flüssigkeit giebt viel oxalsauren Kalk. Ich habe das Pulver nach dem Trocknen ebenso behandelt, um die Oxalsäure quantitativ zu bestimmen, und auf keine Art mehr möglich, Oxalsäure abzuscheiden. Salpetersäure löst beinahe alles auf; es bleiben nur einige Theile ungelöst, dabei ward kein Gas, aber ein zu stark reizender Geruch entwickelt. Ammoniak fällt aus dem gelösten Quecksilberoxydul. Aus dem Gelösten fällt Knallquecksilber ohne es zu schwärzen. In der Aufarbeitung hat sich kein Ammoniak gebildet.

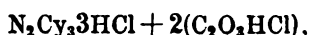
In der salpetersauren Lösung Salpetersäure zugefügt, fällt Ammoniak nichts mehr.

Der Kalk fällt nun eine kalk- und quecksilberhaltige Verbindung, welche leicht in Säuren, auch in Essigsäure löslich ist, und wiederholt mit Ammoniak gefällt wird.

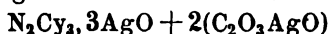
Salpetersäure löst es kalt wenig. Nur bei gewisser Verdünnung erfolgt Aufbrausen. Wird die Auflösung in der Retorte vorgenommen, so füllt sich die Retorte mit Ammoniakdämpfen. Das in mit Chlorcalcium versetztes Ammoniak geleitete Gas fällt aber keinen kohlen-sauren Kalk. Auch ist der der salpetrigen Säure. Die Auflösung erfolgt durch Ammoniak getrübt. Verdampft dasselbe mit der Flüssigkeit, so setzt sich eine Verbindung

ab, die Quecksilberoxyd enthält, nicht durch Ammonium fällbar.

Blausäure oder Cyansäure sind nirgends nachzuweisen, vielmehr scheint das obige kalk- und quecksilberhaltige Salz die Zusammensetzung  $N_2Cy_3 \cdot 3HgCl + 2(C_2O_3 \cdot HCl)$  haben, und die Säure also, welche den chlorcyanartigen Geruch verursacht, daher =



welches wieder den Versuchen von Liebig entspricht, nach welchem die Säure 2,5 mal so viel Chlor enthält, als das Chlorsilber, das beim Abscheiden derselben als Knallquecksilber gewonnen worden ist. Wird nämlich



durch  $10 HCl =$



zersetzt, so muss sie ihrem Gewichte nach enthalten so viel Chlor, als Chlorsilber an Chlor enthält.

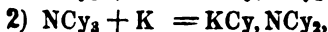
*Ich mache noch darauf aufmerksam, dass oxalsäurehaltiges Quecksilberoxyd durch Schlag verpuffen, und was Marchand in diesem Journal Bd. XIX, pag. 5 über die furchtbar explodirenden Cyanstickstoff angeführt hat.*

## 2. Ueber das Mellon und einige hieher gehörige Verbindungen.

Dieses Zersetzungsprodukt vieler Cyanverbindungen war Gegenstand mehrerer Erörterungen und Analysen. Liebig fand darin, wie wir wissen, keinen Wasserstoff, wohl aber andere Chemiker und dies zum Glück in Übereinstimmung mit den theoretischen Ansichten. Es braucht indessen keinen Wasserstoff zu enthalten, um ganz einfach sowohl seine Zusammensetzung als auch seine Zersetzungen erklären zu können.

Ist dasselbe nämlich  $C_6N_4 = NCy_3$ , so hat man folgende Zersetzungen:

a. 1) Es treibt in der Wärme Jod, Brom, Cyansilber, Wasserstoff, aus KJ, KBr, KS + CyS, und verbindet sich mit Kalium direct.



teht Nitrobicyan - Cyankalium, oder Mellon-  
 $\text{NCy}_2$ , worin  $\text{MCy}$  Basis,  $\text{NCy}_2$  Säure.

tzung dieser Verbindungen durch Säuren,  
 Cl, erhält man



omellon, entsprechend andern Cyanverbin-

$2\text{HCy}, \text{TeCy}$ , in denen H durch M vertreten

und daher die Eigenschaften einer Säure

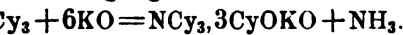
bedarf man also kein neues Radical für

enig wie für andere Cyanverbindungen.

ilauge zersetzt es sich beim Kochen unter

wicklung in mellonsaures Kali (cyanamelur-

Der Vorgang ist



ist folglich cyansaures Mellon  $\text{NCy}_3, 3\text{CyO}, \text{HO}$

ndungen mit Metalloxyden sind  $\text{NCy}_3, 3\text{CyO}, \text{MO}$ ,

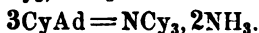
e auch dreibasisch sein, und die Ursache dazu

d Cannizaro (s. dies. Journal Bd. LII, 282.)

e Cyanamid, welches eine Basis ist. Es wird

erst in Melamin, dann in Mellon zersetzt.

st  $\text{NCy}_3, 2\text{NH}_3$ . Die Bildung folgende:



zung, die etwas grösser ist, als die, wobei es sich

es sein Ammoniak und es bleibt  $\text{NCy}_3$ , d. h. Mellon.

amin  $\text{NCy}_3, 2\text{NH}_3$  ist, kann es nur 1 Atom

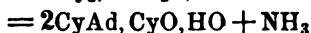
en, denn  $\text{NCy}_3$  spielt auch die Rolle einer

Basen. Diese ihre Verbindungen sind dann

s Melamin =  $\text{NCy}_3, \text{NH}_3 + \text{NH}_3 \text{HCl}$ .

*Zersetzungsprodukte des Melamins.*

verdünnte Salpetersäure



- Ammoniak. Das Ammelin  $2\text{CyAd}, \text{CyOHO}$

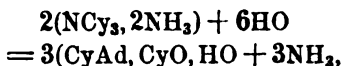
ch 1 Atom Säure auf, und die Verbindungen

$\text{CyAd}, \text{CyO}, \text{HO} + \text{CyAd}, \text{HCl}$  oder

$\text{CyAd}, \text{CyO}, \text{HO} + \text{CyAd}, \text{SO}_3, \text{HO}$ .



2) Durch längeres Kochen mit Salpetersäure oder andern Säuren entsteht aus



d. h. Ammelid und Ammoniak. Das Ammelid  $\text{CyAd}$ , oder d. h. cyansaures Cyanamid, ist nun keine eigentlich mehr, aber ihr eines Atom  $\text{HO}$  kann durch  $\text{MO}$  werden.

3) Den Uebergang aller Cyanide in Cyanide werde ich zum Gegenstand einiger besonderer Bemerkungen machen. Die Bildung dieser Säure steht im Zusammenhang mit der des Cyamelids, welches  $\text{CyAd}$ ,  $2\text{CO}$  und ebenfalls Cyanursäure liefern kann. Aber auch hier hält es sich wie mit der Knallsäure insofern, dass ihre ein- und dreibasische Natur behauptet worden ist, während sie nur einbasisch zu sein scheint, weshalb auch keine Analyse ihrer Verbindungen richtig trifft.

Diese Verhältnisse führen darauf hin, dass eine Reihe Cyanstickstoffe giebt, welches mich veranlasste, die sauren Verbindungen durchzusehen. Sie entsprechen scheinlich den Verbindungen  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}_3$ ,  $\text{NO}_4$ ,  $\text{NO}_5$ ,  $\text{N}_2\text{O}_3$ , welches bisher nicht bemerkt worden ist. Dies aber angenommen, wird die Natur so vieler Verbindungen, wie wir gesehen, viel erklärlicher, und es bedarf nicht der vielen neuen Radicale, um sich ihr Verhalten bei Verbindungen und Zersetzungen erklären zu können. Dass aber auch die Formeln für die angeführten Verbindungen andern bekannten analog sind, zeigt sich aus folgender Zusammenstellung:

$\text{HAd}, \text{HCl}$  salzsaures Ammoniak.

$\text{CyAd}, \text{HCl}$  salzsaures Cyanamid.

$\text{CyAd}, \text{HOSO}_2$  schwefelsaures Cyanamid.

$\text{HAd}, \text{HOSO}_2$  schwefelsaures Ammoniak.

$\text{HAd}, \text{NCy}_3 + \text{H}, \text{Ad}, \text{HOSO}_2$  schwefelsaures Melamid.

$\text{CyAd}, \text{HO}, \text{CyO} + \text{CyAdHOSO}_2$  schwefels. Ammelid.

### 3. Ueber die Entstehung des Mellons.

Durch Erhitzung des schwefelblausauren Ammoniaks,  $\text{S}, \text{H}, \text{Ad}, \text{CSy}, \text{HS}$  und wenig  $\text{CS}_2$  entwickelt werden,

Es ist bekanntlich eine Reihe neuer Verbindungen. Es zeigt sich, dass die folgenden Formeln, welche diesen Verbindungen entsprechen, den Vorgang viel besser bezeichnen, während sie zugleich angeben, warum dieselben sich als Wasserstoffsäuren verhalten, in denen 1 At. H, meist nur eines durch ein Metall vertreten wird.

- 1)  $4(\text{CyAd})\text{CyS HS}$  Alphensulfid.
- 2)  $5(\text{CyAd})\text{CyS HS}$  Phalensulfid.
- 3)  $6(\text{CyAd})\text{CyS HS}$  Phelensulfid.
- 4)  $7(\text{CyAd})\text{CyS HS}$  Argensulfid.

in Mellon; indem alles  $\text{CySHS}$  zerstört wird, welches dann  $3\text{CyAd} = 2\text{NH}_3 + \text{NCy}_3$  in Mellon übergeht, was bei der eintretenden Temperaturveränderung

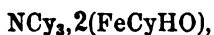
übertrifft ein bei der Erhitzung der Ueberschwefelblauwässer Völckel erhielt:

- 1)  $\text{CyAd}, 6\text{CyS HS}$  Melensulfid.
- 2)  $\text{CyAd}, 2\text{CyS HS}$  Xanthensulfid.
- 3)  $\text{CyAd}, \text{CyS HS}$  Phajensulfid.
- 4)  $2\text{CyAd}, \text{CyS HS}$  Leucansulfid.
- 5)  $\text{NCy}_2\text{CyS}, \text{HS} + 2\text{CyAd}, \text{CyS}, \text{HS}$ .

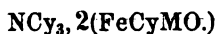
ebenfalls Mellon entsteht. Man hat hier eine sich anschließende Reihe Cyanamid-Schwefelcyanidverbindungen, welche immer mehr des letzteren Cyaneisensulfids, und Cyanamid lassen, welches in Mellon übergeht, wenn alle Schwefelblausäure zersetzt ist.

Die Zusammensetzung der Nitroprussidverbindungen.

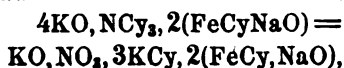
Die Zusammensetzung der Nitroprussidsäure ist wahrscheinlich folgende:



Nitroprussidmetalle aber



Nitroprussidnatron nämlich zerfällt durch Kochen in Stickgas, Eisenoxyd, Cyaneisenalkalimetall und cyaneisensaures Alkali. Man hat aber aus



welches letztere  $3\text{KCy}, 2\text{FeCy}$  Blutlaugensalz giebt Abscheidung von Eisenoxyd, wovon der Sauerstoff weise von  $\text{NO}_3$  genommen wird, daher sich Stickstoff wickelt.

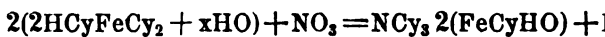
Wird die Formel so wie ich sie geschrieben habe genommen, so hat sie Aehnlichkeit mit der des Me

$\text{NCy}_3, 2(\text{HAD})$  Melamin,

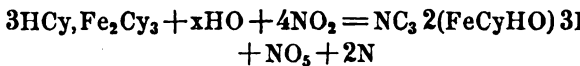
$\text{NCy}_3, 2(\text{FeCy}, \text{HO})$  Nitroprussidsäure.

Bei näherer Prüfung derselben wird man finden sie sämtliche Reactionen erklärt, ebenso die Bildung

Ich will hiermit nur einen Chemiker, der Zeit hat, ersuchen, in die Eisenblausäure  $2\text{HCyFeCy}$  sal Säure zu leiten. Der Erfolg ist offenbar derselbe der Einwirkung von Salpetersäure auf Blutlaugensal beide Verbindungen ebenfalls mit einander in Ber kommen. Er ist wahrscheinlich:



also die Ausbeute jedenfalls auch viel grösser, da secundären Zersetzungen stattfinden können. Die K der Nitroprussidsäure mit Stickoxydgas aus erst gel



nach Playfair, der auch die Bildung von  $\text{NO}_5$  hierb statirte, ist kostspieliger; aber jedenfalls würde die dieser Verbindung auf diese einfache von mir angegebenen die theoretische Zusammensetzung bestimmt an den Tag Zum Versuche lässt sich sogar statt  $2\text{HCyFeCy}_2$  ein Gemisch  $2\text{KCyFeCy}_2 + 2\text{SO}_2\text{HO}$  anwenden.

## XXXI.

# Die Dampfdichte einiger unorganischer Substanzen.

Von

H. St.-Claire Deville und L. Troost.

(*Compt. rend. 1857. t. XLV. (No. 20.) p. 821.*)

Bestimmung der Dampfdichte nach Dumas' Methode mit grosser Leichtigkeit ausgeführt werden, zu untersuchenden Körper so flüchtig sind, dass Oelbad und Glasgefässe anwenden kann. Nichts bei einer grossen Zahl von Mineralsubstanzen deren Siedepunkt fast immer sehr hoch liegt, und deshalb deswegen nur selten im Oelbade und in Gen Glas verflüchtigen lassen. Bei der Untersuchung eine allgemein anwendbare Methode der Bestimmung, selbst bei schwerflüchtigen Körpern, denen die Kenntniss der Dampfdichte so interessant ist, lassen wir zunächst zwei Aufgaben lösen, eine in dem Oelbade, durch welches die Wärme zugeführt wird, andere in Betreff der Natur der Gefässe, in welchen der Körper verdampft werden soll.

Die Versuche mit verschiedenen bei niedriger Temperatur siedenden Flüssigkeiten zeigten uns, dass durch Verdampfung derselben sehr leicht entsprechende Temperaturen erzielen kann, wie in dem Dampfgebläsethermometer bewiesen, wenn man die Vorsicht nimmt, den Einfluss der Wärmequelle, sowie den der Luft zu beseitigen. Die Einrichtung unseres Apparates beseitigt diese Fehlerquellen. Die Substanzen, welche am geeignetsten schienen, sind der Dampf des Quecksilbers, das nach Regnault's Versuchen bei 357° siedet und der Dampf des Schwefels, dessen Kochpunkt nach Versuchen von Dumas bei 440° liegt. In

beiden Fällen\*) bedient man sich desselben Apparats aus einer Quecksilberflasche besteht, welche nahe an abgeschnitten ist, so dass sie einen unten geschlossenen Cylinder bildet. In seinem Innern befinden sich durchlöchernte Scheidewände, zwischen welchen der etwa 6—8 Cm. vom Boden der Flasche entfernt gehalten wird. Kleine cylindrische Bleche, welche an den Wänden des Cylinders anliegen, bilden einen Mantel, welcher den Einfluss der Wärme des Feuermaterials, sowie den der umgebenden Luft beseitigt. Die obere Theil des Cylinders ist mit einem gusseisernen verschlossen, der zwei Oeffnungen hat, durch welche der ausgezogene Hals des Ballons und das Luftthermometer gesteckt werden können. Letzteres braucht nicht dichtet zu sein, weil es nur anzeigen soll, ob die Temperatur constant ist.\*\*)

Eine eiserne Röhre von 2 Cm. Durchmesser ist möglichst hoch oben in die Quecksilberflasche eingeschraubt, so dass zwischen ihrer Mündung und der Stelle, wo der Ballon sich in dem Halse verengt, eine Entfernung von etwa 8 Cm. besteht. Wenn man zum Versuch Schwefel anwendet, ist es gut, an dem Apparat eine dünnere Röhre aus Eisen zu befestigen, in welcher sich der Schwefeldampf verdichten kann und der flüssige Schwefel so weit erkaltet, dass er ohne sich zu entzünden ausströmen kann. Die Operation mit dem Apparate ist leicht auszuführen. Gewöhnlich destilliren wir 1 Kilogramm Schwefel und 1 Kilogramm Quecksilber. Der Versuch ist beendet, wenn aus der durch eine glühende Kohle heiss gehaltenen Röhre des Ballons kein Dampf mehr ausströmt. Wir geben einige Dampfdichten, die wir nach dieser Methode erhalten haben.

---

\*) Der Schwefel greift das eiserne Gefäss nicht an, nur die Membranen bedecken sich mit einer messingfarbenen Schicht. Magnetkies von der Zusammensetzung  $\text{Fe}_3\text{S}_4$ . Es werden hier die Analysen Wertheim's bestätigt, der dem Magnetkies die Formel  $\text{Fe}_3\text{S}_4$  giebt.

\*\*\*) Bei unsern letzten Versuchen liessen wir das Thermometer weg, da wir uns überzeugt hatten, dass bei guter Ausführung der Versuche die Temperatur constant bleibt.

Das *Chloraluminium*, das sich leicht verflüchtigen nur einen geringen aber voluminösen Rückstand uns folgende Zahlen, entsprechend der Formel:

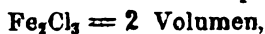


Quecksilberdampf bei 350°: 9,38 und 9,32; im Mit-

schwefeldampf bei 440°:\*) 9,34, 9,33, 9,37; im

4. berechnete Dampfdichte ist 9,31.

Dampfdichte des *Eisenchlorids* entsprechend der Formel:



in Schwefeldampf zu 11,42 und 11,37, im

39.

berechnete Dampfdichte ist = 11,25.

Im Ballon zurückbleibende Eisenchlorid krystallisiert in hexagonalen Tafeln, die im durchfallenden Licht eine sehr satte granatrothe, im auffallenden eine dunkelgrüne Farbe zeigen. Das Chloraluminium scheint die Form zu besitzen und zeigt ausserdem Pyramiden, welche auf das rhomboëdrische System deuten; auch ein sehr schöner Körper, dessen Krystalle äusserst zart und vollkommen farblos sind.

*Quecksilberchlorür*, dessen Dampfdichte wir gleichfalls bestimmten, obwohl sie schon von Mitscherlich bestimmt wurde, gab uns die Zahl 8,21, statt der berechneten 8,05, entsprechend der Formel:



Mitscherlich fand 8,35.

Wir theilen hier noch ein sehr merkwürdiges Beispiel mit, welches wir bei Bestimmung der Dampfdichte des *Chloraluminiums* erhielten, und welches zeigt, welche wichtigeren Analogie sich aus diesen Zahlen für die Analogie ergibt, welche sich für die chemische Formel von Verbindungen

ist dies die von Dumas gefundene Zahl; unsere Versuche zeigen sich zu einer etwas grössern, die aber bei der Berechnung nicht, das Resultat wenig ändern würde.

ergeben. Beim Erhitzen in Schwefeldampf fanden die Dampfdichte des Chlorzirkoniums

8,10 und 8,21; im Mittel 8,15.

Die gegenwärtig angenommene Formel des Zirkoniums ist:



oder in Zahlen 174,5. Da die Dampfdichten (nach dem einfachen Factor, der fast immer  $\frac{1}{2}$ , 1 oder 2 ist) dem Gesetz von Gay-Lussac genau proportionale Aequivalenten sind, so müsste das Produkt des Atoms 174,5 in die Dichte des Wasserstoffs 0,0692, die Dichte des Chlorzirkoniums sein, ist, nach der gewöhnlichen Regel und der gefundenen Dichte dieser gleich oder doppelt oder halb so gross sein, ist aber  $\frac{2}{3}$  so gross. Dieselbe Beobachtung macht man bei Chlorsilicium, so dass man, um eine Condensationszahl zu erhalten, gezwungen ist, die Dichte des Chlorsiliciums



und die des Chlorzirkoniums



zu schreiben; woraus sich die Dampfdichte des Chlorzirkoniums zu 8,02 ergibt, während wir sie = 8,15 gefunden haben. Diese Resultate bestätigen die Ansicht von Berzelius, welcher mit Berzelius und Dumas das Chlorzirkonium und das Zirkonium in dieselbe Gruppe von Elementen stellen.

Wir betrachten die Aufgabe der Bestimmung der Dampfdichte bei fester Temperatur, hervorgebracht durch das Quecksilber und kochenden Schwefel, als auf die einfachste und leichteste Weise gelöst, besonders durch die Methode den Vortheil gewährt, bei genügend hohen Siedepunkt der Substanz liegender Temperatur operiren, wodurch die durch Cahours' Arbeiten hervorgebrachten Anomalien beseitigt werden.

## XXXII.

die verschiedenen Zustände des aus  
den Verbindungen ausgeschiedenen  
Schwefels.

Von

S. Cloëz.

*(Compt. rend. 1858. t. XLVI. (No. 10.) p. 485.)*

Ich habe neuerdings einige Beobachtungen gemacht, welche ich die Ansichten Berthelot's\*) über die Verbindungen, welche zwischen den Zuständen des Schwefels in seinen Verbindungen und nach der Abscheidung desselben stattfinden, nicht theilen kann. Meine Arbeit enthält mehrere neue Thatsachen, stützt sich aber nicht allein auf bekannte Sätze, deren Richtigkeit schon nachgewiesen werden kann. Ich habe folgende Vermuthungen gemacht.

*Schwefel aus Chlor- oder Bromschwefel abgeschieden.* Chlor- und Gelis haben zuerst die Bildung von amorphen unlöslichen Schwefel durch Zersetzung des Chlor- oder Bromschwefels bei Gegenwart von Wasser beobachtet. Wenn Wasser in Ueberschuss angewendet und dasselbe in 5—6 Tagen mehrmals erneuert, so ist der ausgeschiedene Schwefel fast vollkommen unlöslich in Wasser und Kohlenstoff; er enthält nur 0,12—0,20 Theile löslichen, krystallisirbaren Schwefel. Man erhält aber ganz verschiedene Resultate, wenn die Zersetzung des Chlorürs sehr langsam vor sich geht; in diesem Falle kann der ausgeschiedene Schwefel bis 0,95 Theile löslichen und krystallisirbaren Schwefel enthalten. Man macht den Versuch in einer zu einer Spitze ausgezogenen Glasröhre oder in einer schlecht verschlossenen Flasche. Die Reaction ist erst nach sehr langer Zeit vollständig beendigt, je nach dem Feuchtigkeitszu-



stande der atmosphärischen Luft, deren Wassergehalt die Zersetzung des Chlorürs bedingt. Der Schwefel krystallisirt in dem Maasse, als er sich ausscheidet und erhält ihn endlich in grossen octaëdrischen, durchsichtigen Krystallen, die öfters mit einer dünnen Schicht von amorphen undurchsichtigen und unlöslichen Schwefel bedeckt sind.

Das Schwefelbromür verhält sich wie das Chlorür, es zersetzt sich viel langsamer, giebt aber dieselben Resultate.

Es ist also dargethan, dass die Schwefelchlorür- und das Schwefelbromür bei rascher Zersetzung unlöslichen Schwefel und bei langsamer löslichen Schwefel geben.

2) *Schwefel der unterschwefligsauren Salze.* Die chemische Constitution der unterschwefligen Säure kann auf verschiedene Weisen betrachtet werden: entweder als Schwefel darin, wie in der schwefligen Säure und Schwefelsäure als verbrennliches Element enthalten, wenn man diese Säure als eine Verbindung von schwefeliger Säure mit Schwefel, analog wie die Schwefelsäure eine Verbindung von schwefeliger Säure mit Sauerstoff betrachtet, so ist der Schwefel in zwei verschiedenen Zuständen enthalten: ein Theil ist im elektropositiven, ein Theil im elektronegativen Zustande vorhanden. Wenn man die eine oder andere Hypothese annimmt, so wird es nachzuweisen sein, ob zwischen dem elektropositiven Zustande des verbundenen Schwefels und den verschiedenen Löslichkeitszuständen des freien Schwefels constanten Beziehungen statthaben. Die zahlreichen in dieser Hinsicht gemachten Versuche führten bis jetzt zu keinem bestimmten Resultate. Der einzige Schluss, welchen man ziehen kann, stimmt mit der weiter oben erwähnten Thatsache überein, dass der unlösliche Schwefel im Allgemeinen durch eine rasche Ausscheidung, der lösliche hauptsächlich bei langsamen Zersetzungen entsteht.

Das gelbe Produkt, entstehend durch Einwirkung überschüssiger Salzsäure auf krystallisirtes unterschwefligsaures Natron ist löslich in verdünnter Salzsäure, die filtrirte Lösung ist klar, sie zeigt kaum ein schwaches Opalisiren; fast alle Alkalisalze trüben diese Lösung, sie fällen den Schwefel. Das schwefelsaure Kali und so

Ammoniak besitzen diese Eigenschaft im höchsten

Grade. Die Substanz enthält Wasser und schweflige Säure. Sie bleibt, nach achttägigem Aufbewahren in der verdünnten Schwefelsäure, noch elastisch und giebt beim Erhitzen eine beträchtliche Menge Wasser; man kann sie nicht als reinen Schwefel betrachten.

Die wässrige Lösung des unterschwefligsauren Natriums wird durch die Säule zersetzt, es bildet sich Schwefel an dem positiven Pol adhärirt, wie bei der Elektrolyse des Schwefelwasserstoffs. Die Zersetzung geht auf dieselbe Weise vor sich, nachdem man durch eine genügende Menge Natriumcarbonat die Lösung stark alkalisch gemacht hat. Dieser Versuch zeigt in Verbindung der Anhaftung des Schwefels auf der negativen Elektrode, dass der Strom zuerst das Salz zersetzt und dann secundär auf die Säure wirkt, wobei sich schweflige Säure bildet, welche an dem positiven Pol als schwefligsaures Salz bleibt, während der Schwefel an den positiven Pol geht.

Der Schwefel aus Schwefelwasserstoff und aus den Sulfiden wird durch oxydirende Körper zersetzt bei geeigneter Temperatur in die Hydrothionsäure und die Sulfüre, indem der Schwefel im löslichen oder im unlöslichen Zustande bleibt, je nachdem man den Versuch ausführt. Die Schwefelverbindungen sind auch durch die Säule zersetzt; Der ausgeschiedene Schwefel ist nach Berzelius vollkommen löslich. Die Polysulfurete geben bei Zersetzung durch Säuren gleichfalls krystallisirbaren Schwefel.

Man kann hierbei eine Beobachtung machen hinsichtlich des Einflusses, welchen gewisse chemische Agentien auf den Zustand des Schwefels ausüben. Die Hydrothionsäure, die Alkalisulfurete, die fixen kaustischen Alkalien, die Carbonate, das Ammoniak, haben die Eigenschaft, den unlöslichen Schwefel in löslichen krystallinischen umzuwandeln, es ist dies eine häufige Veranlassung zu Störungen, vor denen man sich hüten muss.

Die Ursache, welche den aus Schwefelwasserstoff durch die Säule abgeschiedenen Schwefel

löslich macht; man kann in diesem Falle keine Beziehung zwischen dem Zustand des Schwefels nach seiner Abscheidung und der Rolle finden, welche er nach dieser Annahme in der Verbindung spielt. Dieselbe Beobachtung ist anwendbar auf den Schwefel, welcher durch Säuren aus den Polysulfureten abgeschieden ist.

Ohne diese Umstände geben die Hydrothionsäure, Sulfüre und die Verbindungen, in welchen man annehmen kann, dass der Schwefel als elektronegatives Element oder als brennungsunterhalter vorhanden ist, unlöslichen Schwefel. Die Unlöslichkeit dieses Schwefels berührt nicht von dem zu seiner Abscheidung angewendeten oxydirenden Mittel her. Es scheint mir rationeller anzunehmen, dass der weiche unlösliche Zustand der Natur der Verbindung des Schwefels in dem Augenblicke ist, in welchem er aus einer Verbindung ausgeschieden wird; er repräsentirt, wenn man so sagen kann, den Entstehungszustand; dieser Zustand nicht lange andauernd, er wird durch eine grosse Anzahl physikalischer und chemischer Umstände verändert, hauptsächlich wenn die Zersetzung langsam vor sich geht, oder wenn das abgeschiedene Produkt sich im Augenblicke seiner Bildung in Berührung mit Reagentien befindet, welche fähig sind, seinen Zustand zu verändern.

4) *Schwefel aus der Sulfoxyarsensäure.* Diese Säure, nach Bouquet und mir (s. d. Journ. Bd. XXXV, p. 1.) dargestellt, in Verbindung mit Kali erhalten, kann als eine Arsensäure betrachtet werden, in welcher 2 Aeq. Sauerstoff durch 2 äquivalente Menge Schwefel ersetzt sind. Sie ist hinsichtlich ihrer Constitution analog dem Chlorschwefelphosphor Sérulla's oder dem von Würtz entdeckten Oxyarsensulfid.

Die Zusammensetzung des sulfoxyarsensauren Kalis ist durch die Formel ausgedrückt:



Durch Behandlung des gepulverten Salzes mit überaus seltener concentrirter Salzsäure wird es augenblicklich zersetzt unter Bildung von weichem Schwefel, der leicht abgewaschen von den ihn begleitenden fremden und löslichen Substanzen gereinigt werden kann. Der isolirte Schwefel ist fast vollkommen unlöslich in Schwefelkohlenstoff.

weniger als 0,06 löslichen krystallisirbaren Schwefel. Die Reaction geht ohne Erhöhung der Temperatur vor und sie findet ohne die oxydirenden Umstände statt, und unlöslichen Schwefel mit Schwefelwasserstoff in den Versuchen geben.

Die wässrige Lösung des Salzes wird leicht durch die Ammoniaklösung ersetzt; der am positiven Pol abgeschiedene Schwefel ist wesentlich verschieden von dem an demselben Pol erhaltenen Produkte der Elektrolyse des Schwefelwasserstoffs; er ist weich, elastisch und völlig unlöslich in Schwefelwasserstoff.

Die Unlöslichkeit des aus dem sulfoxyarsensauren Kali abgeschiedenen Schwefels bestätigt meine Ansicht über den Zustand dieses einfachen Körpers im Augenblicke seiner Abscheidung; sie zeigt, dass dieser Zustand unabhängig ist von der elektrochemischen Rolle, welche man dem Schwefel in seinen Verbindungen spielen lässt.

---

### XXXIII.

## Über die Aequivalente des Baryums, Strontiums und des Bleis.

Von

C. Marignac.

*Ann. d. Arch. des Sciences de la Biblioth. univers. Febr. 1858.)*

**Baryum.** Es wurde zu den Versuchen Chlorbaryum verwendet, das nach folgenden drei Methoden gereinigt war. Das Chlorbaryum wurde durch öfteres Umkrystallisiren in Wasser und Ausfällen mittelst Alkohol dargestellt.

Dasselbe Salz wieder in Wasser gelöst, und von dem durch Alkohol ausgefällt.

Ein Theil des noch in kaltem Wasser gelösten wurde durch einen Strom von reinem Chlorwasser-

stoffgas ausgefällt, weil durch das oftmalige T Lösen und Krystallisiren des Chlorbaryums leicht e weise Zersetzung hätte eintreten können, und e handene Spuren von kohlen-saurem Baryt, der in e centrirten Chlorbaryumlösung löslich ist, auf die entfernt würden.

Das durch Chlorwasserstoff ausgefällte feine von Chlorbaryum, wurde nach dem Abtropfen, gep bei gewöhnlicher Temperatur vollständig ausge darauf zerrieben und an der Luft so lange st lassen, bis sein Gewicht constant blieb. Von diese war es dann leicht drei Portionen A, B, C, so ab dass man in allen 3 eine vollkommene Gleichheit materials annehmen konnte. Die einzelnen Portionen denen die beiden ersten jede 5 Gr., die dritte 10 wurden auf folgende Weise behandelt:

A. In einer Flasche mit eingeschliffenem Stö den 4,419 Grm. Silber in reiner Salpetersäure ge Lösung mit Wasser verdünnt und dann die 5 Grm baryum zugefügt. Die Flasche stark geschüttelt u rend 1 oder 2 Stunden an einen warmen Ort ges sicher zu sein, dass alles Chlorbaryum gelöst w darauf mit einer titrirten Silberlösung das Chlor ausgefällt.

B. Diese Portion wurde allmählich und län in einem Platintiegel zum Rothglühen erhitzt u Schwefelsäure in dem mit einem gutschliessende versehenen Tiegel erkalten gelassen, darauf schn gen. Das Chlor wurde dann ganz wie bei Portion Silber gefällt.

C. Diese Portion (10 Grm.) wurde in einem e räumigen Platintiegel abgewogen, dann zum Ro gebracht und der Wasserverlust bestimmt. Letzte nicht nöthig gewesen, der Verf. wollte sich aber s Weise durch Vergleichung des Resultats mit dem rigen Versuchs von der Identität zweier versc Portionen desselben Salzes überzeugen. Darau durch Zusatz von Wasser und bei gelinder Wä Salz vollständig im Tiegel gelöst und aus einer gr

in bestimmtes Volumen einer mit Wasser ver-  
reinen Schwefelsäure zugesetzt, so dass diese in  
ngem Ueberschuss (höchstens 1 Decigramm.) vor-  
war. Die Mischung wurde dann vorsichtig auf  
ndbade eingedampft.

hierzu verwendete Schwefelsäure hatte der Verf.  
non gereinigt und destillirt und in Glasgefässen  
rt, er destillirte desshalb die zu diesem Versuch  
e Menge nochmals aus einer Platinretorte.

ich übrigens davon zu überzeugen, ob durch die  
ete Säure nicht fremde Substanzen zugeführt  
nd ob das Chlorbaryum vollkommen rein war,

er Versuch immer auf folgende Weise ausgeführt:

dem die Mischung in dem Tiegel längere Zeit

hatte und sicher vollkommene Zersetzung ein-

war, liess man den schwefelsauren Baryt so gut

ch absetzen; die vollkommen klare überstehende

t wurde dann mit Hülfe einer sehr fein ausge-

Pipette fast vollständig abgehoben und in eine

Platinschale gebracht. Auf den Niederschlag

hmals neues Wasser gegeben, auf dieselbe Weise

und das Wasser zu dem in der Platinschale vor-

gefügt. Dieses sowohl als das im Tiegel ge-

wurde dann im Sandbade verdampft und beide

um Rothglühen erhitzt, wobei die geringste Menge

n die Schwefelsäure hereingebrachten fremden

efunden werden musste.

n drei Versuchen hinterliessen die verdampften

ten in der Schale einen graulichen Anflug, der

fast genau ein Milligramm. wog. Obwohl dieser

ohne Zweifel grösstentheils aus schwefelsaurem

tand, der in sauern Flüssigkeiten etwas löslich

sein Gewicht doch nicht zu dem des Schwefels

, weil der hierdurch verursachte Verlust com-

ird durch eine Spur festen Rückstandes, welchen

efelsäure giebt.

t sehr zweckmässig, bei Bestimmung des schwe-

Baryts denselben nach dem Wägen mit reiner

ter Salpetersäure zu befeuchten, diese einige

Zeit in der Wärme einwirken zu lassen und nach dem Glühen nochmals zu wägen. - In dem einen Versuche wurde die Entwicklung rother Dämpfe und der geringe Gewichtsverlust nach dem zweiten Glühen beachtet, was auf eine Reduction des Sulphats schließen liess.

Die Zahlen, zu welchen die Versuche führten sind folgende:

A. Krystallisirtes Chlorbaryum : 5 Grm.

	I.	II.	
Silber	4,4205	4,4195	4,

B. Krystallisirtes Chlorbaryum : 5 Grm.

Wasser	0,7395	0,7398	0,
Wasserfreies Chlorür	4,2605	4,2602	4,
Silber	4,4195	4,4200	4,

Die Vergleichung dieser zwei Versuchsreihen zeigt, dass bei der zum Trocknen des Chlorbaryums angewandten Temperatur keine wahrnehmbare Spur Chlorbaryum weicht.

C. Krystallisirtes Chlorbaryum : 10 Grm.

Wasser	1,480	1,481	1,
Wasserfr. Chlorbaryum	8,520	8,519	8,
Schwefelsaurer Baryt	9,543	9,544	9,

Wenn man das Gewicht des im Versuch A angewandten Silbers verdoppelt und es mit dem im Versuch B erhaltenen Gewicht des schwefelsauren Baryts vergleicht, so erhält man für die Aeq. des

	I.	II.	
Schwefels. Baryts	116,57	116,61	116,
Baryums	68,57	68,61	68,

oder im Mittel 68,58 für das Aequivalent des Baryums.

Man gelangt zu demselben Resultate, wenn man die Annahme, dass Chlorbaryum bis zum Dunkelroth erhitzt, vollkommen wasserfrei wird und dabei keine Veränderung erleidet (was durch Versuche bewiesen ist), die Aeq. dieses Chlorürs aus den Versuchen B allein berechnet. Sie geben als Aeq. des Baryums: 68,61; 68,59; 68,58.

ngt also fast genau zu der früher erhaltenen  
(7.)

Aeq. des Baryums ist also ebenso wenig, als das  
s ein Multiplum nach ganzer Zahl vom Aeq. des  
ffs. Man braucht aber das Resultat des Ver-  
wenig zu modificiren, um ein genaues Multiplum  
dieses Aequivalents zu erhalten, nämlich 68,5.

llen Versuchen wurde die Zahl etwas höher ge-  
wohl man glauben sollte, es sei unmöglich bei  
, bei welchen nur die zwei aufeinander reagir-  
örper zu wägen sind, dass der Fehler grösser als  
alle. Man kann sich aber erstens nicht genü-  
der vollkommenen Reinheit der Substanzen über-  
und dann wirken auf das Resultat immer die  
llen, mit welchen jede Fällung behaftet ist.

bei seinen Untersuchungen über das Aequiva-  
Didyms (s. d. Journ. LIX, p. 380.) hat der Verf.  
fmerksam gemacht, dass der aus einer Lösung  
chwefelsaure Baryt nicht unbeträchtliche Mengen  
hen Sulfats selbst nach dem Auswaschen noch  
t, auch wenn die Flüssigkeit überschüssiges  
um enthält.

Verf. hat diese Beobachtung auch bei den vor-  
eschriebenen Versuchen wieder gemacht.

gefällte Chlorsilber enthielt stets Spuren von  
um. Zu 4,258 wasserfreiem Chlorbaryum wurde  
er gesetzt. Durch nachherigen Zusatz einer ti-  
berlösung ergab sich, dass noch 2 Milligrm. Sil-  
ollständigen Ausfällung nöthig waren. Ein drittes  
wurde nach 24 Stunden zugesetzt und trübte die  
t nicht mehr. Das Chlorsilber wurde, nachdem  
er zur Spitze ausgezogenen weiten Glasröhre ge-  
worden war, wiederholt gewaschen und wieder ge-  
Die filtrirte Flüssigkeit trübte sich bei Zusatz  
säure, als aber das Chlorsilber eine Zeit lang  
filtrtem Wasser gewaschen worden war, kam ein  
wo das Waschwasser im Gegentheile sich durch  
n Silbersalz trübte, folglich enthält das gefällte



Chlorsilber etwas Chlorbaryum, mitten in einer Flüssigkeit, welche Silber im Ueberschuss enthält.

*Strontium.* Das Aeq. dieses Metalls wurde auf die Weise wie das des Baryums bestimmt, und zur Darstellung des Chlorstrontiums folgender Weg eingeschlagen.

Käufliches, reines Chlorstrontium wurde bis zur Trockne erhitzt und in Wasser gelöst, wobei es fast keine Spur unlöslichen Rückstandes liess. Diese Auflösung liess man längere Zeit mit einer geringen Menge reiner Schwefelsäure kochen. Der gesammelte und geglühete Rückstand entsprach fast genau der berechneten Menge schwefelsauren Strontians; er enthielt daher kein Chlorstrontium, nur sehr wenig schwefelsauren Baryt. In jedem Falle kann man in Berücksichtigung der Verschiedenheit der Sulfate beider Basen überzeugt sein, dass der schwefelsaure Baryt mit in Auflösung vorhanden war.

Zur Abscheidung des Kalkes fällte der Verf. das Chlorstrontium aus seiner wässrigen Lösung durch einen Ueberschuss von Chlorwasserstoffgas. Der krystallisirte Niederschlag wurde auf einem Filter mit reiner Salzsäure ausgewaschene Niederschlag wurde an der Luft getrocknet. Das Chlorcalcium ist leicht löslich in concentrirter Salzsäure, während das Chlorstrontium nur wenig darin auflöst.

Uebrigens ist es leicht bei diesen Versuchen die Löslichkeit des angewendeten Salzes durch die Löslichkeit des schwefelsauren Strontians zu beweisen. Wenn man eine klare Flüssigkeit, durch Decantation vom schwefelsauren Strontian im Versuch C trennt und zur Trockne verdunstet, bleibt immer ein ziemlich beträchtlicher Rückstand. 50 C. C. der decantirten Flüssigkeit 0,070 Grm. schwefelsauren Strontians beträchtliche Gewicht, das einer Löslichkeit von 0,070 Grm. ungefähr entsprechen würde, konnte auf die Gegenwart von Sulfaten schliessen lassen, die noch löslicher als schwefelsaurer Strontian sind. Es ist aber leicht, sich davon zu überzeugen, dass dieser Ueberschuss entweder von dem langsamen Ausfällen des schwefelsauren Strontians oder von einem grossen Ueberschuss an Salzsäure herrührt. Denn bei neuen Löslichkeitsbestimmungen dieses Salzes, nachdem er geglühete worden war, erhielt d

hlen, welche zwischen  $\frac{1}{8000}$  und  $\frac{1}{2500}$  lagen, wovon unmöglich ist, dass neben Strontian noch andere vorhanden waren.

Obwohl das Chlorstrontium Feuchtigkeit aus der Luft zeigte sich doch, dass die Veränderungen im Gewicht welche es während drei aufeinanderfolgender Wägungen erleidet, ganz unmerklich sind. Vielleicht ist dies in jeder Jahreszeit der Fall, die nachfolgenden Versuche werden aber in dem sehr trocknen und kalten Monat gemacht, und es blieb das Chlorür vollkommen

wurden folgende vier Versuchsreihen gemacht:

1. Mit Chlorür, das auf die beschriebene Weise gereinigt nach dem Ausfällen durch Chlorwasserstoff angetrocknet worden war. Der Verf. giebt aber die Resultate des Versuchs nicht an, weil das Salz eine schwache Reaction beibehalten hatte und nicht vollkommen

2. Der daraus erhaltene schwefelsaure Strontian wurde auf die Löslichkeit von  $\frac{1}{4500}$ .

3. Mit Chlorür von 1, welches nach dem Wiederauflösen in Wasser durch starken Alkohol gefällt und auf einem Filter mit Alkohol ausgewaschen worden war.

4. Mit Chlorür von derselben Masse, nach dem Wiederauflösen in Wasser, Behandeln mit Kohlensäure und Wiederauflösen der Lösung zum Sieden, wodurch kein Niederschlag entstand, Abkühlen und nochmaliges Fällen der Lösung durch Alkohol.

5. Mit einem aufs Neue aus Wasser krystallisirten

6. Bei diesen Versuchen zeigten sich die bei Chlorstrontium erwähnten störenden Einflüsse. Das Chlorsilber zeigte stets eine Spur Chlorstrontium, selbst wenn es bei der Fällung von überschüssigem, salpetersauren Silberoxyd abgetrennt worden war. Dieses Chlorür konnte also nicht durch Wiederauflösen mit Wasser ausgezogen werden, seine Menge betrug aber höchstens einem Milligramm Silber. Das Gewicht des Chlorsilbers war immer um 2 — 3 Prozent kleiner als das berechnete, der Unterschied war so beträchtlich, dass die gefundenen Zahlen für Chlorsilber

hier gar nicht aufgeführt werden sollen. Die erzielten Zahlen sind folgende:

A. 5 Grm. krystallisirtes Chlorstrontium:

Silber	4,0515	4,0495	4,0
--------	--------	--------	-----

B. 5 Grm. krystallisirtes Chlorür:

Wasser	2,0278	2,0284	2,0
--------	--------	--------	-----

Wasserfr. Chlorstrontium	2,9722	2,9716	2,9
--------------------------	--------	--------	-----

Silber	4,0490	4,0500	4,0
--------	--------	--------	-----

C. 10 Grm. krystallisirtes Chlorür:

Wasserfr. Chlorstrontium	5,942	5,941	5,9
--------------------------	-------	-------	-----

Schwefelsaurer Strontian	6,887	6,8855	6,8
--------------------------	-------	--------	-----

Die Vergleichung der Versuche A und B zeigt, dass das Chlorstrontium beim Rothglühen keinen merklichen Verlust an Chlor erleidet, die gefundene Differenz nur die Gränze der Versuchsfehler. Man kann das Aequivalent des Strontiums aus dem Mittel der Verhältnisse allein berechnen. Indem man die Gewichte des Wasserfr. Chlorstrontiums und des Silbers vergleicht, erhält man die Zahlen 43,74; 43,76.

Wenn man andererseits in den Versuchen B und C die Gewichte des Silbers und des schwefelsauren Strontians vergleicht, wobei man unabhängig von einer merklichen Veränderung des Chlorürs in der Wärme ist, so erhält man die Zahlen: 43,79; 43,82; 43,77.

Das Mittel der ersten Zahlen ist: 43,76; das der zweiten 43,79.

Man kann desshalb die Zahl 43,77 für das Aequivalent des Strontiums annehmen, welche genau das Mittel der Zahlen von Berzelius und von Pelouze giebt.

Das Resultat ist wichtig, weil man nicht annehmen kann, dass bei den beschriebenen Versuchen Fehler gefunden haben, welche die Abweichung von 43,77 erklären könnten.

**Blei.** Die Methode, die Chlorverbindung durch Schwefelsäure zu zersetzen, wie sie bei Baryum und Strontium angewendet wurde, zeigte sich bei dem Chlorblei

ar, weil dasselbe durch Schwefelsäure nicht voll-  
zersetzt wird. Wenn man dasselbe aber zuvor  
r löst und diese Lösung mit Schwefelsäure ver-  
verliert der Versuch wegen der grossen Menge  
igkeit und der hierzu nöthigen grossen Gefässe  
igkeit und Einfachheit.

gen konnte das Chlorblei durch Pulvern und Er-  
s auf ohngefähr 200° leicht wasserfrei und völlig  
t erhalten werden. Da es im wasserfreien Zu-  
cht hygroskopisch ist, so kann man es mit Silber  
und aus der verbrauchten Silbermenge sein Aequi-  
rechnen. Diese Methode wird noch dadurch er-  
dass das Chlorblei durch zwei- oder dreimaliges  
iren aus kochendem Wasser leicht in reinem Zu-  
halten werden kann.

Fällung des Silbers durch Chlorblei erfordert  
ecielle Vorsichtsmaassregeln. Nach dem Auflösen  
rs, 3,880 Grm. auf 5 Grm. Chlorblei, kann man  
sung das pulverisirte Chlorblei oder seine Lösung  
ndem Wasser zuführen.

det man das Chlorblei in Pulverform an, so rea-  
a Folge seiner geringen Löslichkeit nur sehr lang-  
das Silber und es ist desshalb nöthig, während  
Stunden in der Wärme oder 1—2 Tage bei ge-  
er Temperatur einwirken zu lassen, bevor man  
e Silberlösung zur vollständigen Ausfällung zu-  
ist hierbei kaum zu vermeiden, dass sich in der  
eit der schädliche Einfluss des Lichtes bemerkbar  
welcher bei jeder Chlorsilberbestimmung aus be-  
Gründen vermieden werden muss.

n man das Silber mit einer kochenden Auflösung  
rblei fällt, so ist es nöthig, die Flüssigkeit vor  
atz der titrirten Silberlösung vollkommen erkalten  
a, um genau das Ende der Ausfällung durch neu  
nde Trübung bestimmen zu können.

Entscheidung, ob diese Schwierigkeit etwa ab-  
on einer Löslichkeit des Chlorsilbers in einer  
Lösung von salpetersaurem Bleioxyd wurde fol-  
Versuch gemacht:

Es wurden 5 Grm. salpetersaures Bleioxyd in gelöst, Salpetersäure und einige Tropen Salzsäure u 1 Milligrm. Silber zugesetzt, wodurch ein ganz d Niederschlag entstand, der aber beim Erwärmen d sigkeit vollständig verschwand. Als man die Flö zum Kochen brachte, konnten noch 8—9 Milligrm zugesetzt werden, bevor ein Niederschlag entstand schien aber stets, wenn die Flüssigkeit erkaltete.

Auch bei den in diesen Versuchen gesammel waschenen und gewogenen Chlorsilberniederschläg den die bei Strontium erwähnten Thatsachen beo Das Chlorsilber schien keine grössere Menge Chlo enthalten, als die Niederschläge bei Chlorbaryum un strontium enthielten. Das Gewicht des Chlorsilber gleichfalls 2—3 Milligrm. weniger, als das aus fällten Silber berechnete.

Es wurden folgende Zahlen erhalten:

Bei 200° getrocknetes

Chlorblei	4,9975	4,9980	5
Silber	3,8810	3,8835	3,8835
Aequivalent d. Bleis	103,57	103,49	103,55

Das Mittel dieser Versuche ist 103,52 und folglich die von Berzelius gefundene Zahl.

### XXXIV.

Ueber die Wirkung eines Gemenge  
einem oxydirenden und einem reducir  
Körper auf die Metalle und ihre Ox

Von

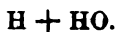
H. Debray.

(Compt. rend. 1857. t. XLV. (No. 24.) p. 1018.)

Berthollet hat zur Erklärung gewisser ansc widersprechender chemischer Erscheinungen den der Massenwirkung eingeführt. Er erklärt hierdur

l durch Wasserstoff reducirt werden kann  
 g von Wasser, während das metallische  
 denselben Umständen und derselben Tem-  
 in Magneteisen unter Bildung von Wasser-  
 elt. Ich habe versucht dieses Princip in  
 n, wo man es bei der Erklärung zu Hilfe  
 , zu bewahrheiten, indem ich gleichzeitig ein  
 vier Körper nach bestimmten Proportionen  
 welche einzeln die entgegengesetzten Wir-  
 rn mussten. Derartige Mischungen giebt es  
 sind aber vorzüglich zwei, die Mischung der  
 und des Kohlenoxyds und die Mischung von  
 und Wasserstoff, welche eine specielle Unter-  
 ienen, weil sie in vielen Fällen natürlich auf-  
 re Reactionen ausüben. Es ist andererseits  
 u die Fälle, wo wirkliche Massenwirkung ein-  
 njenigen zu unterscheiden, in welchen, wie  
 Deville zeigte, eine einfache Trennung der  
 Folge der erhöhten Temperatur stattfindet.

e von Kohlensäure und Kohlenoxyd sind leicht  
 solche von Wasserdampf und Wasserstoff,  
 en Volumen, habe ich mir auf folgende Weise  
 ch liess Wasserstoff durch Wasser streichen,  
 Liebig'schen Apparat während der ganzen  
 ersuchs im Wasserbade auf einer constanten  
 erhalten wurde. Das mit Feuchtigkeit bei der  
 he der Temperatur des Bades entspricht, ge-  
 leitete ich über die in einer Röhre befindliche  
 ende Substanz. Man vermeidet eine Verdich-  
 sserdampfes, indem man die Theile des Ap-  
 t, durch welche das Gemisch streicht und  
 endlich durch eine offene Röhre entweichen.  
 r Temperatur von 82° des Wasserbades ist  
 sion des Wasserdampfes nach Regnault  
 d. h. ungefähr eine halbe Atmosphäre; die  
 Wasserstoffs ist desshalb ebenfalls eine halbe  
 so dass die Zusammensetzung des Gemisches  
 rmel ausgedrückt werden kann:

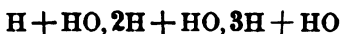


Es würde dasselbe die Formel



haben, wenn die Temperatur  $72^{\circ}$  wäre.

Wenn man z. B. über rothglühendes Eisenox  
Gemenge

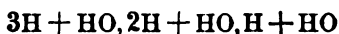


streichen lässt, erhält man immer schwarzes Eisen  
was an seinen Eigenschaften leicht zu erkennen ist  
Magnet ist ohne Wirkung auf dasselbe; es ist leic  
brennbar und giebt Magneteisen, welches dem I  
folgt. Es löst sich ohne Gasentwicklung in Sal  
während es mit verdünnter Salpetersäure salpetrige  
entwickelt.

Die Mischung

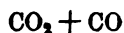


wandelt das Eisenoxyd in metallisches Eisen um un  
man über dieses Eisen die Mischungen



streichen lässt, bleibt das Gemisch unangegriffe  
findet demnach ein vollkommenes Gleichgewicht zw  
der entgegengesetzten Wirkung des Wassers un  
Wasserstoffs statt, wenn diese in verschiedenen M  
auf Eisen oder Eisenoxydul einwirken.

Die Mischung



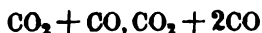
giebt gleichfalls Eisenoxydul, wenn man sie auf Eis  
einwirken lässt. Sie greift das metallische Eisen ni  
reducirt dagegen die Oxyde des Nickels, Kobalts u  
Zinks zu Metall.

Es war nicht ohne Interesse, die Wirkung des  
sches von Wasserstoff und Wasser auf die Säuren d  
lybdäns und des Wolframs zu untersuchen. Beide  
zersetzen das Wasser selbst nicht bei der höchsten  
peratur, dagegen zersetzen das glühende Wolfran  
Molybdänoxid das Wasser und verwandeln sich da  
Molybdänsäure und Wolframsäure.

So kann man durch Einwirkung dieser Gemisc  
Molybdänsäure und Wolframsäure leicht die interne

ni: Verbind. d. Mannits mit Kalk, Baryt u. Strontian. 224

zeugen. Ich habe mich auch davon überzeugt,  
Mischungen:



amsäure in Oxyd,  $\text{WO}_2$ , von schön rother Farbe  
ln.

begnüge mich in dieser Notiz einige Thatsachen  
n, ohne daraus theoretische Schlüsse zu ziehen,  
te ich anführen, dass man durch Anwendung  
schungen in geeigneten Mengen nach Willkür ver-  
e Oxyde darstellen kann, vorausgesetzt, dass bei  
peratur, bei welcher man das Gemisch einwirken  
gesuchte Oxyd beständig ist.

---

### XXXV.

## Verbindungen des Mannits mit Kalk, Baryt und Strontian.

Von

Joseph Ubaldini.

(*Compt. rend. 1857. t. XLV. (No. 24.) p. 1016.*)

man eine concentrirte Mannitlösung mit einer  
en Erde einige Minuten schüttelt, so enthält be-  
die abfiltrirte Flüssigkeit mehr oder weniger von

habe auf diese Weise folgende Verbindungen dar-

*Verbindung des Mannits mit Kalk.* Wenn man in einer  
schlossenen Flasche ein Gemisch von 200 Grm.  
66 Grm. gelöschten Kalk und 660 Grm. Wasser  
zwei Tage von Zeit zu Zeit umschüttelt, erhält  
e Lösung, in welcher fast äquivalente Mengen von  
und Kalk enthalten sind. Ich will diese Lösung



als *Normallösung* bezeichnen. Fügt man ihr das 3-fache Volumen 36 proc. Alkohol zu, so fällt augenblicklich die Verbindung von Mannit und Kalk in Form weisser Flocken nieder, welche an dem Boden des Gefässes fest anhaften. Man decantirt, löst den Niederschlag in seinem 3-fachen Volumen Wasser, fällt auf's Neue durch Alkohol wieder nieder, wiederholt dieses Verfahren noch ein drittes Mal. In einem Filter gesammelten Niederschlag wäscht man mit schwachem Alkohol, er muss stets vor dem Zutritt der Kohlensäure geschützt werden.

Die auf solche Weise erhaltene reine und vollst. bestimmte Verbindung des Mannits mit Kalk gab die Analyse die Formel:



Die klare Lösung dieses Körpers wird in der Wärme fest, wie dies beim Kalksaccharat stattfindet. Die Kristallisation beginnt bei 85° und ist bei 90° vollständig. Man kann alsdann das Gefäss umwenden, ohne dass etwas fließt. Je mehr die Temperatur sinkt, desto flüssiger wird die Masse, sie erhält bei 50° ihre ursprüngliche Konsistenz wieder. Mit etwas Wasser verdünnte Lösungen zeigen keine Erscheinung nicht.

Ausser dieser Verbindung erhielt ich durch fortgesetztes Verdampfen einer auf dieselbe Weise wie die erste bereiteten Lösung unter einer Glocke über Schwefelsäure eine zweite Verbindung. Nach mehreren Tagen schied sich schöne Krystalle von Mannit aus, welche 5,3 p. C. Kalk enthielten. Aus der von den Krystallen abgegossene Flüssigkeit schied sich, nachdem sie einige Wochen sich überlassen war, am Boden der Schale eine weisse Substanz von krystallinischem Ansehen ab, und die Mutterlauge war sehr reich an Kalk. Nach der Analyse erwielt die so gebildete Substanz als ein Kalkbimannitat:



Wenn man endlich die Normallösung auf 100° erwärmt, so entsteht ein Niederschlag, der ungefähr die Hälfte seines Gewichts Kalk enthält, er ist wahrscheinlich eine bestimmte Verbindung:



*Verbindung des Mannits mit Baryt.* Man erhält eine Verbindung, wenn man wie bei Darstellung der Kalkverbindung und den Kalk durch die äquivalente Menge Baryt. Durch Zusatz von Alkohol fallen gleichfalls weisse Niederschläge, welche die Gefässwände überziehen, und endlich den Boden des Gefässes in Form eines sehr dicken Niederschlages vereinigen. Man reinigt denselben durch Auflösen in Wasser und rasches Ausfällen mit Alkohol und erhält die Verbindung von der Formel:



*Verbindung des Mannits mit Strontian.* Sie entsteht ebenso wie die Barytverbindung; auffallenderweise unterscheidet sie aber nicht gleiche Zusammensetzung mit dieser, sondern die physikalischen Eigenschaften beider ganz verschieden sind. Die Analyse, welche wegen der Schwierigkeit das Produkt bei der Reinigung darbietet, etwas verschiedene Zahlen lieferte, führte nahezu zu der Formel:




---

## XXXVI.

### Ueber die Amidsäuren.

Von

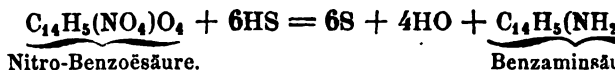
A. Cahours.

(Compt. rend. 1858. t. XLVI, (No. 22.) p. 1044.)

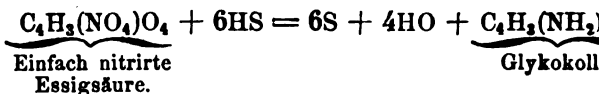
In einer früheren Abhandlung (s. dies. Journal LXXII, No. 10) habe ich gezeigt, dass zwischen der Benzaminsäure und ihren Homologen einerseits und dem Glykokoll und seinen Homologen andererseits genaue Analogien bestehen. Dies veranlasste mich das Glykokoll wie die Benzaminsäure zu betrachten; indem sich diese Verbindung der Wahrscheinlichkeit nach wie die Benzaminsäure

durch wechselseitige Zersetzung von Schwefelammonium  
einfach nitrirter Essigsäure bildet.

Ebenso wie



müsste man auch erhalten

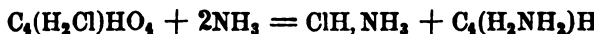


Da die Nitroessigsäure nicht durch Einwirkung  
rauchender Salpetersäure auf Essigsäure erhalten  
kann, war ich nicht im Stande, die Hypothese durch  
Versuch zu bestätigen. Die neue Arbeit von R  
mann über die Monochloressigsäure (s. dies. Journ  
pg. 236) und die auffallende Beobachtung der Umwa  
dieser in Glykolsäure unter dem Einflusse von kaus  
Kali veranlasste mich auf diese Säure überschüssig  
moniak einwirken zu lassen.

Wenn die Monochloressigsäure ausgedrückt ist

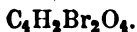


so müßte



d. h. es müßte Glykokoll oder Amidessigsäure ent

Ich konnte dies auch durch den Versuch bes  
und zu demselben Resultate sind auf ganz anderen  
Perkin und Duppa (s. dies. Journ. LXXII, pg. 3  
langt. Sie erhielten bei Einwirkung des Broms auf  
säure zwei bromhaltige Derivate:

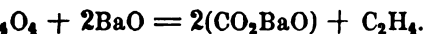


Die erste dieser Säuren geht unter den Einflu  
Ammoniak in Glykokoll über. Ihr Silbersalz wand  
unter Austreten von Bromsilber und Aufnahme de  
mente von Wasser in Glykolsäure um. Die von mir  
ausgesprochene Ansicht über die Natur und Art de  
stellung des Glykokolls wird also vollständig durch  
Versuche und die der beiden englischen Chemiker be

die gleichzeitige Wirkung der Wärme und der Basen auf die Amidsäuren der Benzoë untersuchte, erhielt ich eine Reihe flüchtiger homolog dem Anilin; diese Art der Zersetzung genau dieselbe, welche das Glykokoll und die übrigen unter diesen Umständen erleiden.

Das Glykokoll liefert in der That bei dieser Reaction Methan, woraus mich überzeugt habe; es ist ferner nach den Versuchen von Limpricht und Schwanert bei der Zersetzung von Alanin Aethyliak und das Leucin Amyliak, welche derselben Behandlung unterworfen wird. Die Zersetzung ist leicht vorherzusehen, wenn man diese Amidsäuren als von der Essigsäure, Propionsäure und Leucinsäure derivirende Amidsäuren betrachtet. Der Verlauf der Zersetzung demnach vollkommen die Vermuthung bestätigt, welche die Analogie führte.

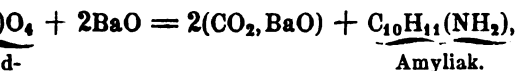
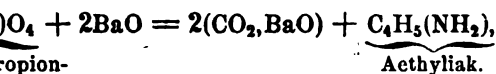
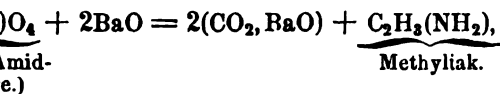
Die Versuche von Dumas haben gezeigt, dass die Zersetzung des Glykokoll der Rothgluth unter dem Einfluss überschüssiger Basen reines Sumpfgas liefert, wie die folgende Gleichung zeigt:

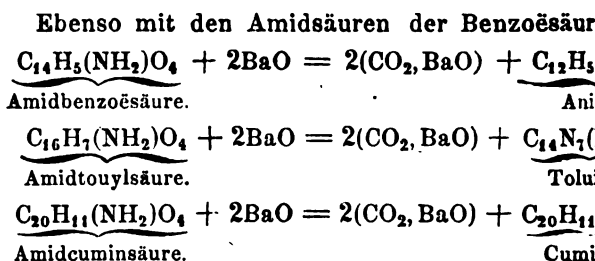


Das Glykokoll ist nichts anderes als Amidessigsäure, welche durch die Formel ausgedrückt werden:



Die Zersetzung müsste durch gleichzeitige Einwirkung von Wasser und Alkalien:





Bei Einwirkung des Baryts auf Glykokoll immer eine grosse Menge Ammoniak. Nimmt man des Baryts Kalihydrat, so entwickelt sich nur Ammoniak und zugleich Wasserstoff; der Rückstand enthält kohlen-saurem Kali auch oxalsaures Kali.

Die Amidsäuren der Benzoësäuregruppe verhalten sich, nach Art des Glykokolls und seiner Homologen, gleichzeitig mit Basen und mit Säuren und bilden kommen ähnliche Verbindungen, welche mit der Leichtigkeit krystallisiren.

Ebenso wie das Glykokoll und seine Homologen durch salpetrige Säure in Glykolsäure, Milchsäure wandeln, welche von der Essigsäure, Propionsäure verschieden sind, wandeln sich auch die Amidbenzoësäure und die Amidcuminsäure durch salpetrige Säure in stickstofffreie Säuren um, welche 2 Aeq. Sauerstoff enthalten als die Anissäure und die Cuminsäure.

Es ist auf solche Weise die engste Verwandtschaft dargethan zwischen den Amidsäuren der Benzoësäure und dem Glykokoll, Alanin, dem Leucin etc., welche gleichfalls als Amidsäuren der Essigsäure, Propionsäure etc. betrachten kann.

Die Aethyl- und Methyl-Aether der Nitrobenzoesäure, Nitranisinsäure geben bei Reduction Schwefelammonium benzaminsaures, cuminamin- und cuminaminsaures Aethyl- und Methyloxyd, welche unfähig sind sich mit Basen zu verbinden, mit Säuren und mit Chlorid aber bestimmte und auffallend krystallisirte Verbindungen geben.

...sicht sich die doppelte Rolle, welche die Verbindungen gegen Säuren und Basen spielen, indem das Amid einen Theil des in der nordurch Metalloide vertretbaren Wasserstoffs das Derivat den Charakter der Säure behaltet es zugleich durch das Eintreten des Amids Eigenschaften erhält.

...e Aether der Amidsäuren ganz den Charakter verlieren, während sich ihre basischen Eigenschaften, so hängt dies davon ab, dass das Aethylmethyl in diesen Verbindungen an die Stelle von Metallen getreten ist, welcher durch Metalle vertreten

---

## XXXVII.

### Die Derivate des Chinins und des Cinchonins.

Von

P. Schützenberger.

*pt. rend. 1858. t. XLVI. (N. 22.) p. 1065.)*

...an Wasserstoff im Entstehungsmomente (aus Schwefelsäure entwickelt) auf eine Lösung von Chinin einwirken lässt und nach einiger Zeit mit überschüssigem Ammoniak verbleibt nach Auflösung des Zinkoxyds ein schleimiger Körper zurück. Diese Substanz in Alkohol abgeschieden, hinterlässt eine Abscheidung kleiner Mengen von Zinkoxyd gedampft, hinterlässt einen durchscheinenden, etwas grünlich gefärbten Rückstand, der basischen besitzt. Nach dem Trocknen bei 120° Grm. dieser von Chinin derivirenden Base Kohlensäure und 0,157 Wasser, oder in 100 Th.:

66,2 Kohlenstoff  
7,9 Wasserstoff.

Dies entspricht der Formel eines Hydrats des  
 $C_{40}H_{24}N_2O_4, 4HO,$

welche erfordert:

66,66 Kohlenstoff  
 7,77 Wasserstoff.

Die bei 120° getrocknete Substanz verliert no-  
 langsam Wasser bei 140°.

0,3058 des bei 140° getrockneten Produkts  
 0,767 Grm. Kohlensäure und 0,2075 Wasser, entsp

68,40 Kohlenstoff  
 7,53 Wasserstoff.

Diese Zahlen führen zu der Formel:

$C_{40}H_{24}N_2O_4, 3HO,$

welche verlangt:

68,37 Kohlenstoff  
 7,06 Wasserstoff.

Das Produkt erleidet bei 150° noch einen weite-  
 rust und man erhält ein Hydrat von der Formel

$C_{40}H_{24}N_2O_4, 2HO,$

welches beständig ist und als solches in Verbind-  
 Säuren eingeht.

0,366 Grm. der Chlorplatinverbindung dieser Ba-  
 loren über 100° erhitzt nichts mehr und gaben 0,09  
 = 26,2 p. C.

Die Formel  $C_{40}H_{24}N_2O_4, 2HO, 2(HCl, PtCl_2)$  e-  
 26,2 p. C. Platin.

Eine andere Analyse führte genau zu demselben  
 sultat.

Das Chininhydrat ist nicht krystallisierbar, harz-  
 bei 35° weich und schmilzt bei 100° vollkomm-  
 schmeckt fast eben so bitter wie Chinin, giebt wie  
 mit Chlor und Ammoniak eine graue Färbung u-  
 löslich in Alkohol und in Aether. Seine Salze si-  
 licher als die des Chinins, das schwefelsaure Salz k-  
 sirt schwer.

Unter denselben Umständen liefert auch das Ci-  
 ein harzähnliches nicht krystallisirbares Hydrat, da-  
 bitter schmeckt, sehr löslich in kaltem Alkohol  
 Aether ist, und dessen Salze gleichfalls sehr lösli-

es Hydrat enthält bei 120° 4 Aeq. Wasser, wovon 1 Aeq. bei 140°, ein zweites bei 150° verliert. Bei Trocknet besteht es demnach aus



ist dies ein beständiges Hydrat, das als solches in Lösungen mit Säuren eingeht.

folgendes sind die Analysen:

bei 120° getrocknete Substanz gaben 0,675 Kohlenstoff und 0,197 Wasser oder in 100 Th.:

69,46 Kohlenstoff  
8,02 Wasserstoff.

dieses ergibt sich die Formel  $C_{40}H_{24}N_2O_2, 4HO$ , welche enthält:

69,76 Kohlenstoff  
8,10 Wasserstoff.

die bei 140° getrockneten Substanz gaben Oxysalicylsäure und 0,243 Wasserstoff oder

71,56 Kohlenstoff  
8,04 Wasserstoff.

Formel  $C_{40}H_{24}N_2O_2, 3HO$  erfordert:

71,60 Kohlenstoff  
8,06 Wasserstoff.

0,5 Grm. des Platinsalzes dieser Base, das über 100° getrocknet, verliert, gaben 0,098 Platin = 27,1 p. C.

Formel  $C_{40}H_{24}N_2O_2, 2HO, 2(ClH, PtCl_2)$  giebt 27,06 p. C.

Es ist schwierig zu erklären, warum der Wasserstoff in den Verbindungen Wasser in den Alkaloiden fixirt.

In noch unvollendeten Versuchen mit andern Alkaloiden erhalten sich diese eben so.

Die Einwirkung von salpetriger Säure erhielt ich Oxynarcotin, Oxybrucin, Oxystrychnin und Oxystrychnin.

Ich werde die Versuche über diesen Gegenstand weiterführen und werde dabei zeigen, dass die Alkaloide fähig sind Wasser zu binden, und damit beständige Hydrate zu bilden und durch Aufnahme von Sauerstoff höher oxydirte Verbindungen zu liefern.



## XXXVIII.

## Ueber das Nitroform.

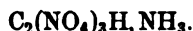
Von

Léon Schischkoff.

*(Compt. rend. 1857. t. XLV. (No. 4.) p. 144.)*

In meiner Arbeit über die Knallsäure (s. dies LXX, 482) habe ich bei Beschreibung der Eigenschaften des Trinitroacetoneitrils,  $C_2(NO_4)_3N$ , auf einen neuerdings aufmerksam gemacht, der bei langsamer Einwirkung von Wasser oder Alkohol auf diese Verbindung entsteht.

Die a. a. O. angeführten Analysen führten zu der Formel:



Der Körper ist bekanntlich krystallisirbar, gelblich in Wasser und in Alkohol.

Man kann ihn betrachten als ein Trinitromethylammonium, oder als eine Verbindung von Ammoniumhydrat mit dem Hydrat von Trinitromethyl. Das Studium dieser Verbindung hat diese Ansichten vollkommen bestätigt.

1) Das Ammoniumtrinitromethylür giebt in der That mit Kalk behandelt eine reichliche Entwicklung von Ammoniak.

2) Concentrirte Schwefelsäure entwickelt eine Substanz, welche mit Ammoniak zusammengebracht ein Ammoniaksalz mit allen seinen ursprünglichen Eigenschaften regenerirt.

3) Der durch Schwefelsäure eliminirte Körper hat die Zusammensetzung des Wasserstofftrinitromethyls, wie folgende Analysen beweisen.

	Berechnet.	Gefunden.		
		I.	II.	III.
C <sub>2</sub>	7,94	9,03	7,50	7,91
H	0,66	0,84	8,87	0,89
N <sub>3</sub>	27,81	27,05	28,00	—
O <sub>12</sub>	63,59	—	—	—
	100,00			

Die Formel  $C_2(NO_4)_3H$  ist aber diejenige der Form, d. h. eines zum Typus Chloroform ge-

der vom Sumpfgas derivirt, in welchem die Gruppe an der Stelle des Wasserstoffs tritt, welcher durch Chlor, Brom oder Jod ersetzt werden kann.

Das Nitroform ist ein farbloser Körper, unter  $150^{\circ}$  krystallisirt in schönen Würfeln oder vielleicht in sehr kleinen Rhomboëdern, und ist ziemlich löslich in Wasser, wobei eine dunkelgelbe Färbung ertheilt.

Nitroform ist sehr verbrennlich und leicht entzündet, es besitzt einen sehr unangenehmen Geruch und einen scharfen Geschmack. Rasch erhitzt explodirt es stark. Unter gewöhnlichem Druck kann es nicht ohne Zersetzung destillirt werden, da bei  $100^{\circ}$  eine sehr lebhaft entwickelte Zersetzung eintritt, wobei sich viel Gas entwickelt, welches die übrige Menge nicht zersetztes Nitroform mit fortreisst. Die Salze des Nitroforms sind krystallisirbar, schön löslich und zersetzen sich freiwillig unter Gasentwicklung. Wasserfreies Nitroform kann ohne Zersetzung in kühlen Orten aufbewahrt werden.

Die Darstellung des Nitroforms kann man zwei verschiedenen Methoden anwenden:

1. Man behandelt die Verbindung  $C_2(NO_4)_3H, NH_3$  mit concentrirter Schwefelsäure, wobei sich das Nitroform an der Oberfläche sammelt in Form einer klaren, sehr flüchtigen Flüssigkeit, die beim Erkalten fest wird. Die Schwefelsäure enthält nun Ammoniak.

2. Man nimmt mittelst einer Pipette das Nitroform ab und lässt es einfach durch zwei- bis dreimaliges Krystallisiren durch Erkalten, indem man jedesmal den festen Theil abhebt.

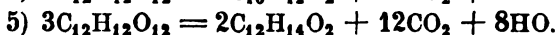
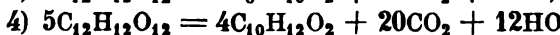
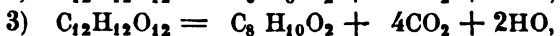
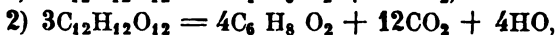
3. Man behandelt Acetonitril mit concentrirter Kaliumnitratlösung, wobei man ein gelbes krystallisirtes Salz erhält. Die Behandlung mit Schwefelsäure Nitroform abscheidet. Die Analyse bestätigt die Identität des nach diesen verschiedenen Methoden erhaltenen Produkts.

## XXXIX.

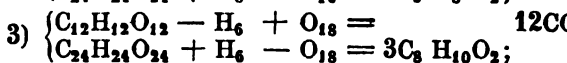
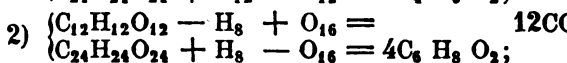
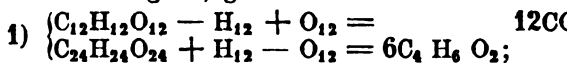
## Ueber die alkoholische Gährung

Maumené (*Compt. rend.* 1857. t. XLV. (No. 24) hat auf die bekannten Thatsachen und eigene Untersuchungen eine neue Theorie der Gährung gegründet. Diese Theorie veranlasst ihn zu folgenden Bemerkungen:

1) Der Zucker scheint fähig zu sein, sich in die sogenannte alkoholische Gährung in andere Alkohole und gewöhnlichen umzuwandeln. Man hat:

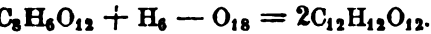


Es fragt sich, ob diese durch die Theorie angezeigten Umwandlungen auch in der Wirklichkeit eintreten. Die Resultate der einfachen Gährung sind. Wenn die Methode des Verf. richtig ist, giebt sie:



Der Methylalkohol erscheint nicht unter diesen Produkten, welche seine Bildung nicht erklären; dies kann man nicht wunder nehmen, weil man ihn nicht in gegohrenen Flüssigkeiten findet. Das Gleiche gilt aber auch vom Amylalkohol und man muss deshalb vermuthen, dass derselbe eine andere Quelle als die wahre Gährung hat. Es ist es unmöglich, denn die gegohrenen Flüssigkeiten verändern ihr Bouquet nicht immer der Gährung selbst (mit wenigen Ausnahmen). Die riechenden Aether, fast alle Alkoholverbindungen, entwickeln sich mit der Zeit unter dem andern Einfluss als denjenigen der Hefezellen, und es ist folglich die Theorie des Verf. dadurch nicht beeinträchtigt.

Weinsäure der Trauben scheint sich beim  
 in Zucker umzuwandeln. Ihre Zusammen-  
 diese Umbildung als sehr einfach erscheinen;  
 nur Sauerstoff zu verlieren und Wasserstoff  
 , um Traubenzucker zu bilden:



nach Pasteur weiss, dass sich die Traubensäure  
 in Trauben erzeugt, und dass sie aus gleichen  
 ter und linker Weinsäure zusammengesetzt  
 dass ausserdem auf das polarisirte Licht active  
 durch ihre Umwandlungen andere active und  
 in Sinne wirkende Körper geben, so kann man  
 der Traubenzucker stamme von der Trauben-  
 Glycose von der rechten Weinsäure und die  
 von der linken Weinsäure ab. Der Trauben-  
 te in Folge dessen Glycose und Chylarose zu  
 eilen enthalten. Diese Consequenz stösst aber  
 se des Verf. nicht um, denn die Hälfte der  
 te durch eine fremde Wirkung zerstört wer-  
 ge bleibt mindestens offen.

---

## XL.

### eine neue Wirkung des Lichts.

Von

Niepce de Saint-Victor.

1857. t. XLV. (No. 20.) p. 811. 1858. t. XLVI. (No. 9.)  
 p. 448. u. t. XLVI. (No. 10.) p. 489.)

man einen Kupferstich, der mehrere Tage im  
 aufbewahrt worden ist, mindestens  $\frac{1}{4}$  Stunde  
 directen Sonnenstrahlen aussetzt, während die eine  
 einem undurchsichtigen Schirme bedeckt ist,  
 diesen Kupferstich auf ein sehr empfindliches  
 sches Papier legt, so erhält man nach 24 stün-

diger Berührung in der Dunkelheit ein schwarzes Bild an den weissen Stellen des nichtbedeckten Theils des Stiches.

Wenn der Stich mehrere Tage in der grössten Dunkelheit war und man ihn auf das empfindliche Papier ohne ihn den Sonnenstrahlen ausgesetzt zu haben, hält man keine Reproduktion desselben.

Manche Stiche reproduciren sich, nachdem sie bestrahlt wurden, besser als andere, je nach dem Papier. Aber alle Papiere, selbst das Berzelius'sche Filtrirpapier und das Seidenpapier gaben mehr oder weniger eine Erscheinung der Reproduktion.

Holz, Elfenbein, Goldschlägerhäutchen, Pergament, selbst lebende Haut, gaben, wann sie vom Lichte bestrahlt worden sind, ein negatives Bild; die Metalle, das Glas, die Emaille gaben die Erscheinung nicht.

Lässt man den Kupferstich sehr lange den Sonnenstrahlen ausgesetzt, so sättigt er sich so zu sagen dem Licht. Er giebt dann den grössten Erfolg, wenn man ihn ausserdem 2—3 Tage mit dem empfindlichen Papier in Berührung lässt. Ich habe auf diese Weise Zeichnungen von solcher Intensität erhalten, dass ich glaube, es möglich ist dies ein Mittel abgeben, Copien von den Stichen zu stellen, wenn man mit sehr empfindlichem Papier, oder einer Collodium- oder Albuminschicht das Bild entwirft, liesse und es mit Pyrogallussäure fixirte.

Wenn man zwischen die Zeichnung und das empfindliche Papier eine Glasplatte bringt, so wirken die weissen Stellen des Stiches nicht mehr auf das empfindliche Papier, ebenso wenig bei Anwendung einer Platte aus Quarz, aus Bergkrystall oder aus durch Uranoxyd gefärbtem Glase.

Ein mit Collodium oder Gelatine überzogener Kupferstich reproducirt sich, nicht aber ein mit Gemäldefirniss oder Gummi überzogener.

Ein 3 Millim. von dem empfindlichen Papier absteht Kupferstich reproducirt sich sehr gut und eine Zeichnung aus groben Strichen selbst noch bei 1 Centim. Abstand.

wird daher nicht durch eine Contactwirkung  
gebracht.

mit mehreren Farben gemalter Stich reproducirt  
ungleichförmig, d. h. die verschiedenen Farben  
Bilder von sehr verschiedener Intensität, welche  
ihrer chemischen Natur ändert. Einige geben  
ihren sichtbaren Eindruck, andere färben das Papier  
aber fast nicht.

Das selbe gilt von mit verschiedenen Schwärzen her-  
gestellten Schriftzügen. Druckerschwärze, die gewöhn-  
lich Illustinte (Galläpfelabsud und Eisenvitriol) gaben  
Bilder, gewisse englische Tinten aber ziemlich gute

gebrannte Schrift auf einer glasirten oder mit Emaille  
auf einer Glasplatte reproducirt sich auf dem empfind-  
lichen Papier, während das Porcellan selbst keinen Ein-  
druck zeigt. Aber eine nicht glasirte oder mit Emaille  
auf einer Porcellanplatte giebt eine schwache Copie.

Wenn man einen Stich, nachdem man ihn eine Stunde  
dem Lichte ausgesetzt hat, auf ein weisses Blatt legt, das  
vorher mehrere Tage in der Dunkelheit befunden hatte, und  
es für mindestens 24 Stunden in Berührung lässt und  
dann das weisse Blatt auf empfindliches Papier bringt, so  
erscheint nach 24 Stunden auf diesem ein Bild des  
Stiches nur etwas weniger sichtbar, als wenn der Stich  
direkt auf dem empfindlichen Papier zusammengekommen

Wenn man eine Platte von schwarzem Marmor, mit weissen  
Linien dem Lichte ausgesetzt und mit dem empfindlichen  
Papier zusammengebracht, so bilden sich nur die weissen  
Linien des Marmors ab; ebenso gab eine Platte von weisser  
Porcellan einen merklichen Eindruck, während eine solche von  
schwarzem Porcellan keine Wirkung zeigte. Von einer schwarzen oder  
schwarzen Feder dem Licht ausgesetzt gewesenen Feder giebt nur  
ein Theil ein Bild auf dem Papier.

Eine Papageiefeder, roth, grün, blau und schwarz, gab  
ein Bild, ebenso als wenn sie ganz schwarz gewesen  
wäre. Gewisse Farben hatten jedoch eine sehr schwache  
Wirkung geäußert. Weisse Baumwolle afficirte das Papier,

durch Krapp und Thonerde *braun* gefärbte Baumwolle *violette* (Krapp und Eisen) fast nicht; *rothe* (Cochin) nicht; *türkischrothe* (Krapp und Alaun) nicht; mit *blau* auf weissen Grund gefärbte Baumwolle affigirt. Auf Papier am meisten durch das Blau; in der *Indigo* färbte nicht, dagegen eine durch Eisenoxyd *chinesisch* gefärbte Baumwolle.

*Hanf, Seide* und *Wolle* gaben gleichfalls Abbildungen nach der chemischen Natur ihrer Farben. Besondere erwähne ich nachfolgende Versuche. Man nehme eine Röhre aus Metall, z. B. aus Weissblech oder irgend einer andern undurchsichtigen Substanz, an dem einen Ende verschlossen und im Innern mit weissem Papier überzogen und setze sie mit dem offenen Ende während ein paar Minuten den directen Sonnenstrahlen aus. Nach der Bestrahlung bringe man sie mit demselben Ende auf ein empfindliches Papier und man wird nach 24 Stunden auf demselben Bild des Röhrenumfangs finden. Ja noch mehr, wenn man einen Stich auf chinesischem Papier zwischen der Röhre und das empfindliche Papier bringt, so erhebt sich das Bild des Stiches auf letzterem.

Wenn man die Röhre nach der Bestrahlung herabgeschraubt verschliesst, so behält sie unbestimmte Zeit die Abbildung der Ausstrahlung, wovon man sich überzeugen kann, wenn man den Deckel abnimmt und nun die Röhre wieder auf dem Papier zusammenbringt.

Ich habe diese Versuche auch mit in der *Camera obscura* dargestellten Lichtbildern wiederholt. Man bringt ein in der Dunkelheit ausgesetzt gewesenes weisses Blatt während ungefähr 3 Stunden in die *Camera obscura* und stellt es stark durch die Sonne bestrahltes Bild auf dasselbe einwirken. Bringt man das Blatt dann auf empfindliches Papier, so findet man nach 24stündiger Berührung eine ziemlich sichtbare Abbildung des ursprünglichen Bildes. Zur Erhaltung eines guten Resultats ist eine lange Exposition nöthig. Wahrscheinlich aus dieser Ursache erhielt ich keine Wirkung, als ich das Bild eines Spectrums anderthalb Stunden lang auf weisses Papier fallen liess. Ich hege die Ueberzeugung, dass man

ndiges Aussetzen auf einem Blatt Papier oder sehr  
ndem Carton ein Bild des Spectrums erhalten

der Folge werde ich auch Versuche mit dem Lichte  
trischen Lampe etc. machen.

bleibt mir noch übrig von den Versuchen zu  
, welche ich mit fluorescirenden und phosphores-  
Körpern gemacht habe.

nd eine mit schwefelsaurem Chinin (einen der am  
fluorescirenden Körper) auf ein Blatt weisses  
gemachte Zeichnung der Sonne ausgesetzt, und  
empfindlichen Papier zusammengebracht, so bildet  
in viel intensiverem Schwarz ab, als das weisse  
nd der Zeichnung bildende Papier. Wird zwischen  
nung und das empfindliche Papier eine Glasplatte  
, so verhindert diese alle Einwirkung, ebenso eine  
noxyd gelb gefärbte Glasplatte.

an die Zeichnung mit dem schwefelsauren Chinin  
m Lichte ausgesetzt war, äussert sie keine Wir-  
f das Papier.

e mit Phosphor auf weisses Papier gemachte leuch-  
zeichnung wirkt ohne vorherige Aussetzung an das  
hr rasch auf das empfindliche Papier ein; bringt  
er eine Glasplatte dazwischen, so findet keine Wir-  
ehr statt.

elben Erscheinungen zeigt das Fluorcalcium, wenn  
a Wärme fluorescirend gemacht wurde.

zweites Mittel, die Wirkungen des Lichts auf ge-  
örper sichtbar zu machen, ist noch beweisender,  
im Vorhergehenden beschriebene.

a nimmt ein mehrere Tage im Dunkeln aufbe-  
Blatt Papier und bedeckt es mit einem photogra-  
Bild auf Glas oder auf Papier, setzt es längere  
rzere Zeit, je nach der Intensität des Lichts, den  
trahlen aus, und bringt es dann wieder ins Dunkle.

man darauf das Bild und behandelt das Papier  
ung von salpetersaurem Silberoxyd, so erscheint  
hr kurzer Zeit ein Bild auf dem Papier, das durch  
n mit Wasser fixirt werden kann.



Soll das Bild schneller und kräftiger hervortreten, braucht man das Papier nur mit einer Substanz imprägniren, welche stärker vom Lichte afficirt wird; solche ist die Lösung von krystallisirtem salpetersaurem Uranoxyd und Wasser.

Man verfährt mit dem auf solche Weise präparirten Papier wie dies. Journ. Bd. LXXIV, pg. 67. ausführlich beschrieben ist.

Will man das Bild etwas schwärzer haben, so wäscht man es nur nach dem Abwaschen mit Wasser in einer sauren Goldchloridlösung behandeln; oder besser erreicht man dieselben Resultate, wenn man das Bild nach dem Aussetzen an das Licht in eine Lösung von Quecksilberchlorid bringt und darin nur einige Minuten lässt, je nach der Zeit, welche es dem Lichte ausgesetzt war, die dabei drei- bis viermal länger sein muss als im ersten Falle. Man wäscht es dann mit Wasser und entwickelt es so lange mit Silberlösung, bis das Bild gewöhnlich entwickelt und in schönem Schwarz hervorgetreten ist; ein abermaliges Waschen mit Wasser wird es fixirt.

Wendet man statt der Silberlösung bei dem Entwickeln der imprägnirten Blatte eine saure Goldchloridlösung an, so erscheint das Bild augenblicklich mit sehr intensiver schwarzer Farbe und kann auch in diesem Falle durch Wasser fixirt werden.

Mit dem durch Uranlösung imprägnirten Papier kann man auch negative Bilder erhalten, wenn man das Papier der *Camera obscura* exponirt. Das Verfahren ist noch langsam, aber einfach und leicht.

Die mit einem Uransalze und einem Salze des Silber oder Quecksilbers erhaltenen photographischen Bilder, widerstehen der energischen Einwirkung der entwickelnden Cyankaliumlösung, nur von Königswasser verändert; sie sind also viel beständiger, als die durch die bisherigen Methoden dargestellten Bilder.

Die Lösung von salpetersaurem Uranoxyd kann durch eine Lösung von Weinsäure ersetzt werden; das Bild entwickelt sich, wenn das bestrahlte Papier mit dieser Lösung behandelt wird, aber langsamer, wenn man

temperatur von  $30 - 40^{\circ}$  mitwirken lässt. Die Erder Temperatur ist, bei Anwendung eines Silber- als Hervorrufungsmittel nützlich, sie wird aber nicht so wirksam bei Anwendung eines Goldsalzes; sie wirkt nicht so stark und theilt diese Eigenschaft mit anderen natürlichen Agentien, z. B. mit Feuchtigkeit, wie wir sogleich sehen werden.

Setzt man auf ein Blatt mit einer Lösung von salzsaurem Uran oder von Weinsäure, setzt es dem Lichte der Sonnenstrahlen aus und bringt es auf ein mit Silber empfindlich gemachtes Papier, so erhält man ein intensiveres Bild, als wenn die Zeichnung mit salzsaurem Chinin gemacht worden ist. Ich glaube aus meinen neuen Versuchen versichern zu können, dass die von mir auf oben beschriebene Art erhaltenen Bilder mit Chininlösung etwas intensiv waren, dies seinen Ursprung darin hatte, dass ich mich eines in Weinsäure geschwefeltes sauren Chinins bedient hatte, denn mit einer Lösung von schwefelsaurem Chinin in Salpetersäure schwefelsäure erhält man nur schwache Bilder.

Wenn die Zeichnung auf das Papier mit Uran- oder Silberlösung in etwas dicken Strichen gemacht ist, so wirkt sie sich auf 2 — 3 Cm. Entfernung vom empfindlichen Papier, besonders wenn die Temperatur etwas erhöht ist.

Die folgenden Versuche zeigen, wie gross der Einfluss der Wärme ist. Als ich das Blatt mit der bestrahlten Zeichnung und dem empfindlichen Papier zusammen mit einer auf  $50^{\circ}$  erwärmten Metallplatte bedeckte, erschien das Bild nach einigen Minuten, während es beim Gefrierpunkte erhalten und gedauert haben würde, um ein schwaches Bild zu erhalten, welches mindestens 24 Stunden um die grösste Wirkung zu erhalten.

Die Wirkung wurde von zwei mit Chlorsilber präparirten Papieren verglichen, das eine auf eine  $60^{\circ}$  warme Metallplatte, das andere auf eine Eismarmorplatte von  $0^{\circ}$  gelegt, so wurde bei gleicher Dosis des Lichts das auf der Metallplatte liegende Papier schneller geschwärzt als das andere.

Ich habe mit den durch Uran oder Weinsäure imprägnirten Papieren meine ersten Versuche über das Verhalten des Lichts in Röhren wiederholt und viel auffallende Resultate erhalten; besonders mit Weinsäure, welche Salze des Goldes und Silbers zwar schwerer als das Wasser reducirt, aber stärkere Ausstrahlung erzeugt.

Ich setzte ein Papierblatt, das sehr stark durchtragen von zwei bis drei Schichten Weinsäure- oder Silberlösung imprägnirt war, den Sonnenstrahlen aus, es dann in eine hinlänglich lange und weite Röhre von Weissblech, schloss dieselbe hermetisch und fand auch nach sehr langer Zeit, wie am ersten Tage, die Abbildung sich auf empfindlichem Papier abbildete. Bei gewöhnlicher Temperatur erhält man nach 24 Stunden die grösste Wirkung; hat man aber in die Röhre ein wenig Wasser gebracht, um das Blatt leicht anzufassen, die Röhre wieder geschlossen und sie auf 40—50 Grad erwärmt und nun mit ihrem einen Ende auf das empfindliche Papier gebracht, so erhält man auf diesem Papier ein scharfes Bild der Röhrenöffnung, als wäre das Papier den Sonnenstrahlen ausgesetzt gewesen. Der Versuch kann nur einmal, um ein zweites Bild zu erhalten, mit derselben Zeichnung einer zweiten Bestrahlung ausgesetzt werden.

Die Salze des Urans sind bekanntlich sehr fluorescirend, das krystallisirte salpetersaure Uranoxyd wird durch Schlägen sehr phosphorescirend; ich habe aber durch die elektrische Lampe mich überzeugt, dass die Salze der Weinsäure durchaus nicht fluorescirend sind, wenig ihre Krystalle.

Ich habe Papierblätter mit den verschiedensten Stoffen überzogen und die mannigfaltigsten Resultate erhalten. Bei den einen ist die Differenz zwischen dem Bild, welches der isolirte und nicht isolirte Theil zeigt, wenn beide mit Silberlösung behandelt worden sind, sehr gross; bei anderen ist diese Verschiedenheit kaum merklich und bei einigen ist sie nicht mehr wahrnehmbar, diese Resultate geachtet verändern sie sich aber schnell unter dem Einflusse des Lichtes.

ersten Kategorie gehören die Citronensäure, Oxal-  
schwefelsaure Thonerde, citronensaures Eisen, die Jo-  
Bromüre, die arsenige Säure, das neutrale weini-  
li, die Milchsäure und die thierische Haut.

Die zweite das schwefelsaure Chinin, die Farben  
nesselblätter (Chlorophyll), der Samen von *Datura*  
*stramonium*, von *Curcuma*, des kalten wässerigen Auszuges  
kastanienrinde (*Aesculin*), der Zucker, das Collo-  
idale Leim und der Kleister. Alle diese Substanzen  
zeigen keine Verschiedenheiten.

Ich habe ich bestimmt nachgewiesen, dass alle  
Substanzen, welche nach erlittener Bestrahlung die Activi-  
tät behalten, ausser den Uransalzen, die am  
ehesten zur Fluorescenz geneigten sind.

Die dritte Reihe gehören die Chlorüre, das essig-  
saure Morphium und das phosphorsaure Ammoniak, welche  
eine Wirkung des salpetersauren Silberoxyds sehr  
schwarze Töne geben, die Blausäure, der chinin-  
säure und das Morphin, welche braune Bilder geben.

Die vorstehend beschriebenen Versuche zeigen, wie  
leicht, auf das vollkommenste, dass das Licht ge-  
wisse Substanzen, welche es trifft, eine wirkliche Thätig-  
keit bewirkt, oder mit anderen Worten, dass gewisse  
Substanzen die Eigenschaft haben das Licht in einem Zustande  
von Thätigkeit aufzusammeln.

Die Intensität der andauernden Activität ist mehr oder  
weniger stark je nach der Natur der Substanz, der kür-  
zeren oder längeren Dauer der Exposition, der atmosphä-  
rischen Verhältnisse, unter welchen die Exposition statt-  
findet.

Sie hat aber ihre Grenzen, d. h. es giebt für  
jede Substanz ein Maximum der Activität und wenn dieses  
erreicht ist, nützt eine längere Insolation nichts mehr.

Die durch Bestrahlung activ gewordener Körper be-  
stehen während mehrerer Tage in der Dunkelheit oder an  
frischer Luft aufbewahrt die Fähigkeit auf Gold- und  
Silber zu wirken; verliert aber endlich diese Eigen-  
schaft und erhält sie wieder durch eine neue Bestrahlung,  
wobei man setzt, dass die Substanz dadurch nicht in ihrer

chemischen Zusammensetzung verändert worden z. B. die Jodüre und Bromüre.

Das mit salpetersaurem Uranoxyd imprägnirte zeigt eine Eigenthümlichkeit. Das Salz färbt im Lichte und wird unlöslich; es entfärbt sich im Dunkeln und wird nach einigen Tagen wieder löslich und färbt sich nun wieder im Lichte. Es reducirt die Silber- und Goldsalze, so lange es gefärbt und unlöslich ist. (Ann. d. Journ. Bd. LXXIV, pg. 67.)

Die einem Körper durch das Licht ertheilte Activität äussert sich ausser auf Gold- und Silber auch auf mehrere organische und unorganische Stoffe, welche das Licht durch seine directe Wirkung verändert.

So kann ein durch Insolation activ gemachter Körper seine Activität durch Berührung und im Dunkeln auf andern Körper z. B. der Weinsäure mittheilen.

Das zweifach chromsaure Kali wird unter gewöhnlichen Umständen unlöslich im Wasser, wie es auch bei Aussetzen an das Licht der Fall sein würde, wenn man heliographische Firniss aus Asphalt und das Chromsäure widerstehen der dauernden Activität des mit Uranoxyd und Weinsäure imprägnirten Papiers.

Ich werde fernere Versuche darüber anstellen, ob die dauernde Activität die Verbindung von Chlor und Wasserstoff einzuleiten vermag u. s. w. Ein befeuchtetes und bestrahltes Papier bildet sich sehr gut auf empfindlichem Papier ab; aber wenn er mit einigen Millimetern Wasser bedeckt ist, so reproducirt er sich nicht mehr, sondern nur einer Auflösung von Uransalz oder Weinsäure nach.

Die Gelatine wird mit Uransalz gemischt und durch Sonnenstrahlen ausgesetzt unlöslich, wie wenn sie mit chromsaurem Kali gemischt worden wäre.

Ich habe gefunden, dass die weissen Stellen auf dem Uran oder Weinsäure imprägnirten und bestrahlten Papier sich sehr gut auf dem mit Chlorsilber präparirten Papier abbilden, während die schwarzen keine Spur einer Wirkung zeigen.

selbe gilt von einer mit Tinte oder mit Russ be-  
zeichneten Zeichnung.

würde interessant sein, die Wirkung des Sonnen-  
lichts auf ein Papier zu untersuchen, welches mit Wein-  
steinsäure imprägnirt ist, die nicht fluorescirt oder nicht leuch-  
tend unter dem Einflusse der unsichtbaren über dem  
liegenden Strahlen, welche Stockes zuerst durch  
Selen sichtbar machte. Man würde sehen, welche  
Wirkung nach der Insolation das stärkste Bild geben.

Hiesslich erwähne ich noch eines Verfahrens Stiche  
herbeizuführen mit Hilfe von Phosphordämpfen, die, wie  
ich im Jahre 1847 beschrieben habe, die Eigenschaft besitzen,  
die schwarzen Stellen des Stiches allein zu ver-

ändern. Man lässt auf den zu copirenden Stich die Dämpfe  
von Phosphor langsam an der Luft verbrennendem Phosphor ein-  
wirken, wobei die schwarzen Stellen allein die phosphorhal-  
tigen Dämpfe aufnehmen und legt nun den Stich auf ein  
mit Phosphorsilber präparirttes empfindliches Papier. Nach  
kurzer Berührung ist die Zeichnung auf  
dem Papier in Folge der Bildung von Phosphorsilber sicht-  
bar. Es widersteht, wenn sie kräftig genug hervorgetreten  
ist, der Wirkung verdünnter chemischer Agentien.

Das Beste ist es den Stich in eine Schachtel einer  
Schale gegenüber zu legen, deren Oberfläche mit einer  
Schicht Phosphor hinreichend gerieben worden ist.

Es ist nöthig vor jeder neuen Operation die Wände  
der Schachtel abzureiben, weil der Phosphor, wenn er sich in  
eine Schicht verwandelt hat, keine Wirkung hervorbringt.

Eine Wasserschicht von 1 Cm. oder mehr Dicke ver-  
hindert die Wirkung der Phosphordämpfe nicht.

Auf empfindlichem Papier geht die Wirkung selbst  
auf chinesisches Papier hindurch. Legt man einen Stich  
auf chinesischem Papier auf ein Blatt empfindliches Papier,  
beide zusammen in die Schachtel der phosphores-  
cirenden Wand gegenüber, so erhält man ein negatives  
Bild des Stiches, als ob die schwarzen Stellen als Schirm ge-

wirkt hätten und die weissen die Phosphordämpfe durchwirken lassen.

Die Dämpfe des Schwefels geben analoge Wirkung, wobei Schwefelsilber das Bild erzeugt, welches a sehr beständig ist.

## XLI.

### Notizen.

#### 1) Ueber eine neue Anstrichfarbe mit Zinkoxychlorür

Von Sorel.

(*Compt. rend. 1858. t. XLVI. (No. 9.) p. 454.*)

Der Verfasser hat der Akademie früher vermittelst Zinkoxychlorür erhaltene Produkte vorgezeigt, nämlich Cämente und Kitt, die Marmorhärte besitzen, vollkommen unlöslich in Wasser sind; sowie fernere gleichfalls unlöslichen Anstrich, durch welchen ein alter Anstrich ersetzt werden soll. Dieser Anstrich ist schwer anzuwenden, er erforderte wie die Kieselerde die Anwendung einer Flüssigkeit auf der zuletzt getragenen Schicht, um diese zu fixiren und unlöslich zu machen. Wenn man die Flüssigkeit vermeiden will, indem der Anstrich mehr trocknend gemacht wird, verdickt sich die Farbe zu schnell im Gefässe. Wärtig nun ist es dem Verfasser gelungen, durch die Mischung gewisser Substanzen zu der erwähnten Flüssigkeit alle Schwierigkeiten bei der Anwendung dieses neuen Anstrichs zu umgehen.

Die Flüssigkeit, welche das Oel, Terpentinöl durch die gewöhnlichen Oelfarbe ersetzt, ist eine wässrige Zinkoxychlorürlösung, in welcher ein weinsaures Alkali gelöst ist. Diese Salze besitzen im höchsten Grade die Eigenschaft, das Verdicken der neuen Farbe vor ihrer Anwendung zu verhindern. Um dem Anstrich mehr Bindekraft und Zähigkeit zu geben, setzt man der Flüssigkeit Leinöl

zu und erwärmt, bis letztere sich in Kleister ver-  
setzt, jedoch nicht so stark, dass daraus Dextrin oder  
Stärke entstehen könnte.

Um den Anstrich hervorzubringen, gleichviel von  
welcher Farbe, wendet der Verfasser die obige Flüssigkeit  
mit einem feinen Pulver an, das hauptsächlich aus Zinkoxyd besteht.  
Für verschiedene Malereien wird dasselbe Pulver mit den Farbestoffen  
vermischt.

Die neue Anstrichfarbe besitzt folgende Eigenschaften:  
1) Sie ist nicht nöthig, die Farbe zu reiben, es genügt, sie  
mit der Flüssigkeit anzurühren, und sie dann wie eine  
gewöhnliche Farbe anzuwenden. 2) Sie ist schöner und so  
wie die Oelfarben, deckt gut und schwärzt sich nicht  
in saurem schwefelwasserstoffhaltiger Luft. 3) Sie hat keinen  
Geruch und trocknet sehr rasch. Man kann im Winter  
in zwei Stunden einen und im Sommer jede Stunde  
einen Anstrich auftragen. 4) Sie widersteht der Feuchtig-  
keit und dem Wasser, selbst kochendem, und kann wie  
gewöhnliche Farben gewaschen werden. 5) Wegen ihres Gehalts an  
Zinkchlorür wirkt sie sehr antiseptisch und schützt das  
Holz vor Vermoderung. 6) Sie besitzt im höchsten Grade  
die Unentzündlichkeit Holz, Gewebe und Papier unentzündbar zu  
machen. 7) Sie wirkt nicht nachtheilig auf die damit  
behandelten Gegenstände.

Der Verf. beschreibt auch eine neue durchscheinende  
Masse, die aus den Hauptbestandtheilen des  
gewöhnlichen Anstrichs aber in sehr verschiedenen Ver-  
hältnissen zusammengesetzt ist. Sie ist eine Verbindung  
von Kartoffelstärke mit wasserhaltigem Zinkchlorür, von  
einem specif. Gewicht, dass die Stärke darin nur auf-  
gelöst, aber nicht löst. Um sie härter, weisser oder  
glänzender zu machen, setzt man ihr gewisse Salze,  
z. B. kohlensauren Baryt etc. oder Zinkoxyd in Pulverform  
zu. Sie wird dargestellt, indem man in der Kälte die  
Stärke mit dem Zinkchlorür anrührt, lässt sich sehr gut  
formen und erhärtet in der Form wie Gyps. Die daraus  
hergestellten Gegenstände sind durchscheinend wie Horn,  
Elfenbein oder Elfenbein; aber um das Durchscheinende  
zu erhöhen, darf man von den erwähnten pulverigen



Körpern, welche der Stärke zugesetzt werden, zu anwenden, ausgenommen den schwefelsauren Barium, trotz seiner Unlöslichkeit die Substanz sehr weithin durchsichtig macht, nicht so ist dies bei Zinkoxyd und kohlen-saurem Kalk der Fall.

Die aus der Masse gefertigten Gegenstände werden durch ein- bis zweimaliges Bestreichen mit Firnis gegen Feuchtigkeit geschützt.

Man kann der Masse alle Farben ertheilen, mehr oder weniger hart erhalten, ja, man kann sie so weich wie Kautschuk aber nicht elastisch darstellen.

## 2) Ueber einige Reactionen der Borsäure und borsaure Salze

Ch. Tissier (*Compt. rend.* 1857. t. XLV. (No. 12)) hat auf ähnliche Weise wie er früher (*dies. Jour.* p. 7.) die lösende Wirkung der Borsäure gegen ungelöste Metalloxyde untersuchte, nun auch ihr Verhalten gegen solche Schwefelmetalle geprüft, welche durch verdünnte Säuren zersetzt werden. Er hat dabei die schon früher angewendete Methode befolgt, die darin besteht, in der neutralen Lösung des zu untersuchenden Metalloxydes das 10, 15 oder 20fache Gewicht krystallinischer Borsäure aufzulösen, dann zur Flüssigkeit die zur Sättigung der Säure des Salzes genügende Menge Borax hinzuzusetzen, so dass das Oxyd niederfällt, wenn es nicht fähig ist, sich in der Borsäure aufzulösen. Selbstverständlich müssen die Versuche mit kochender Flüssigkeit gemacht werden, die Folge der geringen Löslichkeit der Borsäure in kaltem Wasser.

Die Versuche mit den unlöslichen Schwefelmetallen, von denen der Verfasser die Verbindungen des Mangan, Eisens, Kobalts, Nickels, Zinks und des Cadmiums untersucht hat, wurden fast auf dieselbe Weise wie die mit Metalloxyden ausgeführt. Man bereitet eine Lösung, die enthält: 1) das Metallsalz so neutral als möglich, 2) eine schüssige Borsäure und zwar so viel, dass das

vollkommen gelöst bleibt, 3) eine zur Neutrali-  
säure des Salzes genügende Menge Borax.

Essigkeit wurde nun zum Kochen gebracht,  
gleichzeitig ein rascher Strom von Schwefel-  
gas durchstrich.

Ergebnisse dieser und der früheren Versuche  
sind folgende: 1) Eine kochende Lösung von  
Borax fähig die Oxyde von Calcium, Magnesium,  
Eisen, Kobalt, Nickel, Zink und Cadmium auf-

zulösen. Oxyde von Kupfer, Blei, Zinn, sowie die Sesqui-  
oxyde von Aluminium, Chrom und Eisen sind darin nicht

auflöslich. Verf. glaubt daraus schliessen zu können, dass  
Borax fähig ist, die Protoxyde aller der Metalle zu  
auflösen. Das Wasser bei Gegenwart von Säuren zer-  
fällt, dass sie ohne Wirkung sowohl auf die Prot-  
oxyde als auf die höheren Oxyde, die  
Borax und die Bioxyde, ist.

Die unlöslichen Schwefelmetalle löst die Bor-  
ax ein einziges, das Schwefelmangan. Der Verf.  
glaubt, dass diese Eigenschaft mit Vortheil in der  
Analyse angewendet werden kann, zur Trennung des  
Mangans von allen andern Metallen, besonders vom Zink,  
vom Kobalt; er will die Versuche in dieser  
Richtung weiter fortsetzen.

#### *Reinigung des Wasserstoffgases und der Kohlensäure.*

Die absorbirende Kraft der Holzkohle, welche Sten-  
on zu vielen Zwecken benutzt hat, bewährte  
sich auch bei der Reinigung des mittelst Zink oder  
Zinn entwickelten Wasserstoffs und der aus Kreide  
entwickelten Kohlensäure (Ann. d. Chem. u. Pharm. CVI.

Die auf die genannte Art bereiteten Gase besitzen  
keinen unangenehmen Geruch, welcher entfernt wird,  
das Gas durch ein Rohr von  $1\frac{1}{2}$  Zoll Durchmesser

und 8—10 Zoll Länge geleitet werden, welches mit grossen Stücken Holzkohle gefüllt ist. Dieses Rohr hinter die Waschflasche eingeschaltet und dient kleinen Versuche des Laboratoriums mehre Wochen mit gutem Erfolg. Durch Ausglühen kann die unbrauchbare gewordene Kohle wieder brauchbar gemacht werden.

#### 4) Löslichkeit der Silicate alkalischer Erden.

Die bekannte Thatsache, dass die Niederschläge von Kalksalzen aus Kalkhydratlösung in kiesel-sauren unlöslich sind, ist nach Bolley (Ann. d. Chem. u. Phys. CVI. p. 223.) nur in gewisser Beziehung richtig. Man löst ein Kalksalz durch überschüssiges kiesel-saures Wasser, so löst sich der anfangs entstandene Niederschlag auf. Dasselbe geschieht mit Magnesia- und Baryt-

Die Lösung eines Doppelsilicats von Natron und Kalk — denn auf dessen Bildung scheint das erwähnte Salz zu beruhen — hat der Verf. so hergestellt, dass er Kalkwasser mit verdünnter Wasserglaslösung versetzte, bis sich ein Theil des Niederschlags löste. Diesen mit der Lösung wiederholt schüttelte. Die gossene Lösung wurde unter der Luftpumpe eingedunstet und lieferte eine opalähnliche fast durchsichtige Masse, die fein gerieben schwierig in Salzsäure sich löste. Erhitzt zu einem klar bleibenden Glas schmolz es. Längeres Kochen an Wasser etwas Alkali abgab, erst nach sehr langer Zeit auch Kalkerde und Kieselsäure. Die Analysen zu verschiedener Zeit dargestellter Substanzen dieser Art gaben natürlich abweichende Zahlen. Der Kieselsäuregehalt schwankte zwischen 39,5 und 42,5 p. C., der Natrongehalt zwischen 24,6 und 18,02 p. C., der Wasser- gehalt zwischen 10,9 und 8,3, der Wassergehalt zwischen 25,9 und 31,6.

Die erwähnte Kalkverbindung ist wenigstens löslich in Wasser als Gyps oder Kalkerdehydrat. Die Magnesiaverbindung scheint noch löslicher zu sein.

Folgerungen, welche sich aus der Löslichkeit der Salze für die Bildung der Mineralien auf nassem Wege ergeben, liegen auf der Hand und es müssen die bisherigen Annahmen, bei denen man von der Gänzlichkeit der Lösung gelöster Kalksalze durch kiesel-saure Alkalien ausgeht, berichtigt werden. Auch die Vorstellungen über die Aufnahme mineralischer Bestandtheile von Thieren und Pflanzen müssen sich darnach modifiziren.

---

*Der Uebergang der Bernsteinsäure in den Harn.*

Den frühern Angaben Wöhler's widersprechende Angaben von Buchheim und Piotrowsky, dass die gelöste Bernsteinsäure weder im Harn noch in den festen Bestandtheilen aufzufinden sei, veranlasste Dr. W. Hallwachs (Chem. u. Pharm. CVI, 160) zu wiederholten Versuchen, da überdies Kühne diese Thatsache mit einer Ausscheidung von Hippursäure in Beziehung bringt.

Versuche stellte der Verf. an sich und an einem Thiere und sie führten zu dem Resultat, dass in der Harn- und die Excremente nach reichlichem Genuss Bernsteinsäure keine Spur davon enthalten, dass aber die Mehrausscheidung der Hippursäure nicht damit im Zusammenhang stehe, überhaupt nur ein Täuschen sei, dass der Harn vorher wie nachher dieselbe Menge enthalte. Die Untersuchung konnte aber bei den Beobachtern leicht geschehen, da sie, auf das Finden der Bernsteinsäure ihr Augenmerk richtend, die Extracte sorgfältiger als sonst darstellten und erschöpften und deshalb reichlichere Ausbeute an Hippursäure erhielten.

Die Methode, deren der Verf. sich bediente, musste geeignet sein, Hippursäure und Bernsteinsäure liefern und nachfolgende: Der Harn wurde zur Trockne gebracht, mit Schwefelsäurepulver fein gerieben, mit Salzsäure angefeuchtet und mit Alkohol völlig erschöpft. Der weingeistige Rückstand, mit Natron gesättigt, wurde destillirt, der rückbleibende Syrup mit Oxalsäure im Wasserbade zur Trockne gebracht und mit Aether erschöpft. Der vom Aether be-

freite Auszug hinterliess eine krystallinische Masse mit Kalkmilch erwärmt, von Oxalsäure frei wurde. Filtrat gab nach dem Concentriren und Zusatz von Säure eine krystallinische Masse, welche in Kalksaure wandelt wurde, aus welchem Alkohol hippursäure ziehen und bernsteinsäuren hinterlassen musste.

Die Versuche mit dem Hunde umfassten Gaben von 2 Grm. bis 15 Grm. in Summa 64 Grm. Säure, wovon welcher der Harn sauer reagierte, aber niemals Hippur- noch Bernsteinsäure enthielt. Dasselbe negative Resultat lieferten die mit Schwefelsäure, Alkohol und behandelten Excremente.

Der Verf. untersuchte an einem Tage bei vorwiegend Fleischdiät seinen Harn sorgfältig auf Hippursäure und erhielt aus 1300 C. C. 1 Grm. Hippursäure. Am nächsten Tage nahm er 4 Grm. und ein anderes Mal 6 Grm. Bernsteinsäure, und der Hippursäuregehalt war derselbe, keine Bernsteinsäure zu entdecken.

Die grosse Menge Hippursäure veranlasste die Verf. zu erneuten Versuchen und aus diesen ergab sich, dass der normale Hippursäuregehalt weit grösser ist, als erwartet.

---

### 6) Gechlortes Paraffin.

Obwohl kein einziger der unter dem Namen Kohlenwasserstoffe bekannten Kohlenwasserstoffe eine homogene Substanz ist, sondern meist aus Gemengen isomerer Kohlenwasserstoffe besteht, so hat Bolley doch versucht (Ann. d. Chem. Pharm. CVI, 230), substituirte Chlorverbindungen herzustellen. Er benutzte dazu ein käufliches Produkt aus Paraffin, welches mit Aetznatron und Schwefelsäure gereinigt und einen Schmelzpunkt von 50<sup>o</sup>,5 p. C. besass.

Allerdings wird, wie allgemein angenommen, Paraffin in der Kälte von Chlor nicht angegriffen, geschweige denn dagegen bald, es entweicht Chlorwasserstoff und es bildet sich allmählich eine selbst bei 100<sup>o</sup> nur halbflüssige Masse, deren allseitige Berührung mit dem Chlor sehr erschwerend ist.

Das Endprodukt der Einwirkung ist schwer von Wasserstoff zu befreien und bietet gar keine äusseren Anzeichen für das Vorhandensein bestimmter Verbindungen. Trotz dessen hat der Verf. Produkte aus verschiedenen Stufen der Chloreinwirkung analysirt und die Ansicht geäussert, dass es substituirte Kohlenwasserstoffe seien, von denen am schicklichsten die Zusammensetzung  $C_{10}H_9Cl$  und  $C_{10}H_7Cl_3$  zukomme.

Das mit Chlor am meisten gesättigte Produkt ist amorph, weisslich, in geringer Wärme schmelzbar, in niedriger Temperatur aber hart und schwerer als Wasser. Es löst sich in Benzin und macht, so auf Papier aufgetragen, ein ganz ausserordentlich transparentes, wenn das Papier verdunstet ist. Indessen behält das auf diese Art behandelte Papier eine gewisse Klebrigkeit, was vielleicht auf dem höher gechlorten Produkt nicht der Fall ist.

### 7) Löslichkeit des schwefelsauren Strontians.

In früheren Versuchen fand Fresenius, dass schwefelsaurer Strontian sich in 11—12000 Th. Wasser löst, welches Salzsäure und Schwefelsäure enthält. Jetzt hat der Verf. die Beobachtung gemacht (Ann. d. Chem. u. Pharm. 1830), dass frisch gefällter schwefelsaurer Strontian sich reichlicher löst, wenn das Wasser Salpetersäure, Salzsäure oder Essigsäure enthält. Die Versuche ergaben: 1 Th.  $\text{SrS}$  löst sich in 432 Th. kaltem Wasser, welches Salpetersäure enthält. (Es ist wahrscheinlich ein Fehler, dass im Original Schwefelsäure steht statt Salpetersäure. D. Red.)

1 Th.  $\text{SrS}$  löst sich in 474 Th. verdünnter Salzsäure bei 15 p. C.

1 Th.  $\text{SrS}$  löst sich in 7843 Th. Wasser mit 15,6 p. C. bei 15 p. C. in Form des Dihydrats.

Die Digestionen fanden 2 Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur statt.

8) *Der Niederschlag, welcher durch Cyankalium in Eisenzinnlösung entsteht*

ist nach Fresenius (Ann. d. Chem. u. Pharm. C) wesentlich aus Eisencyanür bestehend, enthält aber zugleich veränderliche Mengen von Cyankalium, die durch Auswaschen nicht völlig zu entfernen sind. Wäre die Darstellung desselben mit ganz reinen Substanzen vorgenommen wird und in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas, wozu der Verf. sich eines besondern Apparats bediente, so ist er gelbroth bei 0°, blassgelb in kalter Flüssigkeit, löst sich in kaltem Cyankalium nicht auf und vollständig erst, wenn 2 Aeq. Cyankalium auf 1 Aeq. Eisencyanür angewandt sind; Zusatz von Kalium beschleunigt die Lösung. An der Luft wird er schön blau und besteht aus Eisenoxyd und Eiseneyanid ( $9\text{FeCy} + 3\text{O} = \text{Fe}_3\text{O}_4 + (3.\text{FeCy} + 2\text{FeCy}_2)$ ). Durch freie Kalilauge verwandelt er sich in Eisenoxyd und Kaliumeisencyanür ( $3\text{FeCy} + 2\text{K} = 2\text{Fe} + 2\text{KCy} + \text{K}_2\text{O}$ ); durch verdünnte Schwefelsäure wird er blau gefärbt.

Das Verfahren der Analyse war folgendes: Eine bestimmte Flüssigkeit des calibrirten Kolbens, in welchem eine bestimmte Menge Eisenvitriol und Cyankalium sich befanden, wurde durch den Druck des eingeleiteten Wasserstoffs in eine messener Theil abfliessen gelassen und davon ein bestimmter Theil mit Chamäleonlösung titrirt, da kein Eisen sich mehr darin befand, sondern ein Ueberschuss von Eisenkalisalz gewählt war; ein anderer Theil diente zur Bestimmung des Kaliums. Aus den Differenzen ergab sich der Gehalt an Kalium Eisen und Cyan des Niederschlages. Die Analysen zeigten dass der letztere enthielt

Aeq. Fe	1	1	1	1
„ Cy	1,19	1,17	1,13	1,14

• Aus einer Probe, in welcher der Kaligehalt 0,1000 wurde, ergab sich der procentige Antheil an Cyan 14,79. Dieser wechselt und ist um so grösser, je mehr das Eisensalz bei der Darstellung vorwaltet.

*Die Einwirkung der Luft auf arsenigsaure Alkalien.*

er diesen schon früher der Discussion unterworfenen Gegenstand (dies. Journ. LXV, 505) hat auch nach H. Croft (Chem. Gaz. No. 371. p. 121) Versuche angestellt.

Resultat derselben war, dass in der That arsenigsaure Salze von der Luft höher oxydirt werden, wenn diese Salze Aetzalkalien und zweifach kohlenensaure Salze sind; am schnellsten geschieht die Oxydation in verdünnter Lösung. Immerhin ist jedoch der Betrag der durch die Oxydation gebildeten Arseniksäure sehr unbedeutend.

Erkennungsmittel für die Anwesenheit der Arseniksalze: Man benützt der Verf. Silberlösung und Ammoniak. Er beobachtete, dass in der neutralisirten Silberlösung noch einen rein gelben Niederschlag bilden, wenn selbst 5 p. C. Arsensäure vorhanden sind. Wenn man den Niederschlag allmählich mit einem schwachen Ueberschuss von Essigsäure versetzt wird, so löst sich das braune Silberoxyd leicht auf und das braune arsenigsaure Silberoxyd schwimmt in Flocken in der Flüssigkeit.

*D) Die Destillationsprodukte der Boghead-Kohle.*

Die flüchtigen Antheile des Destillates lieferten nach Williams (Chem. Gaz. No. 370, p. 119) mit Brom und Kalium ein schweres Oel, welches die Kohlenwasserstoffe in chemischer Verbindung enthielt. Wenn sie allmählich mit weingeistiger Kalilösung und Natrium bewirkt wurden, so erzeugten sich bemerkenswerther Weise die ursprünglichen Kohlenwasserstoffe. Man erhielt ein zwischen 71° und 77° siedendes Oel Hexylen (Siedepunkt, aus dem zwischen 82—88° siedendes Oel von 99° Siedepunkt.

	Bei +18°	Ber.	Gef.
C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> hat 71° Siedep.	—	sp. Gew.	
Dampfdichte		2,904	3,02
C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> hat 99°	0,718	„	
Dampfdichte		3,386	3,320



11) *Verhalten des Kupfers zu Chlorwasserstoff*

In einem mässig glühenden Glasrohr wird Kupferdraht oder Kupferblech das Chlorwasserstoffgas durch einen Wöhler (Ann. d. Chem. u. Pharm. CV, 360) geleitet. Es bildet sich Kupferchlorür, welches in dem geneigten Theil des Rohres herabfliesst und farblos und durchsichtig ist, gleichzeitig aber auch rothes Oxydulglas; wahrscheinlich zufolge einer wechselseitigen Zersetzung zwischen den Bestandtheilen des Glases und des Kupferchlorürs.

12) *Ueber die Einwirkung des elektrischen Stroms auf Brom und Jod bei Gegenwart von Wasser*

hat A. Riche (Compt. rend. 1858. t. XLVI. (No. 7) Versuche gemacht, aus welchen sich folgende Resultate ergeben:

1) Der elektrische Strom erzeugt durch Einwirkung auf Chlorwasser oder auf Chlorwasserstoffsäure ein Produkt Ueberchlorsäure.

2) Bromwasser, Bromwasserstoffsäure, Jodwasserstoffsäure geben unter demselben Einfluss Brom- und Jodsäure.

Es ist dies das beste Verfahren diese drei Körper darzustellen.

3) Die Oxydation dieser Körper wird hervorgerufen durch Zusammentreffen des Sauerstoffs im Entladungsmomente mit dem Chlor, Brom und Jod.

4) Das Brom und das Jod verbinden sich mit dem Wasserstoff, wie das Chlor.

5) Das Chlor, Brom und das Jod verbinden sich mit dem Sauerstoff bei Gegenwart von Wasser unter dem Einflusse des elektrischen Funkens.

13) *Der Pelicanit,*

ein neues Mineral, das die Basis der Granite bildet und sich in den Districten von Berditchev, Lipovetz und

ernement von Kiew) finden ist von Ouchakoff  
de St. Pétersbourg No. 369. p. 129) analysirt worden.

er zur Analyse verwendete Pelicanit stellte eine  
e schwach grünlich gefärbte Masse vor von matten  
gem Bruch, durchscheinend an den Kanten; er  
n Kalkspath und wird von Flusspath geritzt. Mit  
benetzt entwickelt er den charakteristischen Geruch  
one. Vor dem Löthrohr brennt er sich weiss,  
t aber selbst an den scharfen Kanten nicht. Mit  
ösung geglüht wird er dunkelblau gefärbt, im Glas-  
n erhitzt giebt er Wasser. Nach dem Schmelzen mit  
uf Kohle löst er sich langsam in Aetzkali, mit Zu-  
sung nicht angegriffener Quarzkörner, die in mit  
Augen kaum sichtbaren Flecken im Mineral ver-  
enthalten sind. Der Pelicanit löst sich nicht in  
asserstoffsäure; sein spec. Gewicht ist = 2,256 (an  
Stücke von 0,3915 Grm. bestimmt.) Er enthält in

Nicht getrocknet.	Getrocknet.	Sauerstoff.	
67,87	69,20	36,56	21
0,16	0,16		
20,10	20,49	9,59	
0,39	0,39	0,11	6
Spur	—	—	
0,47	0,50	0,20	4
8,17	8,35	7,41	
0,28	0,28		
Wasser 1,94	—		
<u>99,38</u>	<u>99,37</u>		

ernach kann die Zusammensetzung des Pelicanits  
end ausgedrückt werden, durch die Formel:



erfordert:

	in 100 Th.:
2Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 1281,6	22,46
7SiO <sub>3</sub> = 3973,2	69,64
4HO = 456,0	7,88
<u>5704,8</u>	<u>99,98</u>

enn der in Kalilauge unlösliche Theil nur aus Quarz  
, so enthält der bei 100° getrocknete Pelicanit in

		Sauerstoff.	
Quarz	10,30		
SiO <sub>2</sub>	58,90	31,11	9
PO <sub>5</sub>	0,16		
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20,49	9,59	3
CaO	Spur		
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,39	0,11	2
MgO	0,50	0,20	
KO	0,29		
HO	8,35	7,41	2
	<u>99,38</u>		

Betrachtet man den Quarz als mechanische Beimengung des Pelicanits, so kann dessen Zusammensetzung einfacher und mehr mit der Wahrheit übereinstimmend die Formel des Cymoliths



ausgedrückt werden, welche sich von der früher für letztere Mineral angenommenen Formel nur durch Aeq. Wasser unterscheidet.

Der Verf. hält den Pelicanit für ein durch Zerfall von Feldspathen entstandenes, dem Cymolith vorkommendes und anderen Mineralien dieser Gattung sehr ähnliches Mineral.

#### 14) Neue Verbindung von Kalium, Eisen, Kupfer und

Bolley fand in einer lange gestandenen Verkuflüssigkeit braune Octaëder, anscheinend reguläre in 100 Th. enthielten:

		Atome.	B
K	21,30	3	
Cu	22,64	4	
Fe	10,11	2	
N	17,41	7	32,98 Cy
C	15,57		
Verlust = Wasser	13,24	8	

also entsprechend der Formel  $3\text{KCy}, 2\text{CuCy}, 2\text{FeCy} + (2\text{KCy} + \text{FeCy}) + (\text{KCy} + 2\text{CuCy}) + 8\text{H}$ . Molde stellte durch Kochen von Kupfercyanür mit Blutlaugensalz dieselbe Verbindung als chocoladenbraunes Pulver

## XLII.

### Ueber Heteromerie und heteromere Mineralien.

Von

**R. Hermann.**

Die normale, isomorphe und heteromere Krystalle.

Die krystallisirten Mineralien sind Produkte der chemischen Krystallisation und der Krystallisation.

Die chemische Attraction bestimmt die Stoffe sich in bestimmten Proportionen gegenseitig zu durchdringen. Es entstehen dadurch chemische Verbindungen mit Eigenschaften, die gänzlich verschieden sind von denen der Stoffe, aus denen sie hervorgingen.

Die Krystallisation dagegen besteht in einem Streben der Moleküle von gleicher Form, sich in scharf begränzungen, symetrisch neben einander zu legen.

Moleküle von gleicher Form können aber sowohl qualitativ als quantitativ verschieden zusammengesetzt

1. Moleküle von gleicher Form qualitativ und quantitativ gleich zusammengesetzt, so entstehen aus ihnen normale Krystalle.

2. Moleküle von gleicher Form stöchiometrisch aber qualitativ verschieden zusammengesetzt, so entstehen aus ihnen isomorphe Krystalle.

3. Moleküle von gleicher Form stöchiometrisch verschieden zusammengesetzt, so entstehen aus ihnen heteromere Krystalle.

**Chemische Eigenthümlichkeiten normaler, isomorpher und heteromerer Krystalle.**

Die normale Krystalle bestehen aus Molekülen von gleicher chemischer Beschaffenheit. Sie müssen daher auch

homogen sein, d. h. alle Theile eines normalen müssen unter sich chemisch gleich sein.

Isomorphe Krystalle sind nur in Bezug auf stöchiometrische Constitution in allen ihren Theilen in Bezug auf die Qualität ihrer Bestandtheile können isomorphe Krystalle ungleich sein. Sind nämlich isomorphen Krystalle die Moleküle nicht gleichförmig, so können verschiedene Stellen eines Krystalls eine qualitativ verschiedene Mischung zeigen. Legt man z. B. einen Krystall von Kallalaun in eine Lösung von Chromalaun, so wird sich seine Oberfläche mit einer Schicht des letztern Salzes überziehen. Die Rinde eines solchen Krystalls wird daher aus  $K_2S_2O_7 + Al_2(SO_4)_3$  die Rinde dagegen aus  $K_2S_2O_7 + Cr_2(SO_4)_3 + 24H_2O$  bestehen.

Heteromere Krystalle bestehen aus Molekülen von verschiedener stöchiometrischer Constitution. Solche Moleküle haben daher stets eine verschiedene quantitative Zusammensetzung und können auch in Bezug auf die Qualität ihrer Bestandtheile verschieden sein. Sind nun in einem solchen Krystalle die heteromeren Moleküle nicht gleichförmig vertheilt, sondern häuft sich die eine oder die andere Art an einem Punkte des Krystalls über, so werden solche Krystalle an verschiedenen Stellen verschiedene physikalische Beschaffenheit annehmen und auch bei der chemischen Untersuchung werden verschiedene Theile eines solchen Krystalls stöchiometrisch verschieden zusammengesetzt zeigen.

Sehr deutlich lässt sich häufig an Turmalin-Krystallen ihre verschiedene Mischung schon an ihrer scheinbar verschiedenen Färbung erkennen, die nicht bloß durch Austausch isomorpher Basen, sondern auch auf verschiedene quantitative Mischung der einzelnen Schichten beruht.

Bei anderen heteromeren Krystallen zeigt die Ungleichartigkeit besonders durch verschiedene Färbung, die sie an verschiedenen Stellen zeigen. So hat die Cordierite häufig einen harten Kern und eine weiche Rinde.

as seinen Grund im Zusammenkrystallisiren von  
mit Pinit hat.

andere heteromere Krystalle zeigen auf den  
hen Verschiedenheiten, was daher kommt, dass  
hiedenen heteromeren Moleküle, aus denen diese  
bestehen, eine verschiedene Bruchform haben.  
cheinung zeigt sich sehr deutlich auf den Bruch-  
er Krystalle des Samarskits. Dieses Mineral hat  
dieselbe Form wie Columbit, obgleich beide Mine-  
nz verschiedene stöchiometrische Constitution  
dem der Samarskit ein basisches, der Columbit  
ein saures Salz ist. Dessen ungeachtet können  
eralien zusammen krystallisiren und findet man  
nicht selten Krystalle, die theilweis aus Samars-  
weis aus Columbit bestehen. Da nun der Samarskit  
tten, glänzenden, glasartigen Bruch, der Columbit  
einen matten unebenen in's Körnige geneigten  
so lassen sich die verschiedenen Gemengtheile  
krystalle, durch die auffallend verschiedene Be-  
beit der Bruchflächen, sehr deutlich nachweisen.

nicht allein Moleküle derselben Krystallsysteme,  
auch Moleküle verschiedener Krystallsysteme  
zusammenkrystallisiren, wenn sie nur äusserlich  
Form haben. Ein solcher Fall findet statt bei  
ombinationen des rhombischen und hexagonalen

So hat z. B. die Combination  $\infty P. \infty \check{P} \infty . OP$   
axigen Glimmers, dieselbe Form wie die Combi-  
R. OR des einaxigen Glimmers, weil  $\infty P = 120^\circ$ .  
ombinationen des ein- und zweiaxigen Glimmers  
daher zusammenkrystallisiren und heteromere Krys-  
ten, welche, wie man bereits mit Verwunderung  
Eigenthümlichkeit besitzen, dass sich verschie-  
den solcher Krystalle, ja sogar verschiedene Stellen  
en aus solchen Krystallen, optisch verschieden  
je nachdem an solchen Stellen die Moleküle  
oder zweiaxigen Glimmers überwiegen.

### Chemische Eigenthümlichkeiten heteromerer Kry-

Bei chemischen Verbindungen vereinigen sich Elemente, Säuren, Basen und Salze in einfachen Proportionen. Hierbei verschwinden die charakteristischen Eigenschaften der sich verbindenden Substanzen und es entstehen nach der Vereinigung Körper mit neuen Eigenschaften. So ist auch die Form der chemischen Verbindungen gewöhnlich verschieden von der ihrer primitiven Bestandtheile.

Bei heteromeren Verbindungen verhält sich das so. Die primitiven, heteromeren Moleküle behalten ihre ursprünglichen physikalischen und chemischen Eigenschaften bei. Die heteromeren Verbindungen haben daher stets Eigenschaften, die in der Mitte liegen zwischen denen ihrer primitiven Moleküle. Daher kann es auch, dass die Form heteromerer Verbindungen nicht gleich ist der Form ihrer primitiven Moleküle. Es besteht daher ein wesentlicher Unterschied zwischen chemischen und heteromeren Verbindungen. Bei chemischen Verbindungen durchdringen sich die Bestandtheile und bilden dadurch ihre ursprünglichen Eigenschaften. In heteromeren Verbindungen lagern sich die Moleküle aneinander und behalten ihre ursprünglichen Eigenschaften bei. Heteromere Krystalle sind daher als regelmäßig gruppirte Molekular-Aggregate, nicht aber als chemische Verbindungen zu betrachten. Dieser Unterschied ist fest zu halten, da es bei der Beurtheilung stöchiometrischen und krystallographischen Beschreibungen der Mineralien, eine grosse Verschiedenheit begründet alle Elemente zu chemischen Verbindungen vereinigen zu verschiedenartigen heteromeren Molekülen verbunden und als solche neben einander gelagert, gedacht. Als Folge dieser verschiedenen Anschauung müssen auch die Formeln heteromerer Verbindungen stets so geschrieben werden, dass die stöchiometrische Composition ihrer primitiven Moleküle ersichtlich wird. So Anorthit A-Feldspath =  $(\text{R}\bar{\text{R}})_2\text{Si}$ ; Albit ist B-

$\text{Si}_2$ . Die Formel des Labrador's darf aber nicht geschrieben werden, weil diese Formel keinen Hinweis anzeigen würde; die Formel des Labrador's muss  $\text{Si} + (\text{R}\bar{\text{R}})_2\text{Si}_2$  geschrieben werden. Man ersieht sogleich, dass man eine heteromere Verbindung aus 1 Moleküllen A-Feldspath und 1 Molekül B-Feldspath hat, welche die allgemeine Form der Glieder der Feldspath-Gruppe haben muss.

#### der Bestimmung der Zusammensetzung der heteromeren Moleküle.

Wie schon erwähnt, bestehen heteromere Krystalle aus Molekülen von verschiedener stöchiometrischer Constitution. Da solche Moleküle, gleich den isomorphen, in den verschiedensten Verhältnissen zusammenkrystallisieren können, so werden dadurch grosse Schwankungen der Zusammensetzung heteromerer Krystalle herbeigeführt, die aber in gewisse Grenzen eingeschlossen sind, die durch die besondere stöchiometrische Constitution der primitiven Moleküle bestimmt werden. Um die Zusammensetzung der primitiven Moleküle heteromerer Verbindungen zu finden, sind sehr zahlreiche Analysen erforderlich. Kann man darüber disponiren, so stelle man die Analysen gefundenen stöchiometrischen Proportionen in progressive Reihen zusammen. Wenn die Glieder der Reihen einfachen Proportionen entsprechen, so kann man annehmen, dass sie die Mischung der primitiven Moleküle a und b repräsentiren. Die Mischung der Glieder dieser Reihen muss dann stets durch die allgemeine Formel  $a + nb$  ausgedrückt werden können, in welcher a verschiedene, aber zu einander in einfachen Verhältnissen stehende Zahlen bedeutet. Selbst in den Fällen, in denen die Endglieder a und b nicht direct gefunden sein können, lässt sich ihre Mischung aus der Progression der stöchiometrischen Elemente der Reihen supponiren.



### Specielle Betrachtungen über die stöchiometrische Composition der primitiven heteromeren Moleküle.

Ausser dem eben erwähnten allgemeinen Gesetze über die Schwankungen der Mischung heteromerer Verbindungen giebt es noch besondere gesetzliche Beziehungen zwischen der Zusammensetzung der primitiven heteromeren Moleküle, die für die Beurtheilung der besonderen Fälle von Heteromerie von Wichtigkeit sind. Namentlich kommen folgende Fälle am häufigsten vor:

1. Binäre Verbindungen haben bei verschiedener Zusammensetzung häufig gleiche Form. Solche verschiedenen zusammengesetzte Moleküle können sich dann in mannigfaltigsten Verhältnissen mit einander vereinigen zu Verbindungen, die alle die Form der primitiven Moleküle haben werden. Es sind dies heteromere binäre Verbindungen.

2. In salzähnlichen Verbindungen können sich Basen und Säuren von verschiedener stöchiometrischer Composition gegenseitig ersetzen, ohne dass dies einen Einfluss auf die Form der Verbindung ausübt. Man kann solche Verbindungen als Salze mit heteromeren Basen und Säuren bezeichnen.

3. Salzähnliche Verbindungen haben häufig verschiedene Proportion von Basis und Säure gleich Form. Solche verschiedenen zusammengesetzte salzähnliche Verbindungen von gleicher Form können sich in den verschiedensten Verhältnissen mit einander vereinigen, ohne dadurch eine Veränderung der primitiven Form zu erleiden wird. Man kann solche Verbindungen als heteromere Salze mit verschiedenen Proportionen von Basis und Säure bezeichnen.

4. In einigen wasserhaltigen Verbindungen wie Scheerer nachgewiesen hat, 1 Atom Magnesia 3 Atome Wasser vertreten. Man kann sie als Verbindungen mit drittel basischem Wasser bezeichnen.

Grundverbindungen  $a$ ,  $a'$ , können sich mit anderen  $b$ ,  $b'$ , welche eine ganz andere stöchiometrische Form, sogar eine andere Form als die Grundverbindungen vereinigen, ohne dass dieses einen Einfluss auf die Form der Grundverbindungen ausübt. Es sind Verbindungen mit accessorischen Molekülen.

### 1. Heteromere binäre Verbindungen.

Verbindungen, die aus einer wechselnden Anzahl von zusammengesetzter heteromerer Moleküle bestehen und daher eine sehr schwankende Mischung bei unvollständiger Krystallform besitzen, kommen häufig unter den Erzen vor. Bei Untersuchung dieser Verhältnisse ist man von der Voraussetzung ausgegangen, dass es nicht allein die elektronegativen hexagonalen Minerale sind, sondern auch durch Schwefel und Sauerstoff gebildet werden können. Es ist dies eine Ansicht, die von keinem Gegner mehr haben dürfte. Demnach sind die folgenden Erze als heteromere binäre Verbindungen zu betrachten:

I. Tesserale.

1. Bunt-Kupfererz. ( $\text{Cu} + n\text{Fe}$ ).  
(Bornit.)

Spaltbar 0. (a) =  $\text{Cu}$ ; (b) = Fe.

	Berechnet.		Gefunden.		
	Cu	Fe	S	Fe	
1 Bornit ( $4a + b$ )	1	0,125	0,625	1,111	0,63 Buntkupfererz, Montecastelli. Bechi.
1 do. ( $2a + b$ )	1	0,25	0,75	0,21	do. Waizkische Grube. Plattner.
do.	—	—	—	0,21	do. Jemtland. Forbes.
do.	—	—	—	0,25	do. Coquimbo. Borking.
do.	—	—	—	0,26	do. Ross-Insel. Berthier.
3 do. ( $3a + 2b$ )	1	0,33	0,830	0,34	do. Martansberg. Plattner.

2. Kobaltkies. ( $\text{R} + n\text{R}'$ .)

(Carrolit, Kobaltsulphuret.)

Spaltbar  $\infty 0 \infty$  unvollkommen; (a) = R; (b) = R'. R = (Co, Ni, Cu, Fe.)

	Berechnet.		Gefunden.		
	R	S	R	S	
A-Kobaltkies (a)	1	1	1	1	Kobaltsulphuret, Rojpoontanah. Middleton.
do. ( $3a + b$ )	1	1,20	1	1,17	Kobaltkies, Riddarhytta. Hisinger.
do. ( $a + b$ )	1	1,33	1	1,32	do. Müsen. Ettinghaus.

	Berechnet.		Gefunden.		
	R	Q	R	Q	
1 Nickelglanz (2a + b)	1	1,33	1	1,33	Gersdorff, Schladming. Pless.
do.	—	—	1	1,36	do.
do. (a + b)	1	1,50	1	1,46	Amöbit, Schladming. Löwe.
do.	—	—	1	1,52	do. Lichtenberg. v. Kobell.
do. (a + 3b)	1	1,75	1	1,72	Nickelglanz, Prockendorf. Löwe.
do. (a + 6b)	1	1,85	1	1,87	do. Harzgerode. Rammelsberg.
B-Nickelglanz (b)	1	2,0	1	2,04	do. Loos. Berzelius.

4. Speiskobalt. (RAS<sub>3</sub> + nRAS<sub>2</sub>)  
(Tesserkalkies.)

Spaltbar ∞ 0 ∞ und 0. (a) = RAS<sub>2</sub>; b = RAS<sub>3</sub>. R = (Co, Fe, Ni).

	Berechnet.		Gefunden.		
	R	As	R	As	
A-Speiskobalt (a)	1	2,0	1	1,92	Speiskobalt, Schneeberg. Hoffmann.
do.	—	—	1	1,96	do. Tunaberg. Varrentrapp.
do. (2a + b)	1	2,33	1	2,35	do. Bleichelsdorf. Sartorius.
do. (a + b)	1	2,50	1	2,55	do. do. Stromeyer.
B-Speiskobalt (b)	1	3,00	1	2,94	Tesserkalkies, Skutterud. Scheerer.
do.	—	—	1	2,95	do. do. Magnus.

3. Chloandit.  $(RAs_2 + nRAs_3)$ .

Undeutliche Spaltbarkeit.  $(a) = RAs_2$ ;  $(b) = RAs_3$ .  $R < Ni$ .

	Berechnet.		Gefunden.		
	R	As	R	As	
A-Chloandit (a)	1	2	1	1,88	Chloandit, Grosskammsdorf. Rammelsb.
do.	—	—	—	2,07	do. Riechelsdorf. Booth.
do. $(2a + b)$	1	2,35	1	2,30	do. Allemont. Rammelsberg.
do. $(3a + 2b)$	1	2,40	1	2,40	Stängelkobalt, Schneeberg. Bull.
do. $(a + b)$	1	2,50	1	2,49	Weissnickelerz, Riechelsdorf. Bull.

II. Tetragonale.

1. Blättertellur.  $(RQ + nRQ_2)$ .

$(a) = RQ$ ;  $(b) = RQ_2$ .  $R = (Au, Pb)$ ;  $Q = (Te, Sb, S)$ .

	Berechnet.		Gefunden.		
	R	Q	R	Q	
A-Blättertellur (a)	1	1	1	1,02	Blättertellur, Nagyag. Klaproth.
do.	—	—	—	1,07	do.

berechnet.		Gefunden.		berechnet.		Gefunden.	
Cu	Ag	S	Cu	Ag	S	Cu	Ag
Silberkupferglanz	(25a + b)	0,52	1	0,02	0,54	Silberkupferglanz, Chili.	Domeyko.
do.	(5a + b)	0,60	1	0,10	0,66	do.	do.
do.	(4a + b)	0,61	1	0,12	0,66	do.	do.
do.	(7a + 2b)	0,64	1	0,15	0,66	do.	do.
do.	(3a + b)	0,66	1	0,17	0,72	do.	do.
do.	(a + b)	1,00	1	0,50	1,01	do.	Rudelstadt, Sander.
do.	do.	—	1	0,51	1,02	do.	Altai, Stromeyer.

2. Schriftez. (RQ + nAuQ<sub>3</sub>).

Homöomorph mit Arsenikkies. (a) = RF; (b) = AuQ<sub>3</sub>. R = (Ag, Pb); Q = (Te, Sb).

Berechnet.		Gefunden.		Berechnet.		Gefunden.	
R	Au	Q	R	Au	Q	R	Au
Schriftez (a + b)	1	4	1	1,17	3,88	Weisstellur, Nagyag.	Peetz.
do. (3a + 5b)	1	6	1	1,63	6,45	do.	do.
do. (4a + 7b)	1	6,25	1	2,09	6,36	do.	do.
do. (a + 2b)	1	7,0	1	2,00	7,00	do.	do.
do. do.	—	—	1	2,03	7,00	Schriftez, Offenbanya.	do.
do. do.	—	—	1	2,05	7,06	do.	do.

3. Danaït.  $(RQ + nRQ_2)$ .  
 (Kobaltarsenikkies, Glaukodot.)  
 Homöomorph mit Arsenikkies. (a) = RQ; (b) =  $RQ_3$ , R = (Co, Fe). Q = (As, S).

	Berechnet.		Gefunden.		
	R	Q	R	Q	
Danaït (5a + 2b)	1	1,57	1	1,59	Danaït, Frankonia. Hayes.
do. (4a + 3b)	1	1,85	1	1,85	Kobaltarsenikkies, Skutterud. Wöhler.
do. (6a + 5b)	1	1,90	1	1,90	Glaukodot, Chili. Plattner.
do.	—	—	1	1,92	Kobaltarsenikkies, Skutterud. Scheerer.

4. Arsenikkies.  $(RQ + nRQ_3)$ .  
 (Plinian, Mispickel.)  
 (a) = FeQ; (b) =  $FeQ_3$ . Q = (As, S).

	Berechnet.		Gefunden.		
	Fe	Q	Fe	Q	
Arsenikkies (3a + b)	1	1,50	1	1,52	Arsenikkies, Andreasberg. Jordan.
do.	—	—	1	1,53	do. Zwiesel. Vogel.
do. (2a + b)	1	1,66	1	1,72	do. Sala. Behnke.

5. Löllingit. ( $\text{FeAs} + n\text{FeAs}_2$ )  
(Arsenikisen.)

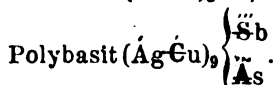
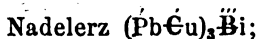
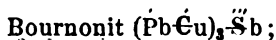
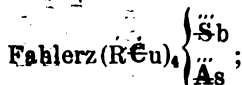
(a) =  $\text{FeAs}$ ; (b) =  $\text{FeAs}_2$ .

	Berechnet.		Gefunden.		
	Fe	As	Fe	As	
Löllingit	1	1,50	1	1,57	Arsenikisen, Reichenstein. Karsten.
do.	1	1,66	1	1,61	do. Weidenbusch.
do.	—	—	1	1,67	Geyer. Behnke.
do.	1	1,85	1	1,85	Reichenstein. Hoffmann.
do.	1	2,00	1	1,96	Breitenbrunn. Behnke.
do.	—	—	1	2,04	Fossum. Scheerer.
do.	—	—	1	2,07	Schlading. Weissenbusch.



## 2. Salzähnliche Verbindungen mit heteromeren Basen

Es giebt sowohl Schwefel- als Sauerstoffsalze heteromeren Basen. Die Schwefelsalze mit heteromeren Basen sind längst bekannt. Hierher gehören nämlich Schwefelsalze, welche gleichzeitig  $\bar{R}$  und  $\bar{Cu}$  enthalten. Die Formeln dieser Salze werden auch bereits ganz allgemein wie folgt geschrieben:



Wir haben uns daher hier nur mit den Sauerstoffsalzen mit heteromeren Basen zu beschäftigen.

Die Existenz dieser Salze beruht auf dem Satze, dass in salzähnlichen Verbindungen können die Basen  $3\bar{R}$  und  $\bar{R}$  durch  $2\bar{R}$  vertreten werden. Mineralien, deren Grundmischung ursprünglich nur  $\bar{R}$  enthält können  $\bar{R}$  oder  $\bar{R}$  aufnehmen, oder in Verbindungen, die gleichzeitig die Basen  $\bar{R}$  und  $\bar{R}$  oder  $\bar{R}$  und  $\bar{R}$  enthalten, können in verschiedenen Proportionen von  $\bar{R}$  zu  $\bar{R}$  oder  $\bar{R}$  zu  $\bar{R}$  den Schwankungen unterworfen sein, ohne dass dies einen Einfluss auf die Form dieser Verbindungen ausübt. Solange nur die Proportion der Summe der Sauerstoffatome von  $\bar{R} + \bar{R}$  und  $\bar{R} + \bar{R}$  zu den Sauerstoffatomen dieser Basen verbundenen Säuren ungestört bleibt.

Dieses Gesetz ist von grosser Wichtigkeit für die Urtheilung der Form und der stöchiometrischen Constitution der Mineralien. Es bringt eine grosse Anzahl von Verbindungen, für die sich bisher keine chemischen Formeln aufstellen liessen, die nur einigermaassen Anspruch auf Genauigkeit in der Ausdrucks hätten machen können, aufstellen liessen.

neinen Gesichtspunkt und beseitigt zugleich die Veranlassung zu dem so unerfreulichen Streben nach die Richtigkeit der Analysen.

Die Bildung der Formeln salzähnlicher Verbindungen heteromeren Basen schreibe man, eben so wie bei heteromeren Schwefelsalzen gebräuchlich ist, die Basen neben einander, umgebe sie mit Klammern und versehe sie mit einem Exponenten, der die Proportionen der Summe der Sauerstoffatome zu der der Säure angiebt. So würde z. B. die Formel eines Silicats bezeichnen, in dem sich die Sauerstoffatome der Basen zu der Anzahl der Sauerstoffatome der Kieselsäure wie 1 : 2 verhält;  $(CaTi)_2Si$  ist die Formel des Titanits, in dem sich die Sauerstoffatome des Kalks und Titanoxyds zu den Sauerstoffatomen der Kieselsäure, wie 3 : 2 verhält. Interessantere Fälle der Vertretung von  $\bar{R}$  durch  $2\bar{R}$  sind folgende:

*Homöomorphie von Gadolinit und Euklas.*

Gadolinit besitzt nach Scheerer folgende Form: rhomboëdrisch. C  $71^\circ 7'$ ;  $\infty P$   $115^\circ$ ;  $P \infty$   $49^\circ$ ;  $(P \infty)$   $70^\circ 45'$ .

Euklas dagegen hat nach Naumann folgende Form: rhomboëdrisch. C  $71^\circ 7'$ ;  $\infty P$   $115^\circ$ ;  $P \infty$   $49^\circ 17'$ ;  $P$   $108^\circ 49'$ .

Die Kristalle von Gadolinit und Euklas haben daher gleiche Winkel. Dagegen enthält der Gadolinit, wenn man die Voraussetzung ausgeht, dass die Beryllerde Sauerstoff enthalte, gar kein  $\bar{R}$ , während der Euklas 30 p. C. Thonerde enthält. Nimmt man aber die Thonerde im Euklas vertreten, so findet man die Summe der Sauerstoffatome der Basen zu den Sauerstoffatomen der Kieselsäure in beiden Mineralien gleich. Man fand nämlich folgende Sauerstoffproportionen:

	Berechnet.		Gefunden.			
	$\dot{R}$	$\ddot{Si}$	$\dot{R}$	$\ddot{R}$	$\ddot{Si}$	
Gadolinit	1	0,70	1	—	0,70	Gadolinit, S
do.	1	0,74	1	—	0,74	do.
do.	1	0,81	1	—	0,81	do. do.
	( $\dot{R}\ddot{R}$ )	$\ddot{Si}$	$\dot{R}$	$\ddot{R}$	$\ddot{Si}$	
Euklas	1	0,78	1	1,08	1,63	Euklas, P
do.	1	0,79	1	1,12	1,69	do. do.

2. Homöomorphie von Akmit, Spodumen und Augit

Es ist bereits hinreichend bekannt, dass Akmit, Spodumen und Augit ganz ähnliche Formen haben. Augit enthält gar kein  $\ddot{R}$ ; dagegen enthalten Akmit und Spodumen eine grosse Menge von  $\ddot{R}$ . Nimmt man an, dass im Akmit und Spodumen eine gegenseitige Uebersetzung von  $\dot{R}$  und  $\ddot{R}$  stattfindet, so zeigen diese Mineralien eine gleiche Portion der Summe der Siliciumatome von  $(\dot{R} + \ddot{R}) : \ddot{Si}$ . Wir finden nämlich:

	Berechnet.		Gefunden.			
	$\dot{R}$	$\ddot{Si}$	$\dot{R}$	$\ddot{R}$	$\ddot{Si}$	
Augit	1	1,80—2,30	1	—	1,80—2,30	Thomsonit

	Berechnet.		Gefunden.			
	( $\dot{R}\ddot{R}$ )	$\ddot{Si}$	$\dot{R}$	$\ddot{R}$	$\ddot{Si}$	
Spodumen	1	1,81	1	3,28	7,78	Spodumen,
do.	1	1,88	1	3,27	8,04	do.
do.	1	1,99	1	4,08	10,14	do.
do.	1	2,04	1	4,38	11,01	Rammelsbergit
do.	1	2,17	1	4,14	11,26	do.
Akmit	1	2,19	1	4,16	11,34	Akmit, N
do.	1	2,28	1	3,38	10,01	do. N

dumen und Akmit können also als Augite betrachten, in denen ein grosser Theil von  $\dot{R}$  durch  $\ddot{R}$  ersetzt wird. Eine gleiche Bewandniss hat es offenbar mit den gewöhnlichen thonerdehaltigen Augiten und Epidoten.

Thonerde vertritt auch in diesen Mineralien  $\dot{R}$  und  $\ddot{R}$  und die Schwankungen der Proportion von  $(\dot{R}\ddot{R})_2\ddot{Si}$  wie später nachgewiesen werden soll, durch Zuzukrystallisiren von zwei heteromeren Molekülen mit demselben Gehalte von Basis und Säure bewirkt.

### 3. Homöomorphie von Mosandrit und Orthit.

Mosandrit hat nach Greg und Dufrénoy dieselbe Formel wie Epidot, also auch wie Orthit. Die Formel des Mosandrits ist  $(\dot{R}\ddot{R})_2\ddot{Si} + n\dot{H}$ . Nimmt man an, dass  $\ddot{Ti}$   $2\dot{R}$  vertritt, so erhält der Mosandrit die Formel  $(\dot{R}\ddot{Ti})_2\ddot{Si} + \dot{H}$ . Mosandrit ist also die Proportion der Summe der Sauerstoffatome von  $(\dot{R} + \ddot{Ti}) : \ddot{Si} = 1 : 1$ . Dieselbe Proportion kommt in den Grundmolekülen von Orthit und Epidot vor, wo sich die Summe der Sauerstoffatome von  $(\dot{R} + \ddot{Ti}) : \ddot{Si}$  ebenfalls wie  $1 : 1$  verhält. Daher kommt es, dass alle diese Mineralien gleiche Form haben.

### 4. Homöomorphie von Keilhaut und Titanit.

Die interessanten Verhältnisse zwischen Form und Zusammensetzung von Keilhaut und Titanit haben Forbes und Dana aufmerksam gemacht. Hiernach haben beide Mineralien gleiche Form; dagegen enthält der Keilhaut eine gewisse Menge von  $\ddot{R}$ , während der Titanit keine Spur von  $\ddot{R}$  enthält. Forbes und Dana nehmen daher an, dass im Titanite die Rolle einer Basis spiele und im Keilhaut durch  $\ddot{R}$  vertreten werde. Dies ist also Heteromerie. In der That lässt sich die Mischung des Titanits durch  $(\dot{R}\ddot{Ti})_2\ddot{Si}$  und die des Keilhauts durch  $(\dot{R}\ddot{R}\ddot{Ti})_2\ddot{Si}$  darstellen. Die Sauerstoffproportionen dieser Mineralien sind demnach folgende:

	Berechnet.		Gefunden.		R̄	Gefunden.		Sī	Titanit, do. do. do. do.
	(R̄T̄i)	Sī	(R̄T̄i)	Sī		R̄	T̄i		
Titanit	1	0,66	1	0,70	1	—	1,86	2,02	St. Marcel. Marignac.
do.	—	—	1	0,64	1	—	2,11	1,99	do. Passau. Brooke.
do.	—	—	1	0,69	1	—	2,12	2,15	do. Zillenthal. H. Rose.
do.	—	—	1	0,64	1	—	2,16	2,04	do. St. Marcel. Delesse.
do.	—	—	1	0,68	1	—	2,18	2,17	do. Arendal. Rosales.
Keilhaut	(R̄R̄T̄i)	Sī	(R̄R̄T̄i)	Sī	R̄	R̄	T̄i	Sī	
do.	1	0,66	1	0,70	1	0,41	1,49	2,00	Keilhaut, Buöe. Erdmann.
do.	—	—	1	0,70	1	0,42	1,53	2,08	do. do.
do.	—	—	1	0,66	1	0,29	1,60	1,93	do. do. Forbes.

Ausser den hier besonders hervorgehobenen Fällen von gegenseitiger Vertretung von Basen von verschiedener stöchiometrischer Constitution giebt es mehr oder weniger beträchtliche Schwankungen von R̄ : R̄ in den meisten Mineralgruppen. Namentlich gehören hierher noch folgende Fälle:

1. Granat. (R̄R̄)<sub>2</sub>Sī.

Berechnet.	Gefunden.	R̄	R̄	Sī
(R̄R̄) Sī	(R̄R̄) Sī	—	—	—
		R̄	R̄	Sī

Hauyn 1 1 0,66 1 0,97 0,59 1 2,98 3,87 2,36 Hauyn, Albaner Geb. Whitney.  
 do. — — — 1 1,11 0,58 1 3,75 5,93 2,93 do. Niedermending. Varrentrapp.

3. Nosean.  $6(\text{R}\bar{\text{R}})_2\text{Si} + \text{NaS}$ .

Berechnet.		Gefunden.		Gefunden.	
(R̄R̄) Si	(NaS)	(R̄R̄) Si	(NaS)	R̄	Si
1	0,33	1	1,02	1	2,98
—	—	1	1,02	1	4,96
					0,99
					2,20

Nosean, Laachersee. Whitney.  
 do. do. Varrentrapp.

4. Analcim.  $2(\text{R}\bar{\text{R}})\text{Si} + \text{H}$ .

Berechnet.		Gefunden.		Gefunden.	
(R̄R̄) Si	H	(R̄R̄) Si	H	R̄	Si
1	2,0	1	2,03	1	2,01
—	—	1	2,01	1	3,39
					6,13
					8,83
					2,15

Analcim, Monte Catini. Meneghini.  
 do. do. Niederkirchen. Riegel.

5. Vesuvian.  $(\dot{R}\ddot{R})_2\ddot{S}i + n\dot{H}$ .

$(a) = (\dot{R}\ddot{R})_2\ddot{S}i; (b) = \dot{H}$ .

	Berechnet.		Gefunden.		
	$(\dot{R}\ddot{R})\ddot{S}i$	$\dot{H}$	$(\dot{R}\ddot{R})\ddot{S}i$	$\dot{H}$	
A-Vesuvian (a)	1,0	0,00	1	0,97	$\dot{R}$
do. (6a + b)	1,0	0,08	1	0,97	$\ddot{S}i$
do. do.	—	—	1	1,00	$\dot{R}$
do. (9a + 2b)	1,0	0,11	1	0,97	$\ddot{S}i$
					Gefunden.
					$\dot{R}$
					$\ddot{S}i$
					$\dot{H}$
					Vesuvian, Wilui. Rammelsberg.
					do. Monzoni. do.
					do. Sandfort. do.
					do. Cziklowa. Magnus.

6. Turmalin.  $(\dot{R}\ddot{R})_3\ddot{S}i_3$ .

	Berechnet.		Gefunden.		
	$(\dot{R}\ddot{R})\ddot{S}i$	$\ddot{S}i$	$(\dot{R}\ddot{R})\ddot{S}i$	$\ddot{S}i$	
Turmalin	1	0,75	1	0,73	$\dot{R}$
do.	—	—	1	0,75	$\ddot{S}i$
do.	—	—	1	0,73	$\dot{R}$
do.	—	—	1	0,73	$\ddot{S}i$
do.	1	0,75	1	0,72	$\dot{R}$
do.	—	—	1	0,71	$\ddot{S}i$
					Gefunden.
					$\dot{R}$
					$\ddot{S}i$
					Brauner Turmalin, Gouverneur. Rammelsb.
					do. Monroe. do.
					do. Schwarzer do.
					do. Grüner do.
					do. Brasilien. Gmelin.
					do. Sonnenberg. Rammelsb.
					do. Elba. do.

	(R $\bar{R}$ )	Si	R	R	R	Si
Biotit	1,0	1,0	1	0,59	1,65	Meizendorf.
do.	—	—	1	0,77	1,88	do. Balkalsee. H. Rose.
do.	—	—	1	1,07	2,07	do. Bodenmais. v. Kobell.
do.	—	—	4	3,12	4,43	do. Persberg. Soltmann.

8. Nephelin. (R $\bar{R}$ )<sub>1</sub>Si<sub>4</sub>.

	Berechnet.		Gefunden.			
	(R $\bar{R}$ )	Si	R	R	R	Si
Nephelin	1	1,143	1	2,32	4,63	Gmelin.
do.	—	—	1	2,96	4,36	do. do. Scheerer.
do.	—	—	1	3,09	4,69	do. do. Brevig.

9. Chabasit. 2(R $\bar{R}$ )<sub>1</sub>Si + 3H.

	Berechnet.		Gefunden.			
	(R $\bar{R}$ )	Si	H	R	R	Si
Chabasit	1	2,0	1,50	1	2,82	6,07
do.	—	—	—	1	2,94	8,16
do.	—	—	—	1	3,92	9,96
						7,62

Chabasit, Annerode. Genth.  
do. Fassathal. Hoff.  
do. Färör. Durocher.



10. Cordierit.  $(\bar{R}\bar{R})_8\bar{S}\bar{i}_5$ .

	Berechnet.		Gefunden.		
	$(\bar{R}\bar{R})$	$\bar{S}\bar{i}$	$(\bar{R}\bar{R})$	$\bar{S}\bar{i}$	
Cordierit	1	1,25	1	1,31	$\bar{R}$ 1, 2,08
do.	—	—	1	1,23	1 4,06
do.	—	—	1	1,25	1 2,50
do.	—	—	1	1,24	1 2,97
do.	—	—	1	1,30	1 3,07
					1 3,82

do. Cordierit, Connecticut, Thomson.  
do. Orryärffi, Stromeyer.  
do. Krageröe, Scheerer.  
do. Grönland, Stromeyer.  
do. Haddam, Jackson.

11. Mosandrit.  $(\bar{R}\bar{T}\bar{i})_2\bar{S}\bar{i} + \bar{H}$ .  
Homöomorph mit Epidot.

	Berechnet.		Gefunden.		
	$(\bar{R}\bar{T}\bar{i})$	$\bar{S}\bar{i}$	$(\bar{R}\bar{T}\bar{i})$	$\bar{S}\bar{i}$	
Mosandrit	1	1,0	1	1,03	$\bar{R}$ 1, 0,35
					$\bar{T}\bar{i}$ 1,39
					$\bar{S}\bar{i}$ 0,71

do. Mosandrit, Lamöe, Barbier.

12. Orthit.  $(\bar{R}\bar{R})_2\bar{S}\bar{i} + n\bar{H}$ .  
Homöomorph mit Epidot. (a) =  $(\bar{R}\bar{R})_2\bar{S}\bar{i}$ ; (b) =  $\bar{H}$ .

	Berechnet.		Gefunden.		
	$(\bar{R}\bar{R})$	$\bar{S}\bar{i}$	$(\bar{R}\bar{R})$	$\bar{S}\bar{i}$	
Orthit (6a + b)	1	1	1	1,03	$\bar{R}$ 1, 1,06
					$\bar{R}$ 2,13
					$\bar{S}\bar{i}$ 0,164

do. Orthit, Miask, Hermann.

	(R $\ddot{R}$ ) Si	H	(a)	(6a + b)	1	0,95	—	1	0,87	1,79	—	Partschin, Ohlapian. v. Hauer.
A-Epidot	1	0,1	0,08	0,09	1	0,96	0,09	1	1,53	2,44	0,24	Epidot, Achmatowsk. Hermann.
do.	1	0,92	0,08	0,07	1	0,95	0,07	1	1,62	2,49	0,19	Bourg d'Oisans. do.
do.	—	—	—	—	1	0,95	0,06	1	1,74	2,61	0,17	Werchneiwinsk. do.
do.	—	—	—	—	1	0,90	0,09	1	2,07	2,78	0,28	Schumnaja. do.
do.	—	—	—	—	1	0,93	0,08	1	2,23	3,01	0,27	Guttanen. Scheerer. do.
do.	—	—	—	—	1	0,94	0,09	1	2,35	3,13	0,33	Arendal. do.
do.	—	—	—	—	1	0,90	0,09	1	2,40	3,08	0,31	Loche. Stockar-Escher.
do.	—	—	—	—	1	0,91	0,11	1	1,91	2,64	0,35	Arendal. Hermann.
do. (4a + b)	1	0,89	0,11	0,12	1	0,92	0,12	1	2,01	2,77	0,37	Achmatowsk. do.
do.	—	—	—	—	1	0,92	0,12	1	2,01	2,77	0,37	

14. Laumontit. (R $\ddot{R}$ ) Si + H.  
(Leonhardt, Caporcianit.)

	Berechnet.		Gefunden.		R	R $\ddot{R}$	Si	H
	(R $\ddot{R}$ ) Si	H	(R $\ddot{R}$ ) Si	H				
Laumontit	1	2,0	1	2,04	1	2,95	8,06	3,99
do.	—	—	1	1,96	1	3,03	7,91	3,68
do.	—	—	1	1,96	1	3,09	8,02	3,39
do.	—	—	1	2,06	1	3,92	10,16	5,09

Laumontit, Phillipsburg. Dufrenoy.  
Leonhardt, Schemnitz. v. Babo.  
Caporcianit, Monte Catini. Bechi.  
Laumontit, Huelgoët. Malaguti.

15. Skolezit.  $(\bar{R}\bar{R})_4\bar{S}\bar{i}_3 + 3\bar{H}$ .  
(Antrimolith, Poonalith, Harringtonit, Mesolith z. Th.)

	Berechnet.			Gefunden.			
	$(\bar{R}\bar{R})$	$\bar{S}\bar{i}$	$\bar{H}$	$(\bar{R}\bar{R})$	$\bar{S}\bar{i}$	$\bar{H}$	
Skolezit	1	1,50	0,75	1	1,42	0,70	1
do.	—	—	—	1	1,48	0,74	1
do.	—	—	—	1	1,49	0,75	1
do.	—	—	—	1	1,36	0,77	1
do.	—	—	—	1	1,36	0,69	1
do.	—	—	—	1	1,33	0,81	1
				$\bar{R}$	$\bar{R}$	$\bar{S}\bar{i}$	$\bar{H}$
				1	2,95	5,61	2,75
				1	2,97	5,90	2,97
				1	3,09	6,10	3,09
				1	3,24	5,59	3,29
				1	4,78	7,89	4,00
				1	5,06	8,09	4,88

Harringtonit, Antrim. v. Hauer.  
Skolezit, Färöer. Fuchs.  
do. Island. Sartorius v. W.  
Poonalith, Bombay. Thomson.  
do. do. Gmelin.  
Antrimolith, Antrim. Thomson.

16. Heulandit.  $2(\bar{R}\bar{R})_2\bar{S}\bar{i}_3 + 5\bar{H}$ .

	Berechnet.			Gefunden.			
	$(\bar{R}\bar{R})$	$\bar{S}\bar{i}$	$\bar{H}$	$(\bar{R}\bar{R})$	$\bar{S}\bar{i}$	$\bar{H}$	
Heulandit	1	3,0	1,25	1	3,11	1,26	1
do.	—	—	—	1	2,92	1,21	1
do.	—	—	—	1	2,98	1,63	1,84
				$\bar{R}$	$\bar{R}$	$\bar{S}\bar{i}$	$\bar{H}$
				1	2,95	12,19	4,99
				1	2,98	11,63	4,84

Heulandit, Island. Damour.  
do. do. Sartorius v. W.

17. Petalit. (R $\bar{R}$ ) Si<sub>2</sub>.  
(Kastor, Zygadit.)

	Berechnet.		Gefunden.		Gefunden.
	(R $\bar{R}$ )	Si	(R $\bar{R}$ )	Si	
Petalit	1	4,0	1	4,17	R̄
do.	—	—	1	3,74	R̄
do.	—	—	1	3,82	Si
do.	—	—	1	3,84	Si
					18,72
					19,19
					23,74
					26,60

Petalit, Bolton, Smithund. Brush.  
do. Utö. Rammelberg.  
do. do. Sartorius v. W.  
Kastor, Elba. Plattner.

## 3. Salzähnliche Verbindungen mit heteromeren Säuren.

Salzähnliche Verbindungen mit heteromeren Säuren sind im Ganzen noch seltene Erscheinungen, doch finden sich solche unter den Phosphaten, Vanadinen, Titan- und Niobiaten. Ihre stöchiometrische Constitution hat eine grosse Aehnlichkeit mit der der Doppelsalze; doch unterscheiden sie sich von diesen durch eigenthümliche physikalische und krystallographische Verhältnisse. Doppelsalze sind nämlich chemische Verbindungen von zwei verschiedenen Salzen; Salze mit heteromeren Säuren dagegen sind Molekular-Aggregate. Krystalle von ächten Doppelsalzen mit Säuren von verschiedener stöchiometrischer Constitution müssen daher in allen Punkten homogen sein und werden auch stets eine andere Form haben als die Salze, aus denen sie entstanden.

Bei den Salzen mit heteromeren Säuren verhält es sich anders. Diese Salze haben, trotz der verschiedenen stöchiometrischen Constitution der in ihnen enthaltenen Säuren eine gleiche Form, können daher in den verschiedensten Proportionen zusammenkrystallisiren, ohne dadurch ihre ursprüngliche Form modificirt würde. Doppelsalze bilden sie Krystalle, die nicht homogen zu sein brauchen, sondern stellenweis eine verschiedene stöchiometrische Constitution besitzen können. Ein auffallendes Beispiel der Art bieten Vanadinit und Pyromorphit dar, die nach Rammelsberg, ganz gleiche Form haben, obwohl der Vanadinit aus  $3\text{Pb}\bar{\text{V}} + \text{Pb}\text{Cl}$ , der Pyromorphit dagegen aus  $3\text{Pb}\ddot{\text{P}} + \text{Pb}\text{Cl}$  besteht. Beide Verbindungen können daher zu ganz regelmässig ausgebildeten Krystallen zusammenkrystallisiren. In der That kommen solche Krystalle zu Beresowsk vor, die gewöhnlich aus dem Kerne von Pyromorphit und aus einer Rinde von Vanadinit bestehen.

Ein ähnliches Verhältniss wie zwischen  $\bar{\text{V}}$  und  $\ddot{\text{P}}$  findet sich auch bei  $\bar{\text{Nb}}$ ,  $\bar{\text{Ta}}$ ,  $\bar{\text{W}}$  einerseits und  $\bar{\text{Nb}}$ ,  $\bar{\text{Sn}}$ ,  $\bar{\text{Ti}}$  andererseits. Statt Wolframsäure, Tantsäure und niobige Säure können sich gegenseitig vertreten. Deshalb kann man sie als

betrachten und annehmen, dass in allen diesen 2 Atome Metall mit 3 Atomen Sauerstoff verbunden Ein gleicher Fall findet zwischen Titansäure, Zinn- und Niobsäure Statt, die alle aus einem Atome und zwei Atomen Sauerstoff bestehen. Aber trotz dass die Säuren beider Gruppen verschiedene stöchiometrische Constitution besitzen, bilden dieselben Salze, die gleiche Form haben und sich gegenseitig vertreten können.

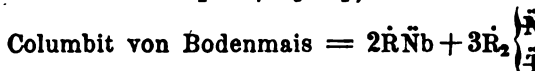
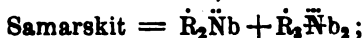
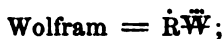
Beim Perowskit z. B. aus  $\text{CaTi}$  und krystallisirt in der gleichen Form. Die Form und Zusammensetzung dieses Minerals ist offenbar das Vorbild für Pyrochlor, Mikrolith und Titanit, nur wird in diesen Mineralien ein Theil der Titanat durch Niobsäure vertreten. Aber ausser diesen tritt auch Pyrochlor auch noch niobige Säure auf, ohne dass dies einen Einfluss auf die Form ausübt. Es folgt hieraus, dass die niobige Säure heteromer mit Niobsäure sein kann.

Endlich nimmt der Fluopyrochlor von Miask auch  $\text{NaFl}$  auf. Da aber dieses ebenfalls tesseral krystallisirt, ausserdem auch als accessorisches Molekül betrachtet werden kann, so übt es keinen Einfluss auf die Form des Pyrochlor aus. Aus dem Perowskit =  $\text{CaTi}$ , kann durch isomorphe und heteromere Vertretung Fluopyrochlor =  $3(\text{R}\ddot{\text{N}}\text{b}) + \text{R} \left\{ \begin{matrix} \ddot{\text{N}}\text{b} \\ \ddot{\text{T}}\text{i} \end{matrix} \right\} + \text{NaFl}$  entstehen, ohne dass dies einen Einfluss auf die Form ausübt.

Beim Hydrochlor von Brevig wird  $\text{NaFl}$  durch  $\text{H}$  vertreten. Titanit und Mikrolith dagegen sollen weder Wasser noch Natrium enthalten, was beweisen würde, dass diese Substanzen nicht wesentlich zur Mischung des Moleküls der Pyrochlor-Gruppe gehören, sondern accessorische Moleküle zu betrachten sind.

Ähnlich wie Perowskit und Pyrochlor verhalten Wolfram, Polymignit, Mengit, Polykras, Samarskit und Titanit. Alle diese Mineralien haben gleiche Form, entstehen aber Säuren von verschiedener stöchiometrischer Constitution. Polymignit und Mengit sollen nach Berzelius und G. Rose als Säure nur Titansäure enthalten, der Titanit enthält Wolframsäure; Polykras, Samarskit und

Columbit dagegen enthalten niobige Säure, Tantal- und Niobsäure in wechselnden Verhältnissen. Die Formeln von Wolfram, Samarskit und Columbit sind:



Ausserdem giebt es noch eine Gruppe von Mineralien mit heteromeren Säuren, die in der Form des Columbits krystallisiren. Diese sind, ausser Aeschynit, Wöhlerit und Euxenit.

Die Formel des Aeschynits ist:  $(\dot{R}\ddot{N}b + \dot{R}) \left\{ \begin{array}{l} \ddot{N}b \\ \ddot{Ti} \end{array} \right.$

Der Euxenit enthält:  $(\dot{Y}, \dot{U}, \dot{Ce}, \dot{Al}, \ddot{N}b, \ddot{Nb}, \ddot{Ti})$  tritt also statt Ceroyd Thonerde auf.

Der Wöhlerit dagegen enthält:  $(\dot{Zr}, \dot{Ca}, \dot{Na}, \ddot{N}b, \ddot{Ti})$

Hier wird Titansäure durch Kieselsäure vertreten.

#### 4. Heteromere Salze mit verschiedener Proportion von Basis und Säure.

Salzähnliche Verbindungen enthalten häufig basische oder isomorphen Bestandtheilen verschiedene Proportionen von Basis und Säure, ohne dass diese Proportion einen Einfluss auf die Form ausübt. Es sind die heteromeren Salze, die durch Zusammenkrystallisiren verschiedener Verbindungen von gleicher Form und denselben stöchiometrischer Constitution entstehen. Man kann das Salz mit der grössten Menge Basis als a, das mit der grössten Menge von Säure mit b, bezeichnen, man Reihen, deren Glieder alle eine Zusammensetzung besitzen, die der allgemeinen Formel  $a + nb$  entspricht.

Es giebt heteromere Schwefelsalze und Sauerstoffsalze.

### 1. Heteromere Schwefelsalze.

Unter den Schwefelsalzen findet sich eine grosse Gruppe, deren Glieder alle eine nahe gleiche Form, aber eine sehr schwankende Mischung haben. Diese Gruppe wird gebildet durch:

- Binnit (Steroklas, Arsenomelan);
- Freieslebenit (Schilfglaserz);
- Jamesonit (Heteromorphit, Federerz, Boulangerit);
- Zinkenit und
- Chiavatit.

Die am ausgebildetsten ist die Form dieser Mineralien bei Binnit und beim Freieslebenit.

Binnit ist nach Descloizeaux rhombisch, mit dem Axenverhältniss  $0,6006 : 1 : 0,6004$ .  $\infty P 118^\circ 1'$ ;  $\frac{1}{2} \bar{P} \infty 127^\circ 10'$ .

Die Form des Freieslebenits wird theils als rhombisch, theils als monoklinoëdrisch angegeben. Hier wurde angenommen, dass sie rhombisch sei, mit dem Axenverhältniss  $0,5867 : 1 : 0,6178$ .  $\infty P 119^\circ 12'$ ;  $\infty \bar{P} 2 80^\circ 52'$ .

Beim Zinkenit beträgt das Axenverhältniss:  $0,5696 : 1 : 0,5696$ .  $\infty P 120^\circ 39'$ ;  $\frac{1}{2} \bar{P} \infty 150^\circ 36'$ .

Beim Chiavatit findet sich  $\bar{P} \infty 86^\circ$ ;  $\frac{1}{2} \bar{P} \infty 126^\circ$ .

Beim Jamesonit ist  $\infty \bar{P} 2 78^\circ 40'$ .

Die allgemeine Formel dieser Verbindungen ist:

$nR\ddot{Q}$ . (a)  $= R_3\ddot{Q}$ ; (b)  $= R\ddot{Q}$ . Beim Binnit ist

a; beim Freieslebenit, Jamesonit und Zinkenit ist

b; und beim Chiavatit ist  $\ddot{Q} = \ddot{Bi}$ . R besteht bei

diesen Mineralien gewöhnlich aus Pb; doch wird es nach

bei dem Freieslebenit durch viel Ag vertreten.



Die Proportionen von R : Q : S ist nun in allen diesen Mineralien folgende:

Berechnet.		Gefunden.			
R	Q	S	R	Q	S
(a)	1	0,66	1	0,66	1,85
do.	—	—	1	0,67	1,96
do.	—	—	1	0,67	1,96
(6a + b)	1	0,73	1	0,71	2,09
do.	—	—	1	0,71	2,19
do.	—	—	1	0,75	2,23
(3a + b)	1	0,80	1	0,79	2,17
do.	—	—	1	0,80	2,20
do.	—	—	1	0,83	2,20
(2a + b)	1	0,86	1	0,86	2,28
do.	—	—	1	0,87	2,28
do.	—	—	1	0,88	2,15
do.	—	—	1	0,92	2,01
(a + b)	1	1,00	1	1,0	2,36
(a + 2b)	1	1,20	1	1,11	2,50
(a + 3b)	1	1,33	1	1,25	2,89
do.	—	—	1	1,33	3,12
(a + 4b)	1	1,43	1	1,45	2,98
					3,08

Boulangerit, Bottino. Bechi.  
 Heteromorphit, Wolfsberg. Rammelsberg.  
 Boulangerit, Molières. Boulanger.  
 do. Nertschinsk. Bromeis.  
 do. Nasofjeld. Thaulow.  
 do. Wolfsberg. Zinken.  
 Heteromorphit, Wolfsberg. Rammelsberg.  
 Freieslebenit, Santa Clara. Escosura.  
 Nadelförm. Jamesonit, Toscana. Bechi.  
 Freieslebenit, Freiberg. Wöhler.  
 Federerz, Bottino. Bechi.  
 Jamesonit, Arany-Ida. Löwe.  
 Federerz, Bottino. Bechi.  
 Chiavacit, Chiavato. Peru.  
 Jamesonit, Cornwall. H. Rose.  
 Binnit, Binnenthal. Uhrlaub.  
 do. do.  
 do. do.  
 do. do.

2. Heteromere Sauerstoffsalze.

Heteromeren Sauerstoffsalze können eingetheilt Salze mit den Basen  $\dot{R}$ ,  $\ddot{R}$  und  $(\dot{R}\ddot{R})$ .

Heteromere Salze mit den Basen  $\dot{R}$ .

Heteromere Salze mit den Basen  $\dot{R}$  sind folgende:

1. Zirkon.

Tetragonal. P 84° 20'.  $\dot{Z}r_2\ddot{S}i$ .

2. Auerbachit.

Tetragonal. P 86° 30'.  $\dot{Z}r_4\ddot{S}i_2$ .

3. Xenotim.

(Ytterspath.)

Tetragonal. P 82° ( $\dot{Y}_5\ddot{P} + n\dot{Y}_5\ddot{P}_2$ ).

		Berechnet.		Gefunden.		
		$\dot{Y}$	$\ddot{P}$	$\dot{Y}$	$\ddot{P}$	
2a + b)	1	1,33	1	1,32		Ytterspath, Hitteröe.
do.	—	—	1	1,31		Scheerer. Ytterspath, Hitteröe.
3a + 2b)	1	1,40	1	1,40		Zschau. Ytterspath, Clarkville.
a + b)	1	1,50	1	1,50		Smith. Ytterspath, Hitteröe. Berzelius.

4. Zwieselit.

a.  $\infty$  P 129° ( $\dot{R}_5\ddot{P} + n\dot{R}_5\ddot{P}_2$ ) + xFl.  $\dot{R} = (\dot{Fe}, \dot{Mn})$ .

		Berechnet.		Gefunden.		
		$\dot{R}$	$\ddot{P}$	$\dot{R}$	$\ddot{P}$	
5a + b) + 6 p. C. Fl	1	1,16	1	1,17		Zwieselit, Zwiesel.
+ 2b) + 3,18 p. C. Fl	1	1,40	1	1,44		Rammelsb. Zwieselit, Zwiesel. Fuchs.

5. Triphyllin.

(Perowskin, Tetraphyllin, Triplit.)

Rhombisch.  $\infty R$  128—134°. Wahrscheinlich homöomorph mit Zwieselit ( $R_3\ddot{P} + nR_3\ddot{P}_2$ ).  $R = (Fe, Mn, Li)$ .

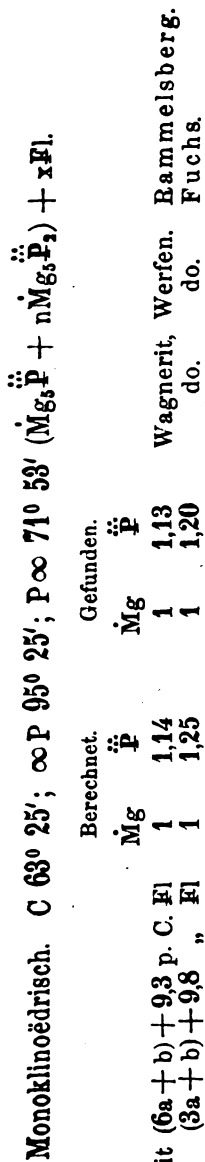
	Berechnet.		Gefunden.		
	$\dot{R}$	$\ddot{P}$	$\dot{R}$	$\ddot{P}$	
† Triphyllin (3a + b)	1	1,25	1	1,26	Triphyllin, Bodenmais. Behr.
† do. (3a + 2b)	1	1,40	1	1,41	Perowskin, Finnland. Berzelius.
† do. (a + b)	1	1,50	1	1,46	Triphyllin, Bodenmais. Rammelsberg.
† do. (a + 2b)	1	1,66	1	1,69	do. do. Fuchs.
B-Triphyllin (b)	1	2,0	1	2,02	do. Norwich. Craw.
do.	1	—	1	2,05	do. Mallet.

6. Monazit.

Monoklinoëdrisch. C 77.  $\infty P$  94° 35';  $P \infty$  52° 6';  $(P \infty)$  91° 40'. ( $R_3\ddot{P} + nR_3\ddot{P}_2$ ).  $R = (Ce, La)$ .

	Berechnet.		Gefunden.	
	$\dot{R}$	$\ddot{P}$	$\dot{R}$	$\ddot{P}$
A-Monazit (a)	1	1	1	0,03

7. wagnerit.

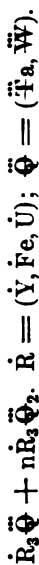


Berechnet.	Gefunden.
Mg $\overset{\cdot\cdot}{P}$	Mg $\overset{\cdot\cdot}{P}$
1 1,14	1 1,13
1 1,25	1 1,20

Wagnerit (6a + b) + 93 p. C. Fl. Wagnerit, Werfen. Bammelsberg.  
do. (3a + b) + 9,8 " Fl. do. do. Fuchs.

8. Yttrotantalit.

In eingewachsenen Körnern und unförmlichen Massen.



	Berechnet.	Gefunden.	
$\overset{\cdot\cdot}{R}$	$\overset{\cdot\cdot}{Q}$	$\overset{\cdot\cdot}{R}$	$\overset{\cdot\cdot}{Q}$
1 1,14	1 1,16	1 1,26	1 1,46
1 1,25	1 1,26	1 1,46	1 1,90
1 1,50	1 1,46	1 1,46	1 1,90
1 2,0	1 1,90	1 1,90	1 1,90
Yttrotantalit (6a + b)		Schwarzer Yttrotantalit, Ytterby.	Berzelius.
do. (3a + b)		do.	H. Rose.
do. (a + b)		do.	Berzelius.
B-Yttrotantalit (b)		Schwarzer	do.

b) Heteromere Salze mit den Basen  $\bar{R}$ .

Hierher gehört eine trimorphe Gruppe von Verbindungen der heteromeren Moleküle  $\bar{R}_4\bar{Si}_3 + n\bar{R}_2\bar{Si}_3$ . Sie steht aus:

Stauroolith  
Andalusit und  
Disthen (Cyanit, Sillimanit).

Auf die Schwankungen der Mischung dieser Mineralien ist bereits vielfältig aufmerksam gemacht worden, weshalb dieselben als hinreichend bekannt vorausgesetzt werden können.

c) Heteromere Salze mit den Basen ( $\bar{R}\bar{R}$ )

Die zu dieser Abtheilung gehörenden Mineralien besitzen die besondere Eigenthümlichkeit, dass bei nicht allein die Proportion der Summe der Sauerstoffatome der Basen zu der der Säure, sondern dass auch die Proportion der Sauerstoffatome von  $\bar{R} : \bar{R}$  schwanken. Die Stöchiometrie giebt also in keiner Beziehung Anhalt zur Beurtheilung der innern Natur dieser Mineralien. Nur die Form kann hier als sichere Führerin dienen. Aber leider finden sich gerade in dieser Abtheilung eine grosse Menge von Mineralien, namentlich talk-, glaukophan- und chlorit-ähnliche vor, bei denen auch die Form im Stiche lässt, da sie häufig entweder gar nicht oder doch nicht hinreichend deutlich ausgebildet ist, um Bestimmungen zu erlauben. Hier bietet nun die Heteromerie, unterstützt durch ein sorgfältiges Studium der optischen Eigenschaften, der Spaltungsrichtungen, wo möglich der ebenen Winkel, ein Hilfsmittel dar, um ein wenig Ordnung in dieses Chaos zu bringen. Wenn nämlich die Mischung heteromerer Mineralien mit den Basen bei gleicher qualitativer Zusammensetzung, gleichem optischen Verhalten und gleichen Spaltungsrichtungen  $a$  und  $b$  ausgedrückt wird, so darf man annehmen, dass die Mineralien von gleichen Bestandtheilen und gleichen

en, deren Mischung durch  $a + nb$  ausgedrückt werden kann, zu derselben Mineralgruppe gehören, folglich gleiche Form, wie  $a$  und  $b$ , haben werden. Enthalten Mineralien noch ausserdem Krystallwasser, so bietet die Proportion der Summe der Sauerstoffatome von  $a$  zu der Anzahl der Sauerstoffatome von  $b$  ein Mittel zur Eintheilung dar, da diese Proportion bei Mineralien von gleicher Form gleich bleibt. Nur wenn Wasser als accessorisches Molekül oder als einfach mittel basisches Wasser auftritt, finden Ausnahmen dieser Regel statt, die sich aber durch besondere Eigenschaften erkennen lassen.

Mineralien, die als heteromere Salze mit den Basen betrachtet werden können, sind folgende:

## 1. Wernerit.

a) Krystallisirter Wernerit.

(Sarkolith, Mejonit, Stroganowit, Nuttolith, Eckebergit, Couzernanit, Dipyr.)

Tetragonal. C 0,4401. P 63° 48'. 2P 102° 54'. Spaltbar  $\infty$  P $\infty$  und  $\infty$  P. (( $\bar{R}\bar{R}$ )<sub>2</sub>Si + n( $\bar{R}\bar{R}$ )Si).  
 $\bar{R} < (\text{Ca, Na})$ .

	Berechnet.		Gefunden.		R	$\bar{R}$	Si	Sarkolith, Vesuv. Scacchi. Mejonit, do. Gmelin. Nuttolith, Bolton. Gerh. vom Rath. Skapolith, Arendal. do. Stroganowit, Sludenska. Hermann. Skapolith, Bolton. Wolf. do. Hirvensalo. Wolf. Nuttolith, Diana. Hermann. Eckebergit, Hesselkula. do. Couzernanit, Pyrenäen. Dufrenoy. Wernerit, Gouverneur. Gerhardt. do. Pargas. v. Nordenskiöld. Dipyr, Mauléon. Delesse.
	( $\bar{R}\bar{R}$ ) Si	1	( $\bar{R}\bar{R}$ ) Si	1				
A-Skapolith (a)	1	1,02	1	1,14	1	1,14	2,19	
do.	—	—	1	2,25	1	2,25	3,35	
(3a + b)	1	1,143	1	1,16	1	1,92	3,41	
(2a + b)	1	1,20	1	1,20	1	1,80	3,36	
(3a + 2b)	1	1,25	1	1,27	1	2,05	3,88	
(a + b)	1	1,33	1	1,33	1	2,19	4,27	
(3a + 4b)	1	1,40	1	1,41	1	1,94	4,17	
(2a + 3b)	1	1,43	1	1,44	1	2,61	5,20	
(a + 2b)	1	1,50	1	1,54	1	2,49	5,38	
do.	—	—	1	1,54	1	1,92	4,52	
(a + 3b)	1	1,60	1	1,61	1	2,00	4,84	
do.	—	—	1	1,57	1	3,03	6,33	
(a + 6b)	1	1,75	1	1,75	1	2,28	5,75	

b) Dichter Skapolith oder Sausurit.  
(Sausurit, Glaukolith).

Derb und dicht.

	Berechnet.		Gefunden.		R̄	Gefunden.		Si	Sausurit, Corsika. Boulanger. do. Mont-Genièvre. do. do. Genfersee. Saussure. Glaukolith, Baikalsee. Gerhardt. Sausurit, Genfersee. Klaproth. Glaukolith, Baikalsee. Bergmann. do. do. Giwartowsky.
	(R̄R̄)	Si	(R̄R̄)	Si		R̄	R̄		
A-Sausurit (a)	1	1	1	1,02	1	2,07	3,13		
do. (6a + b)	1	1,07	1	1,07	1	1,93	3,15		
do. (3a + b)	1	1,14	1	1,16	1	2,55	4,14		
do. (3a + 2b)	1	1,25	1	1,25	1	2,19	4,04		
do. (a + b)	1	1,33	1	1,33	1	2,24	4,33		
do. (2a + 3b)	1	1,43	1	1,43	1	2,31	4,74		
do. do.	—	—	1	1,42	1	2,42	4,88		



2. Zweiaxiger Glimmer.

(Phlogopit, Fuchsit, Lepidolith, Kaliglimmer.)

Rhombisch mit monoklinödrischer Ausbildung der Pyramiden.  $\infty P 120^\circ; 3P 68^\circ 5', 122^\circ 50', 146^\circ 13'$   
 (MK). Optisch zweiaxig. Ausgezeichnete Spaltbarkeit nach der Basis.  $((R\bar{R})_2Si + n(R\bar{R})Si) + xFl.$

$$R = (Mg, Li, K).$$

	Berechnet.		Gefunden.		R	Si	Gefunden.		Si
	(R $\bar{R}$ )	Si	(R $\bar{R}$ )	Si			R	Si	
A-Glimmer (a) + 0,95 p. C. Fl.	1	1,0	1	0,96	1	0,54	1,49	Phlogopit, St. Laurence.	C. Hraw.
do. (3a + b) + 0,53	"	1,14	1	1,12	1	12,40	15,14	Kaliglimmer, Utö.	H. Rose.
do. (2a + b) + 1,03	"	1,20	1	1,20	1	13,35	17,27	do.	Fahlun. do.
do. (3a + 2b) + 1,0	"	1,25	1	1,24	1	12,50	16,80	do.	Broddbo. do.
do. (a + b) + 1,33	"	1,33	1	1,33	1	5,90	9,20	do.	Rammelsberg.
do. (a + b) + 3,26	"	—	1	1,35	1	5,67	9,01	Lepidolith, Roczena.	Gmelin.
do. (3a + 4b) + 1,94	"	1,33	1	1,44	1	2,74	5,42	do.	Ural. Turner.
do. (a + 2b) + 0,35	"	1,50	1	1,46	1	1,63	3,84	Fuchsit, Zillerthal.	Schafhäutl.
do. (a + 2b) + 7,47	"	—	1	1,50	1	2,60	5,41	Lepidolith, Zinnwald.	Rammelsb.
do. (a + 3b) + —	"	1,60	1	1,56	1	2,70	5,78	Nakrit, Alpen.	Vauquelin.

Monoklinoëdrisch . C 72—75°. ∞P 86—88°, ∞P 2 123° 30'—125° 50'. (R $\bar{R}$ )<sub>2</sub>Si + n(R $\bar{R}$ )<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>; R = (Al, Fe);

R̄ = (Mn, Fe, Mg, Ca, Li, Na).

a) Hypersthen.

(Paulit, Akmit, Spodumen.)

∞P 87°. Spaltbar ∞P ∞ sehr vollkommen, ∞P deutlich, (∞P ∞) unvollkommen.

	Berechnet.	Gefunden.	Gefunden.	
	(R̄R̄) Si	(R̄R̄) Si	R̄ R̄ Si	
Hypersthen (5a + 3b)	1 1,75	1 1,76	1 0,13	1,99 Hypersthen, Quebek. Hunt.
do. (3a + 2b)	1 1,80	1 1,80	1 0,04	1,88 do. Schlesien. Gerhardt.
do. (5a + 4b)	1 1,88	1 1,86	1 0,01	1,88 do. Labrador. Damour.
do. do.	—	1 1,88	1 3,37	8,04 Spodumen, Norwich. Bruschi.
do. (a + b)	1 2,00	1 1,99	1 4,08	10,14 do. Utö. Rammelsberg.
do. (3a + 4b)	1 2,14	1 2,15	1 —	2,15 Hypersthen, Skyöe. Mair.
do. do.	—	1 2,17	1 4,14	11,26 Spodumen, Utö. Hagen.
do. do.	—	1 2,19	1 4,16	11,34 Akmit, Norwegen. Ström.
do. (3a + 5b)	1 2,25	1 2,28	1 3,38	10,01 do. do. Berzelius.

b) Augit.  
(Rhodonit, Fowlerit, Jeffersonit, Hedenbergit, Bustamit, Diopsid, Fassat, Pyrgom, Breislakit, Eustatit.)

Spaltbar  $\infty$  P vollkommen.

	Berechnet.		Gefunden.		R	R̄	Si	Si	Funde.
	(R̄R̄)	Si	(R̄R̄)	Si					
1 Augit (2a + b)	1	1,66	1	1,66	1	0,16	1,92	Augit, Ternuay.	Delesse.
1 do. (5a + 4b)	1	1,88	1	1,87	1	0,006	1,89	Fassat, Fassathal.	Wackenroder.
do.	—	—	1	1,88	1	—	1,88	Diopsid, Achmatowsk.	Hermann.
do.	—	—	1	1,88	1	0,08	2,03	Eustatit, Mähren.	v. Hauer.
do.	—	—	1	1,90	1	—	1,90	Rhodonit, Algier.	Ebelmen.
do.	—	—	1	1,90	1	—	1,90	Fowlerit, Franklin.	Rammelsberg.
do.	—	—	1	1,94	1	0,07	2,08	Jeffersonit, Stirling.	Hermann.
1 do. (a + b)	1	2,0	1	1,97	1	—	1,97	Hedenbergit, Tunaberg.	H. Rose.
do.	—	—	1	2,00	1	—	2,00	Diopsid, Brasilien.	Kussin.
do.	—	—	1	2,05	1	—	2,05	Bustamit, Mexico.	Dumas.
do.	—	—	1	2,10	1	—	2,10	Augit, Delekarlien.	H. Rose.
1 do. (4a + 5b)	1	2,11	1	2,23	1	0,013	2,26	Diopsid, Tjötten.	G. Frolle-Wachtmeister.
1 do. (3a + 5b)	1	2,25	1	2,26	1	—	2,26	do.	Mussa-Alpe.
do.	—	—	1	2,26	1	—	2,26	do.	Laugier.

c) Salit.

$\infty$  P 87°. Spaltbarkeit  $\infty$  P vollkommen.  $\infty$  P deutlich.

	Berechnet.		Gefunden.		R̂	Gefunden.		Si
	(R̂M̂)	Si	(R̂M̂)	Si		R̂	Si	
A-Amphibol (a)	1	1,0	1	0,96	1	0,84	1,78	Horublende, Norwegen., Scheerer.
do.	—	—	1	1,03	1	0,71	1,77	do. Billin. Hermann.
do. (7a + b)	1	1,22	1	1,24	1	0,52	1,89	do. Lindbo. Hisinger.
do. (6a + b)	1	1,28	1	1,27	1	0,43	1,82	Pargasit, Pargas. Bonsdorf.
do.	—	—	1	1,27	1	0,50	1,91	Grammatit, Aker. do.
do. (5a + b)	1	1,33	1	1,33	1	0,52	2,03	Hornblende, Nora. Klaproth.
do. (3a + b)	1	1,50	1	1,50	1	0,26	1,90	do. Fahlun. Hisinger.
do. (3a + 2b)	1	1,80	1	1,78	1	0,13	2,02	Aegyrit, Brevig. Plantamour.
do.	—	—	1	1,81	1	0,03	1,87	Uralit, Neurode. Gerhardt.
do. (4a + 3b)	1	1,86	1	1,91	1	0,17	2,27	do. Ural. Kudernatsch.
do. (a + b)	1	2,0	1	2,07	1	0,05	2,18	Grammatit, Pensylvanien. Seybert.
do. (4a + 5b)	1	2,11	1	2,11	1	0,04	2,20	do. Cziklowa. Beudant.
do. (2a + 3b)	1	2,22	1	2,23	1	—	2,23	do. Gulsjoe. Bonsdorf.
do. (3a + 5b)	1	2,25	1	2,27	1	0,014	2,31	do. Fahlun. do.
do.	—	—	1	2,28	1	—	2,28	Tremolite, St. Gotthardt. Damour.
do. (a + 2b)	1	2,33	1	2,34	1	—	2,34	Grammatit, Taberg. Bonsdorf.

## 4. Chlorit.

## a) Krystallisirter Chlorit.

(Cronstedtit, Owenit, Thuringit, Kämmererit, Ripidolith, Klinochlor, Leuchtenbergit, Pennin, Helminth, Vermiculit, Pyrosklerit.)

Monoklinoëdrisch.  $C\ 62^\circ\ 51'$ ;  $\infty P\ 125^\circ\ 37'$ ;  $P\ \infty\ 41^\circ\ 4'$ ;  $P\ 121^\circ\ 24'$ .

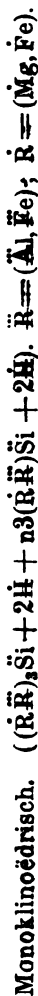
$(R\bar{R})_4Si + 2H + n(R\bar{R})_2Si + H$ .  $\bar{R} = (Al, Fe, Cr)$ ;  $R = (Fe, Mg)$ .

	Berechnet.			Gefunden.			Funden.
	$(R\bar{R})$	Si	H	R	R	Si	
$(2a + b)$	1	0,60	0,50	1	1,79	1,58	1,41 Thuringit, Saalfeldt. Smith.
do.	—	—	—	1	1,50	1,51	1,14 Owenit, Potomak. do.
do.	—	—	—	1	1,36	1,43	1,12 do. do. Genth.
do.	—	—	—	1	1,22	1,33	1,10 Cronstedtit, Przbram. Steinmann.
do.	—	—	—	1	1,11	1,26	0,97 Ripidolith, St.Gotthardt. Varrentrapp.
do.	—	—	—	1	0,96	1,22	0,78 do. Danemora. Erdmann.
$(5a + 6b)$	1	0,68	0,50	1	0,84	1,20	0,79 Chlorit, Steyermark. v.Hauer.
do.	—	—	—	1	0,57	1,08	0,74 Weisser Chlorit, Ural. Hermann.
$(3a + 4b)$	1	0,70	0,50	1	0,54	1,09	0,73 Klinochlor, Achmatowsk. v.Kobell.
do.	—	—	—	1	0,54	1,09	0,77 do. do. Varrentrapp.
$(a + 2b)$	1	0,75	0,50	1	0,59	1,16	0,74 Chlorit, Mauléon. Délesse.
do.	—	—	—	1	0,60	1,21	0,80 Leuchtenbergit, Ural. Hermann.

(a)	1	0,50	0,50	1	0,54	0,49	1	0,97	1,08	0,97	Steatit, Ural. Hermann.
(a+5b)	1	0,86	0,50	1	0,86	0,58	1	0,56	1,35	0,95	do. Svanarum, Rammelsberg.
do.	—	—	—	1	0,86	0,50	1	0,51	1,30	0,80	Pseudophit, Mähren. v. Hauer.
do.	—	—	—	1	0,85	0,50	1	0,50	1,27	0,75	Rhodochrom, Ural. Hermann.

5. Metachlorit.

(Delessit, Stülpnomelan, Thermophyllit.)



	Berechnet.			Gefunden.			R	Gefunden.			H
	(R̄R̄) Si	H̄	(R̄R̄) Si	(R̄R̄) Si	H̄	(R̄R̄) Si		R̄	R̄	Si	
(a)	1	0,66	0,66	1	0,67	0,66	1	0,72	1,16	1,15	Metachlorit, Harz. List.
(4a+b)	1	0,93	0,66	1	0,94	0,62	1	0,89	1,71	1,17	Delessit, Planitz. Delesse.
(a+b)	1	1,33	0,66	1	1,32	0,69	1	0,20	1,59	0,83	Thermophyllit, Finnland. Hermann.
(a+4b)	1	1,73	0,66	1	1,75	0,60	1	0,22	2,15	0,74	Stülpnomelan, Weilburg. Sieger.
(b)	1	2,00	0,66	1	2,02	0,66	1	0,30	2,60	0,86	do. Zuckmantel. Rammelsb.
do.	—	—	—	1	2,07	0,72	1	0,31	2,72	0,95	do. do.

**6. Margarit.**

(Masonit, Perlglimmer, Emerylith, Corundelith, Diphanit, Euphyllit, Gilbertit.)

Monoklinoëdrisch.  $((\dot{R}\ddot{R})_6\dot{S}i + \dot{H} + n3(\dot{R}\ddot{R})_2\dot{S}i + \dot{H})$ .  $\ddot{R} = (\dot{Al}, \dot{Fe})$ ;  $\dot{R} = (Fe, Ca)$ .  
Berechnet. Gefunden.

	$(\dot{R}\ddot{R})$	$\dot{S}i$	$\dot{H}$	$(\dot{R}\ddot{R})$	$\dot{S}i$	$\dot{H}$	$\dot{R}$	$\ddot{R}$	$\dot{S}i$	$\dot{H}$	
(2a + b)	1	0,55	0,166	1	0,53	0,10(?)	1	7,08	4,33	0,80(?)	Perlglimmer, Pfitsch. Heintz.
(3a + 2b)	1	0,60	0,166	1	0,61	0,16	1	6,09	4,38	1,13	do. Sterzing. Hermann.
do.	—	—	—	1	0,59	0,17	1	6,94	4,74	1,38	Emerylith, Aston. Crowe.
(a + b)	1	0,66	0,166	1	0,66	0,19	1	1,99	1,98	0,59	Masonit, Rhode Island. Whitney.
(3a + 4b)	1	0,71	0,166	1	0,71	0,19	1	4,32	3,77	1,02	Diphanit, Ural. Jewreinoff.
(a + 2b)	1	0,77	0,166	1	0,76	0,18	1	4,39	4,15	0,98	Masonit, Rhode Island. Hermann.
(2a + 5b)	1	0,80	0,166	1	0,79	0,17	1	15,67	13,25	2,84	Euphyllit, Unionville. Crooke.
(b)	1	1	0,166	1	1,11	0,17	1	8,6	10,7	1,70	Gilbertit, St. Austle. Lehunt.

**7. Monoklinoëdrischer Feldspath.**

(Adular, Amazonenstein, Loxoclas, Ryakolith, Sanidin, Weissig.)

C 65° 47'; ∞P 118° 59'; P ∞ 63° 53'; P 126° 15'.  $((\dot{R}\ddot{R})_2\dot{S}i + n(\dot{R}\ddot{R})_2\dot{S}i_3)$ .  $\dot{R} < \dot{K}$ .  
Berechnet. Gefunden.

	$(\dot{R}\ddot{R})$	$\dot{S}i$	$\dot{R}$	$\ddot{R}$	$\dot{S}i$	
(3a + b)	1	1,50	1	3,38	6,39	Ryakolith, Vesuv. G. Rose.
(a + 3b)	1	2,50	1	2,64	9,00	Loxoklas, Hammond. Plattner.
(b)	1	3,00	1	3,36	12,82	Sanidin, Vesuv. G. Rose.
do.	—	—	1	2,72	11,07	Amazonenstein, Miesek. do.

$\infty P : \infty P' 120-121^\circ$ ;  $OP : \infty P \infty 93-95^\circ$ .  $(R\bar{R})_2Si + n(R\bar{R})_2Si_3$ .  $R < Ca$ .

	Berechnet.		Gefunden.		$\bar{R}$	Si	Gefunden.	$\bar{R}$	Si	
	$(R\bar{R})$	Si	$(R\bar{R})$	Si						
(a)	1	1	1	0,98	1,91	2,87	1	1,91	2,87	Cykloplit, Catania. Sartorius v. W.
do.	—	—	1	1,02	2,85	3,93	1	2,85	3,93	Anorthit, Somma. Abich.
do.	—	—	1	0,99	3,03	4,00	1	3,03	4,00	Lepolith, Lajo. Hermann.
do.	—	—	1	1,01	3,29	4,37	1	3,29	4,37	Indianit, Karnadic. Laugier.
(24a + b)	1	1,08	1	1,07	3,27	4,58	1	3,27	4,58	Latrobit, Insel Amitok. Gmelin.
do.	—	—	1	1,08	3,07	4,41	1	3,07	4,41	Amphodelit, Lojo. v. Nordenskiöld.
(12a + b)	1	1,15	1	1,15	2,83	4,43	1	2,83	4,43	Thjorsaut, Island. Forchhammer.
(7a + b)	1	1,25	1	1,25	3,40	5,05	1	3,40	5,05	Barsowit, Barsowka. Varrentrapp.
(3a + b)	1	1,50	1	1,46	3,15	6,06	1	3,15	6,06	Labrador, Egersund. Svanberg.
(5a + 2b)	1	1,57	1	1,58	2,75	5,95	1	2,75	5,95	do. Aetna. Abich.
(7a + 3b)	1	1,60	1	1,60	3,15	6,66	1	3,15	6,66	do. Morea. Delesse.
(2a + b)	1	1,66	1	1,67	3,06	6,79	1	3,06	6,79	do. Kieff. Segeth.
(a + b)	1	2,0	1	1,91	2,08	5,90	1	2,08	5,90	Hyposklerit, Arendal. Hermann.
(a + 6b)	1	2,72	1	2,61	1,91	7,83	1	1,91	7,83	Chesterlith, Bodenmais. Kerndt.
do.	—	—	1	2,72	2,06	8,33	1	2,06	8,33	do. Chester Cty. Erni.



## b) Mit links geneigter Basis.

(Albit, Periklin, Oligoklas, Andesin, Bytownit, Saccharit, Prehnitoid.)

 $\infty P : \infty P' 120-121^\circ; OP : \infty P \infty 93-95^\circ. (\bar{R}\bar{R})_2\bar{S}i + n(\bar{R}\bar{R})_2\bar{S}i_2. \bar{R} < \bar{N}a.$ 

	Berechnet.		Gefunden.		R	R̄	Si	Gefunden.	Si	
	(R̄R̄)	Si	(R̄R̄)	Si						
(7a+b)	1	1,25	1	1,26	1	3,23	5,84	Bytownit, Canada. Thomson.		
(3a+2b)	1	1,80	1	1,84	1	1,96	5,49	Prehnitoid, Mexiö. Blomstrand.		
(a+b)	1	2,60	1	1,96	1	3,02	7,91	Andesin, Cordilleren. Abich.		
do.	—	—	1	2,02	1	2,99	8,07	Saccharit, Frankenstein. Glocker.		
(3a+4b)	1	2,14	1	2,13	1	2,97	8,48	Oligoklas, Tweedestrand. Scheerer.		
(3a+5b)	1	2,25	1	2,24	1	2,94	8,86	do. Baden. Kerndt.		
(a+3b)	1	2,50	1	2,45	1	2,81	9,36	do. Tamela. Nordenskiöld.		
(b)	1	1,30	1	2,06	1	2,77	11,16	Albit, Kiräbinsk. Abich.		

Die verschiedenen Rollen, welche das Wasser in den Mineralien spielt.

Wasser kann sehr verschiedene Rollen in den spielen, wesshalb man namentlich unterscheiden

1. Hygroskopisches Wasser;
2. Krystallwasser;
3. Einfach-basisches Wasser;
4. Drittel-basisches Wasser und
5. Accessorisches Wasser.

1. *Mineralien mit hygroskopischem Wasser.*

Körper können Wasser aufnehmen und mit einer Kraft festhalten. Dasselbe muss natürlich auch in Mineralien stattfinden. Um zu erkennen, ob ein Mineral hygroskopisches Wasser enthält, muss man es zerreiben, um die Poren zu zerstören, und das Mineral mit Schwefelsäure, bei gewöhnlicher Temperatur austrocknen lassen, als es noch an Gewicht verliert. Der Gewichtsverlust entspricht dann dem im Mineral enthaltenen hygroskopischen Wasser. In seltenen Fällen kann hierbei allerdings auch Wasser entweichen, namentlich bei manchen Salzen, wie z. B. beim Maumontit. Man erkennt dies aber daran, dass die Mineralien bei solchem Aufbewahren im Vakuum trübe werden, und dass dabei ihre stöchiometrische Constitution gestört wird.

2. *Mineralien mit Krystallwasser.*

Mineralien, namentlich salzähnliche und Zeolithen, enthalten Krystallwasser, d. h. sie sind chemisch verbunden mit wasserfreien Körpern mit Wasser. Die wasserhaltenden Mineralien werden dadurch charakterisiert, dass die wasserhaltigen Verbindungen eine bestimmte Form haben, als die wasserfreien, und dass auch diese Verbindungen, bei Aufnahme von verschiedenen

Mengen Wasser, mit dem wechselnden Wassergehalt verschiedene Formen annehmen.

### 3. Mineralien mit einfach-basischem Wasser.

Das Molekül  $\dot{R}$  kann durch sein Äquivalent vertreten werden, ohne dass dadurch die Formel verändert wird. Solche Vertretung findet namentlich bei den durch die einfach erzeugten Verbindungen der Arseniksäure und Phosphorsäure mit verschiedenen Basen häufig statt. Auch unter den Mineralien kommt eine Gruppe von Verbindungen vor, welche einfach-basisches Wasser enthalten. Die Glieder dieser Gruppe haben alle die Formel  $\dot{R}\dot{H}$ ; daher kann man annehmen, dass in diesen Verbindungen Wasser Beryllerde vertrete. Die zu dieser Gruppe gehörenden Mineralien sind:

Chrysoberyll	= $\dot{B}\dot{e}\dot{A}l$ .	Rhombisch;	0,4699 : 1 :
Diaspor	= $\dot{H}\dot{A}l$ .	do.	0,4673 : 1 :
Göthit	= $\dot{H}\dot{F}e$ .	do.	0,4592 : 1 :
Manganit	= $\dot{H}\dot{M}n$ .	do.	0,4741 : 1 :

### 4. Mineralien mit drittel-basischem Wasser.

Auf den Umstand, dass 1 Atom Wasser 3 Atome Erde vertreten könne, ohne dass dadurch eine Veränderung der Verbindungen herbeigeführt wird, hat Scheerer aufmerksam gemacht und darauf die Theorie der Isomorphie gegründet.

Scheerer bezeichnet das drittel-basische Wasser durch, dass er das Wasserzeichen  $\dot{H}$  mit einer Klammer umgibt und neben die Basen setzt. Die Formel des Kiesel-pentins wäre demnach  $(\dot{R}(\dot{H}))_2\dot{S}i$ ; d. h. die durch die drei Sauerstoffatome des Wassers zu den Sauerstoffatomen von  $\dot{R}$  addirt, geben eine Summe, die sich zu den Sauerstoffatomen der Kieselsäure wie 2 : 2 verhält.

Nach der Scheerer'schen Theorie wurde angenommen, dass folgende Mineralien drittel-basisches Wasser enthalten.

	$\dot{R}(\dot{H})$	$\dot{S}i$	$\dot{R}\ddot{R}(\dot{H})$	$\dot{S}i$	$(\dot{R}\ddot{R})$	$\dot{S}i$	$\dot{H}$
	1	1	1	0,96	1	1,16	Krystallin. Serpentin, Snarum. Scheerer.
	—	—	1	0,97	1	1,17	do. Ural. Iwanoff.
	—	—	1	0,96	1	1,23	Blättr. Marmolith, Blandfort. Shepard.
	—	—	1	1,00	1	1,25	Kryst. Serpentin, See Auschkul. Hermann.
	—	—	1	1,05	1	1,27	do. Snarum. Scheerer.
	—	—	1	1,04	1	1,20	Blättr. Marmolith, Hoboken. Gareth.
	—	—	1	1,09	1	1,42	do. Barehills. Vanuxem.

2. Pinite.  $(\dot{R}\ddot{R}(\dot{H}))_8\dot{S}i_5$ .

(Aspasiolith, Gieseckit.)

Homöomorph mit Cordierit =  $(\dot{R}\ddot{R})_8\dot{S}i_5$ .

	Berechnet.		Gefunden.		$\dot{R}$	$\ddot{R}$	$\dot{S}i$	$\dot{H}$
	$(\dot{R}\ddot{R}(\dot{H}))$	$\dot{S}i$	$(\dot{R}\ddot{R}(\dot{H}))$	$\dot{S}i$				
	1	1,25	1	1,21	1	2,26	4,39	1,09
	—	—	1	1,25	1	3,0	5,30	0,70
	—	—	1	1,26	1	4,16	7,20	1,65
	—	—	1	1,22	1	4,21	7,06	1,70
	—	—	1	1,17	1	5,25	8,0	1,75
	—	—	1	1,23	1	7,7	11,60	2,10

3. Margarodit  $(\bar{R}\bar{R}(\bar{H}))_2\bar{Si} + n(\bar{R}\bar{R}(\bar{H})\bar{Si})$ .

(Talcit, Sericit, Damourit, Pyrophyllit, Dysintribit, Agalmatolith.)

Homöomorph mit zweiartigem Glimmer =  $((\bar{R}\bar{R})_2\bar{Si} + n(\bar{R}\bar{R}\bar{Si}))$ .

	$(\bar{R}\bar{R}(\bar{H}))\bar{Si}$	$(\bar{R}\bar{R}(\bar{H}))\bar{Si}$	$\bar{R}$	$\bar{Si}$	$\bar{H}$	
A-Margarodit (a)	1	1,03	1	10,6	2,54	Talcit, Wicklow. Tennant.
do. (6a + b)	1	1,07	1	9,72	1,99	Margarodit, Litschfield. Brush.
do. (3a + b)	1	1,14	1	9,87	1,81	do. Monroe. do.
do.	—	—	1	9,01	1,84	do. Leinsterberg. Houghton.
do. (2a + b)	1	1,20	1	9,0	1,50	Sericit, Taunus. List.
do. (a + b)	1	1,33	1	14,87	2,50	Damourit, Pontivy. Delesse.
do. (3a + 4b)	1	1,40	1	6,73	7,20	Agalmatolith, Schemnitz. Karafiat.
do. (a + 3b)	1	1,60	1	19,10	2,72	do. China. Klaproth.
do. (a + 12b)	1	1,86	1	19,40	3,22	Pyrophyllit, Pyschminsk, Hermann.

4. Pyroxenoide.  $((R\ddot{R}(\ddot{H})/2)Si + n(R\ddot{R}(\ddot{H})/2)Si_2)$ .

Homöomorph mit Pyroxen (Amphibol) =  $((R\ddot{R})_2\ddot{Si} + n(R\ddot{R})_2\ddot{Si}_2)$ .

A. Krystallisierte Pyroxenoide.

a) Diallag.

(Bronzit, Pitkärantit, Traversellit, Smaragdīt.)

C 72°; ∞P 86°. Spaltbar ∞P∞ vollkommen. ∞P und (∞P∞) undeutlich.

	Berechnet.		Gefunden.		Gefunden.		H		
	(R $\ddot{R}$ (H))	Si	(R $\ddot{R}$ (H))	Si	R	Si			
† Diallag (2a + b)	1	1,66	1	1,64	1	0,13	1,97	0,21	Diallag, Frauenstein. Regnault.
† do. (5a + 3b)	1	1,75	1	1,74	1	0,04	1,90	0,16	do. Achmatowsk. Hermann.
† do. (3a + 2b)	1	1,80	1	1,79	1	0,02	1,96	0,21	Pitkärantit, Pitkäranta. Scheerer.
† do. (4a + 3b)	1	1,85	1	1,84	1	0,06	0,02	0,11	Bronzit, Ulkenthal. Regnault.
† do. do.	—	—	1	1,85	1	0,08	2,08	0,11	Diallag, Prato Köhler.
† do. (5a + 4b)	1	1,88	1	1,88	1	—	1,98	0,14	Bronzit, Gulsen. Regnault.
† do. do.	—	—	1	1,92	1	0,05	2,18	0,26	Traversellit, Traversella. Scheerer.

20\*

b) Anthophyllit.  
(Commingtonit.)

$\infty P_2$  125—126°. Spaltbar  $\infty P\infty$ ,  $\infty P_2$  und ( $\infty P\infty$ ).

	Berechnet.		Gefunden.		R	R̄	Si	H̄	
	(R̄R̄(H̄)) Si	(R̄R̄(H̄)) Si	(R̄R̄(H̄)) Si	(R̄R̄(H̄)) Si					
† Anthophyllit (a + b)	1	2,0	1	1,93	1	0,11	2,30	0,24	Anthophyllit, Perth. Thomson.
‡ do. (4a + 4b)	1	2,11	1	2,11	1	0,04	2,28	0,23	Commingtonit, Commington. Brush.
§ do. (3a + 4b)	1	2,14	1	2,15	1	—	2,23	1,11	Anthophyllit, Kongsberg. Vopelius.
¶ do. (2a + 3b)	1	2,22	1	2,22	1	0,07	3,22	1,14	do. New-York. Thomson.

c) Talk.  
(Talkoid.)

$\infty P_2$  125° 50' (Scheerer). Ausgezeichnete Spaltbarkeit nach einer Richtung, weniger deutlich nach einigen andern, noch nicht mit Sicherheit bestimmten Richtungen.

	Berechnet.		Gefunden.		R	R̄	Si	H̄	
	(R̄R̄(H̄)) Si	(R̄R̄(H̄)) Si	(R̄R̄(H̄)) Si	(R̄R̄(H̄)) Si					
‡ Talk (5a + 3b)	1	1,75	1	1,78	1	0,205	2,41	0,44	Talk, Fahlun. Scheerer.
† do. (a + b)	1	2,00	1	2,09	1	0,062	2,46	0,34	do. St. Gotthardt. do.
§ do. (3a + 4b)	1	2,14	1	2,15	1	0,017	2,45	0,36	do. Tyrol. do.
¶ do. (2a + 3b)	1	2,22	1	2,22	1	0,012	2,50	0,33	do. Wallis. do.
‡ do. (3a + 5b)	1	2,95	1	2,95	1	—	—	—	do. do.

lucis grad- und paranchasit, weins aramit und untermischungsanfang.

	Berechnet.	Gefunden.	Berechnet.	Gefunden.	Berechnet.	Gefunden.
	( $\bar{R}\bar{R}(\bar{H})$ ) Si	( $\bar{R}\bar{R}(\bar{H})$ ) Si	$\bar{R}$	$\bar{R}$	Si	H
† Asbest (a + b)	1	2,03	1	—	2,14	0,15
do.	—	—	1	—	2,13	0,15
‡ do. (3a + 4b)	1	2,14	1	—	2,36	0,18
‡ do. (2a + 3b)	1	2,22	1	0,029	2,57	0,48
‡ do. (2a + 2b)	1	2,33	1	—	2,59	0,34

Asbest, Tyrol, Scheerer.  
 Bergkork, Tyrol., do.  
 Asbestartiger Talk, do.  
 Krokydolith, Oranje-River. Stromeyer.  
 do. do.

C. Dichte Pyroxenoide.

(Nephrit, Spockstein, Meerscham, Neolith.)

Derb und dicht.

	Berechnet.	Gefunden.	Berechnet.	Gefunden.	Berechnet.	Gefunden.
	( $\bar{R}\bar{R}(\bar{H})$ ) Si	( $\bar{R}\bar{R}(\bar{H})$ ) Si	$\bar{R}$	$\bar{R}$	Si	H
(5a + b)	1	1,33	1	0,39	2,01	0,45
(4a + b)	1	1,40	1	0,36	2,11	0,46
(3a + b)	1	1,50	1	0,25	1,99	0,26
(a + b)	1	2,0	1	0,02	2,12	0,16
(4a + 5b)	1	2,11	1	0,04	2,48	0,40
(3a + 5b)	1	2,25	1	—	2,84	0,47
do.	do.	do.	1	—	2,51	0,33
(a + 2b)	1	2,33	1	—	2,94	0,79

Dunkler Neolith, Eisenach. Scheerer.  
 do. do.  
 Lichter do. Arendal.  
 Nephrit, Türkei.  
 Topfstein, Zöblitz.  
 Meerscham, Türkei.  
 Speckstein, China.  
 Meerscham, Griechenland.



5. Pyralolith  $(\dot{R}(\dot{H}))_2\ddot{S}i + n(\dot{R}(\dot{H}))_2\ddot{S}i_3$ .  
 Homöomorph mit Babingtonit =  $\dot{R}_2\ddot{S}i + 3\dot{R}_2\ddot{S}i_3$ ; Pajsbergit =  $4\dot{R}_2\ddot{S}i + 3\dot{R}_2\ddot{S}i_3$  und Danburit =  $(\dot{R}\ddot{B})_2\ddot{S}i$   
 $\frac{1}{2} n(\dot{R}\ddot{B})_2\ddot{S}i_3$ .

	Berechnet.	Gefunden.		Gefunden.	
	$(\dot{R}\ddot{B})$	$\ddot{S}i$	$(\dot{R}\ddot{B})$	$\ddot{S}i$	$\ddot{S}i$
(a)	1	1	1	0,97	1
(3a + b)	1	1,50	1	1,51	1
	$\dot{R}$	$\ddot{S}i$	$\dot{R}$	$\ddot{S}i$	$\ddot{S}i$
(4a + 3b)	1	1,85	1	1,88	1
(a + 3b)	1	2,50	1	2,43	1
	$(\dot{R}(\dot{H}))$	$\ddot{S}i$	$(\dot{R}(\dot{H}))$	$\ddot{S}i$	$\ddot{S}i$
(a + 3b)	1	2,50	1	2,48	1

Danburit, Danbury. Smith u. Brush.  
 do. do. Erni.  
 Pajsbergit, Filipstadt. Igelström.  
 Babingtonit, Arendal. Arppe.

Pyralolith, Pargas. Nordenskiöld.

6. Lindsayit.  $(\dot{R}\ddot{B}(\dot{H}))_2\ddot{S}i$ .  
 (Wilsonit.)

Homöomorph mit Anorthit =  $(\dot{R}\ddot{B})_2\ddot{S}i$ .

Berechnet.	Gefunden.	
$(\dot{R}\ddot{B}(\dot{H}))$	$\ddot{S}i$	$\ddot{S}i$
	$(\dot{R}\ddot{B}(\dot{H}))$	$\ddot{S}i$
	$\dot{R}$	$\ddot{B}$
	$\dot{R}$	$\ddot{S}i$
	$\ddot{S}i$	$\ddot{H}$

giebt allerdings unter den Chemikern und Mineralogen noch eine grosse Partei, welche die Krystalle mehrerer vorstehend angeführten Mineralien nicht für ächt, sondern für pseudomorph hält. Dagegen könnte aber behauptet werden, dass hier gesetzliche Beziehungen zwischen den Krystallen und Mischung und constante Sauerstoff-Proportionen zwischen der Basis und Säure nachgewiesen wurden. Solche gesetzlichen Beziehungen fehlen natürlich zwischen wirklichen Pseudomorphosen und den Krystallen, aus denen sie durch Zersetzung ihrer ursprünglichen Mischung entstanden, sind. Selbst wenn man annehmen wollte, dass obige Mineralien dadurch entstanden wären, dass durch Einwirkung von Wasser auf die ursprünglichen Mineralien  $\dot{R}$  verdrängt und dagegen für drei Atome  $\dot{R}$  ein Atom  $\dot{R}$  aufgenommen worden wäre; so würde eine solche Erklärung für viele Fälle nicht ausreichen. So besteht bei Lindsayyt  $\dot{R}$  vorwaltend aus Talkerde, während bei Chrysolithe, von dem der eine Pseudomorphose sein kann, vorwaltend aus Kalkerde besteht. Beim Pinit findet ein solches Verhältniss statt, indem in diesem Minerale vorwaltend aus Kali besteht, während im Cordierite, von dem der Pinit entstanden sein soll,  $\dot{R}$  vorwaltend aus Kalkerde und Eisenoxydul besteht. Man müsste also annehmen, dass der Zersetzungsprocess so weit gegangen ist, dass die ursprünglichen Basen dieser Mineralien vollständig ausgewaschen und dagegen ganz andere in Verbindung mit Wasser an ihrer Stelle abgelagert worden sind, und dass ein solcher Process vor sich gegangen ist, ohne dass die Festigkeit der Krystalle darunter gelitten hätte. Viel ungezwungener und viel besser im Einklang mit ihrem ganzen Habitus ist es, die Krystalle dieser Mineralien für primitiv zu halten und die Gleichförmigkeit ihrer Form mit der von wasserfreien Mineralien durch die Heerer'sche Theorie zu erklären. Auch das beobachtete Zusammenkrystallisiren von Cordierit und Pinit mit Serpentin mit Chrysolith steht dieser Ansicht entgegen, sondern beruht auf dem Umstande, dass

Krystalle nicht bloß aus normalen und isomorphen, sondern auch aus heteromeren Molekülen entstehen können.

### 5. Mineralien mit accessorischem Wasser.

Endlich giebt es noch eine Gruppe von wasserhaltigen Mineralien, die das Wasser im Zustande der accessorigen Moleküle enthalten, d. h. in denen das Wasser eingeklemmt ist in die Zwischenräume der Grundmoleküle, als wenn es wie beim hygroskopischen Wasser, in die Zwischenräume der Poren.

Das accessorische Wasser übt gar keinen Einfluß auf die Grundmoleküle aus, weder auf ihre Form noch auf ihre Mischung. Solche wasserhaltige Mineralien behalten daher stets dieselbe Form, wie die wasserfreien Grundmoleküle, auch ist ihr Wassergehalt gewöhnlich schwankend. Dabei halten sie aber das Wasser mit grosser Kraft fest, und kann dasselbe niemals durch Reiben der Mineralien und Austrocknen über Salzsäure entfernt werden. Viele solcher Mineralien lassen das Wasser sogar nur sehr unvollständig in der Weingeistlampen erzeugten Glühhitze fahren und verliert dasselbe erst vollständig in starkem Kohlenfeuer.

Mineralien mit accessorischem Wasser sind folgende:

Malacon =  $3\dot{Z}r_2\ddot{S}i + \dot{H}$  homöomorph mit Zirkon =  $3\dot{Z}r_2\ddot{S}i$ .

Tachyaphantit =  $2 \left\{ \begin{array}{l} \dot{Z}r_4 \\ \dot{Th}_4 \end{array} \right\} \ddot{S}i_8 + 5\dot{H}$  homöomorph mit Zirkon =  $2\dot{Z}r_4\ddot{S}i_8$ .

bachtit =  $\dot{Z}r_4\ddot{S}i_8$ .

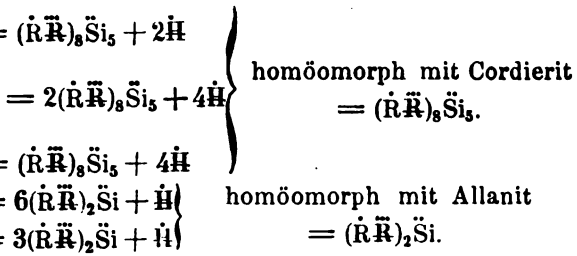
$\frac{1}{6}$  Vesuvian =  $6(\dot{R}\ddot{R})_2\ddot{S}i + \dot{H}$ ;  
 $\frac{2}{3}$  do. =  $9(\dot{R}\ddot{R})_2\ddot{S}i + \dot{H}$ ;  
 $\frac{1}{4}$  do. =  $4(\dot{R}\ddot{R})_2\ddot{S}i + \dot{H}$ ;

homöomorph mit Vesuvian =  $(\dot{R}\ddot{R})_2\ddot{S}i$ .

Eukamptit =  $2(\dot{R}\ddot{R})_2\ddot{S}i + \dot{H}$ ;  
 Voigtit =  $(\dot{R}\ddot{R})_2\ddot{S}i + \dot{H}$ ;

homöomorph mit Eukamptit =  $(\dot{R}\ddot{R})_2\ddot{S}i$ .

Villarsit =  $2\dot{R}_2\ddot{S}i + \dot{H}$  homöomorph mit Chrysoberyll =  $\dot{R}_2\ddot{S}i$ .



**Mineralien mit accessorischen Molekülen.**

Krystalle werden durch Grundmoleküle von bestimmter Form gebildet, die sich symmetrisch neben einander anordnen. Die Form der Grundmoleküle oder die Art der Anordnung ist aber häufig der Art, dass sie den Raum vollständig ausfüllen. Es bleiben daher zwischen den Grundmolekülen Zwischenräume, in die sich andere Moleküle nicht wesentlich zur Mischung der Grundmoleküle einlagern können. Solche Körper sind accessorische Moleküle, die eine ganz andere Zusammensetzung, sogar eine ganz andere Form, als die Grundmoleküle haben, ohne einen Einfluss auf die Form der Krystalle, die durch die Grundmoleküle bedingt wird, ausüben. Es sind diese accessorischen Moleküle. Wir haben bereits gesehen, dass sehr häufig Wasser als accessorisches Molekül vorkommt. Aber ausser dem Wasser lassen sich noch eine Menge anderer Stoffe nachweisen, die in Mineralien als accessorische Moleküle vorkommen. Charakteristisch für die accessorischen Moleküle ist es, dass ihre Menge viel geringer ist, als die der Grundmoleküle, und dass die Proportion ihres chemischen Aequivalents zu der der Grundmoleküle gewöhnlich grossen Verhältnissen unterworfen ist. Es sind diess Erscheinungen, die durch die Theorie der accessorischen Moleküle ganz gut erklärt werden können, denn der Raum zwischen den Grundmolekülen wird stets kleiner sein als der Raum, den die Grundmoleküle einnimmt. Auch ist keine Nothwendigkeit vorhanden, dass diese Zwischenräume stets ausgefüllt sein müssen, da sie häufig sogar leer sein können, wodurch Schwankungen in der

Proportion der accessorischen Moleküle entstehen. Es kann auch die Form der accessorischen Moleküle verschieden sein von der der Grundmoleküle, da sie wesentlich zur Architektur der Krystalle gehören, so ähnlich dem Cemente zwischen den Bausteinen, Zwischenräume der Grundmoleküle eingelagert sind.

Mineralien mit accessorischen Molekülen sind folgende:

Helvin	= $3\dot{R}_2\ddot{S}i + \dot{M}n$	} homöomorph mit G = $(\dot{R}\ddot{R})_2\ddot{S}i$ .
Schorlamit	= $6(\dot{R}\ddot{R})_2\ddot{S}i + \dot{C}a\dot{T}i_2$	
Sodalith	= $6(\dot{R}\ddot{R})_2\ddot{S}i + \dot{N}a\dot{C}l$	
Hauyn	= $3(\dot{R}\ddot{R})_2\ddot{S}i + \dot{C}a\dot{S}$	
Nosean	= $6(\dot{R}\ddot{R})_2\ddot{S}i + \dot{N}a\dot{S}$	
Gyrolith	= $\dot{C}a_2\ddot{S}i_3 + 4\dot{H} + \dot{C}a\dot{S}i$	} homöomorph A-Apophyllit = $\dot{C}a_2\ddot{S}i_3$
$\frac{1}{4}$ Apophyllit	= $4(\dot{C}a_2\ddot{S}i_3 + 4\dot{H}) + \dot{K}\ddot{S}i_3$	
$\frac{2}{3}$ Apophyllit	= $9(\dot{C}a_2\ddot{S}i_3 + 4\dot{H}) + 2\dot{K}\ddot{S}i_3$	
Xylochlor	= $5((\dot{R}\ddot{R})_2\ddot{S}i_3 + 4\dot{H}) + \dot{K}\ddot{S}i_3$	
Cancrinit	= $(\dot{R}\ddot{R})_7\ddot{S}i_4 + \dot{C}a\dot{C} + \dot{H}$	homöomorph mit phelin = $(\dot{R}\ddot{R})_7\ddot{S}i_4$ .
Ledererit	= $3(\dot{R}\ddot{R})\ddot{S}i + \dot{H} + \dot{C}a_2\ddot{P}$	homöomorph mit basit = $(\dot{R}\ddot{R})\ddot{S}i + n\dot{H}$ .
$\frac{1}{4}$ Humit	= $9\dot{R}_2\ddot{S}i + \dot{M}g_2\dot{M}g\dot{F}l$	} homöomorph mit solith = $\dot{R}_2\ddot{S}i$
$\frac{1}{6}$ Humit	= $6\dot{R}_2\ddot{S}i + \dot{M}g_2\dot{M}g\dot{F}l$	
$\frac{1}{8}$ Humit	= $5\dot{R}_2\ddot{S}i + \dot{M}g_2\dot{M}g\dot{F}l$	
Chondrodit	= $3\dot{R}_2\ddot{S}i + \dot{M}g\dot{M}g\dot{F}l$	
Stellit	= $4\dot{C}a\dot{S}i + \dot{M}g\ddot{S}i_2 + \dot{H}$	homöomorph mit stonit = $\dot{C}a\dot{S}$
Pectolith	= $4\dot{C}a\dot{S}i + \dot{N}a\dot{S}i + \dot{H}$	
$\frac{1}{8}$ Epidot	= $8(\dot{R}\ddot{R})_2\ddot{S}i + \dot{R}\dot{H}$	} homöomorph mit A- = $(\dot{R}\ddot{R})_2\ddot{S}i$
$\frac{1}{6}$ Epidot	= $6(\dot{R}\ddot{R})_2\ddot{S}i + \dot{R}\dot{H}$	
$\frac{1}{4}$ Epidot	= $4(\dot{R}\ddot{R})_2\ddot{S}i + \dot{R}\dot{H}$	
Porcellanspath	= $3(\dot{R}\ddot{R})_2\ddot{S}i + (\dot{R}\ddot{R})_2\ddot{S}i_2 + \dot{N}a\dot{C}l$	homöomorph mit monoklinischem Feldspat = $(\dot{R}\ddot{R})_2\ddot{S}i + n(\dot{R}\ddot{R})_2\ddot{S}i_2$
Hyalophan	= $(\dot{R}\ddot{R})_2\ddot{S}i + (\dot{R}\ddot{R})_2\ddot{S}i_2 + \dot{B}a\dot{S}$	

### XLIII.

## Über die Verbindbarkeit metallischer Superoxyde mit Säuren.

Von

C. F. Schönbein.

(den Verhandlungen der naturf. Gesellschaft in Basel.)

meinen Untersuchungen über die verschiedenen Verbindungen des chemisch gebundenen Sauerstoffs habe ich vielfach mit den metallischen Superoxyden beschäftigt, eine Reihe von Thatsachen ermittelt, deren Bekanntniss für die Chemiker nicht ohne Interesse sein

**Essigsäures Bleisuperoxyd.** Schüttelt man in der Kälte eine Essigsäure mit einer hinreichenden Menge feiner Mennige etwa 15 Minuten zusammen, so wird man dann das Gemenge ab. so wird, ohne dass ein Superoxyd ausgeschieden, eine klare Flüssigkeit erhalten, welche gegen 9 p. C. Mennige gelöst enthält. Diese Lösung anfänglich süßlich-sauren, hintennach eigenartig stechend schmeckenden Lösung tritt allmählich ein Superoxyd aus, und zwar um so früher und reichlicher je stärker die Essigsäure mit Mennige beladen ist. Aber auch eine und dieselbe Lösung zerfällt je nach der Temperatur oder rascher in sich ausscheidendes Superoxyd und gelöst bleibendes Bleiacetat, je nach der obwaltenden Temperatur: in der Kälte ungleich langsamer als in der Siedhitze, bei etwa 18° unter Null die Verbindung beständig. Verdünnung mit Wasser wirkt wie Wärme.

Man lässt man unter lebhaftem Umrühren in eine frisch bereitete Mennigelösung so lange verdünnte Schwefelsäure geben, bis eine abfiltrirte Probe weder mit dieser Säure noch mit Mennigelösung sich mehr trübt, und trennt man die durch Filtration das entstandene Bleisulfat, so kann man die farblose Flüssigkeit erhalten, die nichts anderes

als in Essigsäure gelöstes Bleisuperoxyd ist, und daher letzteres mit Kali, Ammoniak u. s. w. lässt. Aber auch das reine gelöste essigsäureoxyd zeigt keine Beständigkeit, indem sich auch bei gewöhnlicher Temperatur Superoxyd bis jedoch alles  $PbO_2$  unter diesen Umständen bilden kann, können Tage vergehen, während bei der Zersetzung sehr rasch erfolgt und bei  $18^\circ$  gar nicht eintritt. Ich bemerke hier, dass wie das Wasser, auch die Anwesenheit von freieschwefelsäure oder Salpetersäure in unserer Lösung das Zerfallen des essigsäuren Bleisuperoxydes verunmöglicht, gegen die Gegenwart von Phosphorsäure das Entstehen des braunen Bleioxydes verhindert. (S. weiter unten.)

Da das Bleisuperoxyd in Essigsäure sich auflöst, von dieser Säure aber die Mennige ziemlich aufgenommen wird, so könnte es scheinen, dass die rothe Bleioxyd als solches mit der Essigsäure eine ähnliche Verbindung einginge. Folgende Gründe sprechen jedoch gegen eine solche Annahme und machen mich gewiss, dass die Mennigelösung ein Gemeng von Bleioxyd und essigsäurem Bleisuperoxyd ist. Wenn man die Lösung die Mennige noch als solche vor sich hat, müsste aus jener durch Kali u. s. w. auch wieder ein Niederschlag gefällt werden können. Nun wird allerdings aus der Mennigelösung durch Kali u. s. w. eine gelbrothe Mennige dergeschlagen, welche sich jedoch durchaus von dem Gemeng von Bleioxyd und Superoxyd verhält. Die Mennige für sich allein bläut nämlich weder die Guajaktinctur noch den jodkaliumhaltigen Stärkekleister, während die freie Bleisuperoxyd oder auch ein inniges Gemeng von Bleioxyd und Superoxyd mit demselben mit Oxyd wohl thut. Der in erwähnter Mennigelösung erhaltene Niederschlag bläut die Guajaktinctur und den Jodkaliumkleister, woraus zu sehen ist, dass in der gelbrothen Materie Oxyd und Superoxyd wie in der Mennige chemisch verbunden sind. Zu erwähnen ist hier auch noch ein solches Oxydgemenge in kalter concentrirter Essigsäure, welches ständig löslich ist und damit eine Flüssigkeit liefert.

gleich der Mennigelösung. Die Thatsache, dass Schwefelsäure die Mennigelösung von ihrem Oxyd gänzlich sich befreien lässt, so dass die rückständigkeit nur noch essigsäures Bleisuperoxyd entgeht deutlich, dass die Löslichkeit des letztern in Säure nicht durch das mit ihm vergesellschaftete Bleioxyd bedingt wird. Hiezu kommt noch die weitere Thatsache, dass aus der Mennigelösung das Bleisuperoxyd durch die reine essigsäuren Superoxydlösung freiwillig sich scheidet.

Den angeführten Thatsachen darf man daher schliessen, dass beim Auflösen der Mennige in Essigsäure die in ersterer Substanz chemisch mit einander verbundenen Oxyde sich trennen und in der entstandenen Lösung essigsäures Bleioxyd und essigsäures Bleisuperoxyd neben einander vorhanden sind.

Warum sich das gewöhnliche Bleisuperoxyd in Essigsäure auflöst, während das mit Bleioxyd in der Mennige verbundene gleiche Superoxyd diess thut und warum es nicht mit Essigsäure vergesellschaftete Superoxyd sich von ihr wieder sich abtrennt, sind Fragen, welche nicht beantwortet werden kann. Nur das geht aus den vorangehenden Thatsachen hervor, dass das Bleisuperoxyd in der Mennige existiren kann: in einem Zustande, in welchem es mit Essigsäure verbindbar ist, und in einem Zustande, in welchem es eine solche Verbindung nicht eingeht. Ein ähnliches verschiedenartiges Verhalten zeigt auch noch andere Oxyde, wie z. B. Zinnoxid, welches nach seiner Darstellungsweise in Salpetersäure löslich oder das Gegentheil ist.

Im weitern das Interessanteste an der Mennigelösung ist das essigsäuren Bleisuperoxyd ist jedoch das oxydierende Vermögen dieser Flüssigkeiten, welches demjenigen von ozonisirten Sauerstoffes gleich kommt, wie aus den obigen Angaben erhellen wird.

Indigotinctur wird von beiden Flüssigkeiten schon bei kalter Kälte eben so rasch wie durch ozonisirten Sauerstoff zerstört oder ein unterchlorichtsaures Salz zerstört, wie auch durch dieselben die Guajaktinctur auf das Tiefste



gebläut wird. Die oxydirbaren Metalle entziehen falls schon in der Kälte den besagten Lösungen Sauerstoff ziemlich rasch und berauben die desshalb auch ihres Vermögens, die Indigolösung stören oder die Guajakinctur zu bläuen. Schüttelt z. B. fein zertheiltes Zink, Eisen, Blei, Kupfer u. s. w. kurze Zeit mit Mennigelösung oder reinem, essigsaurem Bleisuperoxyd, so entstehen die Acetate dieser Metalle unter Verlust der Bleichkraft besagter Lösungen. Quecksilber wirkt auf die letztere noch ziemlich rasch oxydirend ein unter Bildung von essigsauerm Quecksilberoxydul; ja selbst fein zertheiltes Silber thut diess rasch und gleich etwas langsamer als das letztgenannte Metall.

Schwefliche Säure fällt aus beiden Lösungen Bleisulfat, woraus erhellt, dass  $\text{SO}_2$  augenblicklich Schwefelsäure sich oxydirt. Arsenige Säure zerstört sofort das oxydirende Vermögen unserer Lösungen unter Bildung von Arsensäure. Schwefelblei wird durch beide Flüssigkeiten zu Bleisulfat oxydirt, was sich am besten dadurch zeigen lässt, dass man in dieselben Lösungen von Schwefelblei gebräunten Papierstreifen eintaucht, unter welchen Umständen das gefärbte Papier beinahe augenblicklich gebleicht wird. Beide Lösungen zersetzen Jodkalium unter Bildung von Jodblei und Auscheidung von freiem Jod, welchen letztern Umstände es beizubringen ist, dass unsere Flüssigkeiten den Jodkaliumkleister augenblicklich auf das Tiefste bläuen.

Fügt man zu dem so gebläuten Kleister eine geringe Menge von essigsaurer Mennige oder essigsaurem Bleisuperoxyd, so verschwindet die Färbung, um welche Zusatz von etwas schweflichter Säure wieder zu bewerkeln scheint, woraus zu erhellen scheint, dass in den erwähnten Lösungen das anfänglich von ihnen ausgeschiedene Jod selbst in der Kälte zu Jodsäure zu oxydiren vermögen.

Voranstehende Angaben genügen zu zeigen, dass in Essigsäure gelöste Bleisuperoxyd schon bei gewöhnlicher Temperatur gegen viele unorganische oxydirbare Substanzen als ein kräftig oxydirendes Agens sich ver

rien ozonisirten Sauerstoff durchaus analog wirkt; ob aber auch organische Substanzen, welche dem in Säure gelösten Bleisuperoxyd schon bei gewöhnlicher Temperatur sein  $O$  rasch entziehen, in welcher Beziehung Terpentinöl und das in Wasser gelöste Eiweiss als besonders ausgezeichnet hervorzuheben sind. Vermischt in gehöriger Menge die genannten Substanzen mit Superoxydlösung, so verliert diese sofort ihre Fähigkeit, Kaliumkleister und Guajakinctur zu bläuen, oder eine der oben erwähnten Oxydationswirkungen hervorzubringen, was zeigt, dass der im Superoxyd enthaltene Sauerstoff sich auf das Terpentinöl oder Eiweiss in diesen Materien unstreitig mancherlei Oxydationen hervorbringend, welche ich jedoch noch nicht untersucht habe.

*essigsaurer Mangansuperoxyd.* So wenig als das Bleisuperoxyd löst sich auch das Mangansuperoxyd in Essigsäure auf, unter gegebenen Umständen jedoch können die letztgenannten Substanzen ebenfalls eine chemische Verbindung mit einander eingehen. Fügt man zu einer bereiteten Mennigelösung so viel gelöstes Manganacetat, dass kein Niederschlag von schwefelsaurem Manganerz erfolgt, und trennt man letzteres durch Filtriren von dem übrigen ab, so wird eine tief rothbraune Flüssigkeit erhalten, welche neben essigsauerm Manganoxydul auch essigsaurer Mangansuperoxyd enthält, welchem letztern die tiefere Färbung verdankt. Setzt man zu dieser essigsaurer Bleisuperoxydlösung gelöstes schwefelsaures Manganoxydul, so bildet sich Bleisulfat und essigsaurer Mangansuperoxyd, woraus erhellt, dass das zweite Aequivalent des gelösten Bleisuperoxydes unter den erwähnten Umständen auf das Oxydul des Mangans übergetragen wird, um Mangansuperoxyd zu bilden, welches sich mit Essigsäure verbindet, während das freie Bleioxyd mit der Schwefelsäure unseres Sulfates zusammen tritt.

Die so erhaltene Lösung von essigsauerm Manganoxyd ist bei gewöhnlicher Temperatur ungleich be-

ständiger, als das essigsäure Bleisuperoxyd, bis zu Siedepunkt erhitzt, trübt sie sich jedoch ebenfalls in des sich ausscheidenden Mangansuperoxydes. In der Wärme lässt sie letzteres langsam fallen, so dass Wochen hin, bis alles Superoxyd ausgeschieden ist. Es ist kaum der Erwähnung, dass sowohl das in der Wärme als das bei gewöhnlicher Temperatur ausgeschiedene Mangansuperoxyd in Essigsäure nicht mehr löslich ist.

Wie die essigsäure Bleisuperoxydlösung bewirkt diejenige des Mangansuperoxydes schon in der Kälte die Zerstörung der Indigotinctur, ebenso die augenblickliche Bläuung des Jodkaliumkleisters und der Guajaklösung. Die oxydirbareren Metalle, das Quecksilber und das Kupfer sind noch eingeschlossen, im fein zertheilten Zustande in der essigsäuren Mangansuperoxydlösung geschüttelt, erlöschen letztere, indem sie dem gelösten Superoxyde seinen Sauerstoff entziehen und in Acetate verwandelt werden. Durch schweflichte Säure wird die Färbung unserer Lösung augenblicklich zerstört unter Bildung von Manganosulfat.

Wenn auch gemäss den gemachten Angaben die oxydirende Vermögen des in Essigsäure gelösten Mangansuperoxydes demjenigen des essigsäuren Bleisuperoxydes ähnlich ist, so lässt sich doch sagen, dass das Bleisuperoxyd rascher und energischer als das erste oxydirt.

*Phosphorsaures Bleisuperoxyd.* Aehnlich der Essigsäurelösung verhält sich die Phosphorsäure gegen das gewöhnliche freie und das in der Mennige an basisches Oxyd gebundene Bleisuperoxyd; ersteres löst sie nie, letzteres aber zu einem reichlich auf. Schüttelt man in der Kälte mässig concentrirte Phosphorsäure nur kurze Zeit mit Mennige zusammen und filtrirt dann ab, so wird eine farblose Flüssigkeit erhalten, welche die Indigolösung zerstört, den Jodkaliumkleister augenblicklich auf das Tiefste bläut, wie über die oxydirenden Wirkungen des essigsäuren Bleisuperoxydes und Mangansuperoxydes hervorbringt. Ausser dem Bleisuperoxyd enthält jedoch die besagte Lösung auch noch ein Oxyd, welches mittelst Schwefelsäure sich ausfällt. Noch rascher nimmt die Phosphorsäure das Superoxyd

ennige auf, wenn jene mit etwas Schwefelsäure versetzt, weil letztere mit dem basischen Oxyd zu Sulfat verbindet. Wendet man beide Säuren im rechten Verhältniss an, so wird eine Lösung erhalten, die nur Bleisuperoxyd und kein Oxyd enthält. Auch die mit Salzsäure oder Essigsäure versetzte Phosphorsäure nimmt Bleisuperoxyd der Mennige rascher auf, als diess die reine Phosphorsäure thut.

Wie weit meine Erfahrungen bis jetzt gehen, ist die phosphorsaure Bleisuperoxydlösung bei gewöhnlicher Temperatur von noch grösserer Beständigkeit, als das essigsaure Bleisuperoxyd. In der Siedhitze wird jedoch Bleisuperoxyd unter Sauerstoffverlust in basisches Oxyd verwandelt, welches in der Phosphorsäure gelöst bleibt, so dass es kommt, dass die Superoxydlösung, nachdem sie eine kurze Zeit im Sieden erhalten worden, ihre Fähigkeit Intinctur zu zerstören, Jodkaliumkleister zu bläuen u. s. w. zu verlieren hat. Selbst in der Kälte verliert, obwohl sehr langsam, die phosphorsaure Bleisuperoxydlösung ihre oxydierenden Eigenschaften, ohne dass sich Superoxyd ausfällt, woraus erhellt, dass  $PbO_2$  allmählich in  $PbO$  übergeht.

Weiter oben ist bemerkt worden, dass die Anwesenheit der Phosphorsäure in der essigsauren Bleisuperoxydlösung das Austreten von  $PbO_2$  verhindere. Diese That- sache wird aus der erwähnten grössern Beständigkeit des phosphorsauren Bleisuperoxydes begreiflich, welches entweicht, wenn  $PO_5$  zu der Lösung des essigsauren Bleisuperoxyds gefügt wird.

*Essigsaures Bleisuperoxyd.* Auch diese Säure vermag  $PbO_2$  aus der Mennige aufzunehmen; denn schützt man eine Lösung der erstern mit dem rothen Oxyde vor der Luft, so bläut die filtrirte farblose Flüssigkeit den Jodkaliumkleister und die Guajaklösung, wie sie auch die Intinctur zerstört. Es sind jedoch diese Reactionen schwächer, als die durch die oben erwähnten Lösungen von  $PbO_2$  hervorgebrachten, und werden nach kurzem Stehen der Flüssigkeit nicht mehr erhalten, weil das Bleisuperoxyd sich bald in basisches Oxyd verwandelt.

*Weinsaures Bleisuperoxyd.* Eine Lösung von We mit Mennige geschüttelt und hierauf filtrirt, enthält kleine Mengen von  $PbO_2$ , wie daraus erhellt, dass s falls Jodkaliumkleister stark bläut u. s. w.; nach Zeit hat sie jedoch dieses Vermögen eingebüsst, zweite Sauerstoffäquivalent von  $PbO_2$  oxydirend Weinsäure einwirkt, in Folge dessen sich weinsau oxyd ausscheidet.

*Salpetersaures Silbersuperoxyd.* Bis jetzt lässt reine  $AgO_2$  nur mittelst  $\overset{\circ}{O}$  und Ag darstellen, d auf elektrolytischem Wege gewonnene enthält bek noch immer etwas Salpeter- oder Schwefelsäure meinen Erfahrungen löst sich, wie letzteres, auch d Superoxyd als solches in Salpetersäure auf, derselbe in sehr kleiner Menge eine tiefbraune Färbung, ve Verdünnt man eine mit Superoxyd reich beladene säure stark mit Wasser, so scheidet sich daraus ein Theil von  $AgO_2$  als schwarzes Pulver wieder aus. Kälte hält sich das gelöste Silbersuperoxyd lang setzt, wie man am Dunkelbleiben desselben bemer erhöhter Temperatur setzt es sich rasch in Sil und frei werdenden Sauerstoff um.

Aus den voranstehenden Angaben, erhellt, Superoxyde des Bleis, Mangans und Silbers fäh als solche selbst mit kräftigen Säuren sich zu v schaften, und in diesem Verbindungszustande ein oxydirendes Vermögen besitzen. Es ist deshalb muthen, dass es auch noch andere Superoxyde un gebe, welche unter geeigneten Umständen sich Essigsäure mit Bleisuperoxyd mit einander verbinden. Ob solche Verbindungen nach stöchiometrischen nissen gebildet sind, und im festen Zustande e können, müssen künftige Untersuchungen zeigen.

## XLIV.

## Über Mennigebildung auf nassem Wege.

Von

C. F. Schönbein.

(Aus den Verhandlungen der naturf. Gesellschaft in Basel.)

Die unlängst von mir ermittelte Thatsache, dass unter Berührungseinflusse des Platins und des Kupfers der Sauerstoff bestimmt wird, schon in der Kälte Ammoniak zu oxydiren und das Nitrit zu Nitrosbasis zu bilden, veranlasste mich zu untersuchen, ob auch das Blei einen gleichen Einfluss ausübe, und ich bemerkte, dass das von mir angewendete Metall mit Zinkstäbchen aus Bleizuckerlösung abgeschieden und mit Wasser sorgfältigst von den anhaftenden Salzen befreit wurde.

Ein solches Blei in einen lufthaltigen Kolben gebracht und mit wässrigem Ammoniak übergossen, wurde durch Schütten in den Wandungen des Gefäßes so vertheilt, dass das Metall hier anhaftend nicht vom Salmiakgeist bedeckt und der unmittelbaren Einwirkung des mit Ammoniakgas vermischten atmosphärischen Sauerstoffs ausgesetzt war. Unter diesen Umständen sieht man schon nach wenigen Stunden das Bleipulver angegriffen und da und dort eine röthlich-gelbe Materie gebildet, deren Menge im Laufe einiger Tage (falls man während dieser Zeit dem Blei durch Schütteln zuweilen eine neue Oberfläche giebt und die Luft des Gefäßes erneuert) schon so viel beträgt, dass die chemische Natur derselben ermittelt werden kann.

Bemerkenswerth, dass in verschiedenen Gefässen unter scheinbar gleichen Umständen ein verschieden starkes Oxydationsprodukt erhalten wird, von nahezu weißer bis ziemlich starker roth-gelber Färbung. Wie es sich herausstellt, wird diese Verschiedenheit hauptsächlich bedingt durch den Grad der Vertheilung des angewendeten Bleis; je ungleichmäßiger zertheilt das Metall, je weniger gefärbt das Oxy-

dationsprodukt, und es scheint, dass ein mittel von Zertheilung der Bildung der roth-gelben Substanz am günstigsten sei. Hat sich eine merkliche Menge Bleioxydirt, so schlemmt man die roth-gelbe Materie mit noch vorhandenen metallischen Blei ab und behandelt dieselbe mit verdünnter von  $\text{NO}_4$  völlig freier Salpetersäure, wobei sich einige Kohlensäure entbindet unter Bildung von Bleisuperoxyd und Bildung von Bleinitrat. Aus erhellt, dass die gefärbte Materie Mennige und ein kohlensaures Bleioxyd enthält, und dass es Mennige und freies  $\text{PbO}_2$  sei, welche besagte Materie färbt, geht hervor, dass dieselbe für sich allein weder die roth-gelbe tinctur noch den Jodkaliumstärkekleister bläut, wie schon bemerkt, das freie  $\text{PbO}_2$  diese Reactionen verursacht. In einer frühern Mittheilung ist gezeigt, dass die Lösung der Mennige in Essigsäure eine oxydirende Flüssigkeit sei, z. B. Jodkaliumkleister sogleich schwarzblau färbt u. s. w., und ganz dasselbe auch die Lösung unserer roth-gelben Substanz in Essigsäure.

Aus den angeführten Thatsachen erhellt sich, dass der atmosphärische Sauerstoff unter dem Einflusse von Ammoniak schon bei gewöhnlicher Temperatur zu Mennige zu oxydiren vermag, zu gleicher Zeit auch ein Theil des Metalls erst in Oxydhydrat (durch die atmosphärische Kohlensäure) in Carbonat verwandelt wird, je nach Umständen in vorwaltend zurückerhaltender Menge. Es lässt sich daher erwarten, dass unter geeigneten Bedingungen sich nicht als Mennige bilde, und einige Male bin ich diesem sehr nahe gekommen, wie die vorliegenden Proben zeigen. Warum die Anwesenheit von Ammoniak die Bildung von Mennige veranlasst, weiss ich nicht zu sagen, können aber muss ich noch, dass in wässrigem Ammoniak wie lange es auch mit metallischem Blei und atmosphärischer Luft in Berührung gestanden haben mag, keine Spur von Nitrat oder Nitrit sich entdecken lässt.

## XLV.

Ueber den riechenden Flussspath von  
Weserdorf in Bayern.

Von

C. F. Schönbein.

Aus den Verhandlungen der naturf. Gesellschaft in Basel.)

Schon 1843 machte Schafhäütl auf einen bei Weserdorf im Granit brechenden dunkelblauen Flussspath aufmerksam, welcher die sonderbare Eigenschaft besitzt, durch Reiben einen ziemlich starken Geruch nach Chlor zu entwickeln, und schloss aus seiner mit diesem Mineral vorgenommenen Untersuchung, dass es Spuren von Kalksalz enthalte. Da das Vorkommen eines solchen Salzes unter den erwähnten Umständen merkwürdig genug wäre, konnte seiner Einzigkeit halber zweifelhaft erscheinen könnte, habe ich mich neulich durch die Güte der Herren von Sellen und Buchner in den Besitz einer kleinen Menge dieses Flussspathes gesetzt, veranlasst gefunden, mit demselben einige Versuche anzustellen, welche zu folgenden Resultaten geführt haben:

1) Die von Herrn Schafhäütl gemachten Angaben über den durch Reiben aus besagtem Flussspath entwickelten Geruch kann ich vollkommen bestätigen. Derselbe ist ganz gleich demjenigen, welcher sich aus dem an der Oberfläche liegenden Chlorkalk entwickelt. Das ungeriebene Mineral zeigt keinen Geruch, ein solcher tritt aber sofort sehr deutlich stark auf, wenn ein etwas grösseres Stück dieses Flussspathes in einer Agatschale zerrieben wird, so zwar ist der Geruch beim Beginn dieser Operation sehr reichlicher, als bald nachher. Je länger man das Mineral reibt, um so schwächer wird auch der Geruch, nach einiger Zeit kann hievon selbst die feinste Nase kaum mehr wahrnehmen, wie lebhaft man auch reiben mag.

2) Durch Indigolösung stark gebläutes Wasser mit der gehörigen Menge unseres Flussspathes zusammengebracht, erscheint beim Filtriren vollständig entfärbt.



3) Zerreibt man unter verhältnissmässig wenig ein Stück des fraglichen Flussspathes möglichst zeigt die abfiltrirte Flüssigkeit das Vermögen, limhaltiges Kleisterwasser merklich stark zu bläuen man unmittelbar über das in Zerreibung begriffene Mineral einen feuchten Streifen ozonoscopischen Papiers färbt sich derselbe blau; am bequemsten und raschest erhält man diese Wirkung, wenn in einer Achatschale ein erbsengrosses Stück Flusspath ein trockner besagten Reagenspapieres gelegt und das Mineral eines Pistilles zerdrückt wird. Unter diesen Umständen färbt sich das Papier da, wo es mit dem zerdrückten spath in Berührung kommt, bräunlich, und beim Erhitzen mit Wasser schwarz-blau.

4) Frische (etwas harzarme) Guajaktinktur mit dem Mineral erst zusammen gerieben und dann abfiltrirt, erweist sich merklich stark gebläut.

5) Beim Erhitzen des Flussspathes in einem Reagenzgläschen färbt sich ein in dasselbe gesteckter feuchter ozonoscopischer Papierstreifen blau, und lässt das Mineral nur kurze Zeit glühen, so hat es das Vermögen, irgend eine der vorhin erwähnten Wirkungen vorzubringen, verloren.

6) Destillirtes Wasser, nachdem es einige Zeit mit dem Flussspath zusammen gerieben und dann abfiltrirt worden, wird sowohl durch Silberoxyd als oxalsaures Ammoniak getrübt, welche Reactionen sehr schwach sind, selbst wenn verhältnissmässig viel Flusspath mit wenig Wasser behandelt worden.

Alle die angeführten Wirkungen des Weserdorfer Flussspathes bringt auch der unterchlorichtsaure Kalk hervor. Die Zerstörung der Indigolösung, Bläuung des Jodkaliumstärketer u. s. w. Es erklären sich daher nach meinen Versuchen alle die Reactionen und Eigenthümlichkeiten des besagten Flussspathes vollkommen genügend durch die Annahme, dass dieses Mineral kleine Mengen Kaliumchlorit enthalte. Dass dieses so leicht zersetzbar ist in dem Weserdorfer Flussspath so lange sich erhitzen konnte, muss nach meinem Dafürhalten dem Umstande

essen werden, dass es in dem krystallisirten Mi-  
so gut als hermetisch verschlossen liegt. Würde  
och auch künstlich bereiteter Chlorkalk in einer zu-  
molzenen Glasröhre sicherlich Jahrtausende und für  
unzersetzt erhalten, falls derselbe nicht den Ein-  
einer hohen Temperatur erführe. Durch das Zerreiben  
ussspathes wird das das Hypochlorit einschliessende  
so zu sagen geöffnet und dieses Salz der Einwir-  
der Reibungswärme und der kohlenensäurehaltigen  
phärischen Luft ausgesetzt, in Folge dessen aus ihm  
e so, wie aus gleich beumstädetem und künstlich  
etem Chlorkalk, Chlor entbunden wird. Unschwer  
t sich auch die Thatsache, dass beim Beginn des  
s der Chlorgeruch am stärksten aus dem Mineral  
ntwickelt und jener nach und nach aufhört sich zu  
, aus der äusserst geringen Menge des vorhandenen  
chlorits, welches unter den erwähnten Umständen bald  
zt sein muss.

o viel mir bekannt, steht das Vorkommen dieses  
im Weserdorfer Flussspath bis jetzt noch einzig da,  
s wäre daher zu wünschen, dass auch der Fluss-  
anderer Fundorte auf dasselbe von den Mineralogen  
ft würde, was durch die oben angegebenen Mittel  
geschehen kann.

ie Beantwortung der Frage, wie Kalkhypochlorit in  
Weserdorfer Flussspath gekommen und jenes Salz  
ursprünglich gebildet, will ich Andern überlassen, nur  
el wage ich zu behaupten, dass der besagte Fluss-  
seit seinem Bestande keinem hohen Hitzgrad aus-  
zt gewesen ist, weil er sonst kein unterchlorichsaures  
enthalten könnte. Und nehmen wir an, was zu thun  
aum umhin können, dass das Gemenge von Fluorcal-  
und Hypochlorit, wie es sich in unserem Flussspathe  
ellt, schon beim Krystallisationsacte des Minerals be-  
en habe, so folgt hieraus, dass dasselbe unter ge-  
lichen Wärmeverhältnissen, höchst wahrscheinlich also  
assem Wege gebildet worden sei.

## XLVI.

Ueber das Verhalten des Bittermandelöles  
zum Sauerstoffe.

Von

C. F. Schönbein.

(Aus den Verhandlungen der naturf. Gesellsch. in

Die Beantwortung der Frage, ob der gewöhnliche Sauerstoff als solcher mit irgend einer Materie vergesellschaftet werden könne, oder ob derselbe im ozonisirten Zustande sich befinden müsse, mit andern Stoffen verbindbar sei, ist für die theoretische Chemie von nicht geringer Wichtigkeit.

Schon seit Jahren suche ich darzuthun, dass die Oxydationen, welche der atmosphärische Sauerstoff überhaupt scheinbar als solcher (in so vielen Fällen bei gewöhnlicher Temperatur) bewerkstelligt, die Ozonisation dieses Elementes als eine *conditio sine qua non* derselben vorausgehe, und es ist von mir als Hauptgründe für diese Annahme das Verhalten des Phosphors zum gewöhnlichen Sauerstoff geltend gemacht worden, von welchem letztern ich gezeigt habe, dass alle Umstände, welche dessen Ozonisation verhindern, die langsame Verbrennung des Phosphors hemmen, und umgekehrt, dass Alles, was die Ozonisation von O<sub>3</sub> befördert, auch die Oxydation des Phosphors befördert. (Vergl. unter Anderm in Liebig's Annalen meiner Versuche) „Ueber die verschiedenen Zustände des Sauerstoffes“

Ich glaube ferner an einer Anzahl organisirter Körper, namentlich an den Camphenölen, nachgewiesen zu haben, dass sie ähnlich dem Phosphor sich verhalten, d. h. erst den gewöhnlichen Sauerstoff ozonisirt, und dann von diesem O<sub>3</sub> oxydirt werden.

Da aber die Zahl der Thatsachen sicher nicht hinreichend genug gehäuft werden kann, aus welchen eine

igen Vorstellungen so stark abweichende Folgerungen werden soll, es überdiess auch höchst wünschenswert ist, dass derartige Thatsachen so augenfällig und eindeutig als möglich seien, so geht schon längst Bemühen dahin, eine organische Materie aufzufinden, welcher die Richtigkeit meiner Annahme in überredendster und anschaulichster Weise sich darthun lässt. Und ich habe mich ganz geflissentlich nach einer Substanz umgesehen, weil auf dem organischen die scheinbar durch den atmosphärischen Sauerstoff schon bei gewöhnlicher Temperatur bewerkstelligten Operationen so recht eigentlich zu Hause sind, wie uns die Verwesung und die thierische Respiration dieartigsten Beispiele liefern.

Ich glaube nun die gesuchte Materie gefunden zu haben und erlaube mir, im Nachstehenden die Ergebnisse meiner Untersuchungen über das Verhalten der fraglichen Substanz zum gewöhnlichen Sauerstoff mitzutheilen.

Ich wähle dem Bittermandelöl, dessen chemische Natur uns durch G. Wöhler aufgeschlossen in einer der schönsten und interessantesten Arbeiten, mit welchen diese ausgezeichneten Chemiker die Wissenschaft bereichert haben, am ehesten bekannt, dass es schon bei gewöhnlicher Temperatur Sauerstoff aus der Luft aufnimmt und dadurch zu Benzoesäurehydrat oxydirt wird.

Ich nehme nun die Annahme Grund, dass O erst in  $\overset{\circ}{O}$  überzugehen muss, damit es zu oxydiren vermag, so wird die Umwandlung des Bittermandelöles in Benzoesäure nicht durch gewöhnlichen — sondern durch ozonisirten Sauerstoff bewerkstelligt, d. h. geht auch in diesem Falle die Ozonisation von O der Oxydation des Benzoylchlorides voraus.

Wenn dem wirklich so ist, werden, denke ich, die nachfolgenden Angaben zur vollen Genüge zeigen, und um den Beweis zu führen, wird mir obliegen darzuthun, dass der Sauerstoff im Augenblicke, wo er das Bittermandelöl zu Benzoesäurehydrat oxydirt, das Vermögen besitzt auch diejenigen Oxydationswirkungen hervorzubringen,

welche nur der ozonisirte — nicht aber der gewöhnliche Sauerstoff zu bewerkstelligen vermag.

Zu den am meisten charakteristischen Merkmalen gehört nun, wie wohl bekannt, seine Fähigkeit, in der Kälte Jod aus dem Jodkalium abzuscheiden (den jodkaliumhaltigen Stärkekleister zu bläuen), die Guajakinctur blau zu färben, das in Schwefelsäure Indigoblau zu Isatin zu oxydiren und mit den oxydulsalzen Mangansuperoxyd zu erzeugen.

Schüttelt man dünnen mit Jodkalium versetzten Stärkekleister, sei es im Lichte, sei es im Dunkeln, so lange mit gewöhnlichem Sauerstoffe zusammen, wird er sich nicht im mindesten bläuen. Wird der Stärkekleister kleine Mengen Bittermandelöl zugesetzt, so erfolgt ein völligem Ausschlusse von O, so bläut sich bei Anwesenheit dieser Weise dieses Gemenge ebenfalls nicht, und eben so tritt Bläuung auch bei Anwesenheit von O ein, wenn die Substanzen mit einander in Berührung gesetzten Substanzen in der Dunkelheit gehalten werden. Ganz anders abläuft die Sache unter Mitwirkung des Lichtes.

Schüttelt man dünnen jodkaliumhaltigen Stärkekleister mit etwas Bittermandelöl und atmosphärischer Luft zusammen, so wird er sich schon im zerstreuten Lichte bläuen, und zwar um so rascher, je lebhafter das Licht und je stärker die Beleuchtung. Die besagte Bläuung im unmittelbaren Sonnenlichte vorgenommen, erfolgt in wenigen Sekunden die tiefste Bläuung der Substanz herbei.

Etwas dicker auf Papier ausgestrichener Stärkekleister mit einigen Tropfen Bittermandelöl zugesetzt, färbt sich in völliger Dunkelheit nicht, während im unmittelbaren Sonnenlichte sich ziemlich rasch eine Bläuung herbeiführt.

Ein feuchter Streifen ozonoscopischen Papiers, mit atmosphärischer Luft oder reinem Sauerstoffe gefüllten Flasche aufgehangen, deren Boden mit Bittermandelöl bedeckt ist, erscheint noch nach Wochen in der Dunkelheit, falls man das Gefäß in vollkommener Dunkelheit hält.

während das Papier sich bläut, langsamer im zer-  
— rascher im unmittelbaren Sonnenlichte.

Der raschern oder langsamern Bläuung des Jod-  
kleisters geht aber auch die Schnelligkeit oder  
Langsamkeit der Bildung von Benzoesäure Hand in Hand;  
Unter gleichen Umständen findet nämlich die Oxy-  
dation des Bittermandelöles im unmittelbaren Sonnenlichte  
wesentlich rascher als im zerstreuten statt, und in der Dunkel-  
heit erfolgt sie nur mit äusserster Langsamkeit.

Unter zwei gleichen Portionen Bittermandelöles, unter  
den gleichen Umstände gebracht, die eine aber in  
der Dunkel gehalten, die Andere der Einwirkung des  
unmittelbaren Sonnenlichtes ausgesetzt, war die letztere  
nach 24 Stunden zu Benzoesäurehydrat oxydirt, während  
von der ersteren noch keine Spur nachgewiesen werden

Die erwähnte Bläuung des Jodkaliumkleisters rührt  
wesentlich von Jod her, welches aus dem Jodsalt  
abgeschieden wird, und da dies der gewöhnliche Sauer-  
stoff zu thun vermag, wohl aber der ozonisirte, so  
kann man betrachten, dass bei unserem Versuche nur O<sub>2</sub> in  
Wirksamkeit kommt, letzteres unter dem doppelten Ein-  
fluss des Lichtes und Bittermandelöles in O<sub>3</sub> übergeführt  
wird, welches O<sub>3</sub> zwischen Benzoylwasserstoff und Jod-  
kalium theilend, jenes zu Benzoesäure oxydirt und  
das Jodkaliumsalz Jod abscheidet.

Ich glaube daher schon aus den angeführten That-  
sachen zum Schlusse berechtigt zu sein, dass der Oxy-  
dation des Bittermandelöles die Ozonisation des gewöhn-  
lichen Sauerstoffes voran gehe, gerade so, wie dies auch  
bei der langsamen Verbrennung des Phosphors in atmos-  
phärischer Luft oder bei der unter gleichen Umständen  
erfolgenden Oxydation des Terpentinöles der Fall ist. Es  
bleibt aber weiter unten noch andere Thatsachen ange-  
führt, welche über die Richtigkeit meiner Folge-  
rungen den geringsten Zweifel übrig lassen und als  
beweisend *in vivo ad oculos* gelten können.

Frische Guajaktinctur färbt sich nicht, wie sie auch im Dunkeln mit reinem Sauerstoffgas oder phärischer Luft schütteln mag, eine an Harz auflösung bläut sich zwar unter diesen Umständen mittelbaren Sonnenlichte, jedoch nur äusserst wenig; fügt man aber derselben nur kleine Mengen Bittermandelöl zu, so färbt sie sich bei lebhaftem Schütteln im zerstreuten Lichte bald blau und sehr rasch unter der Sonne, woraus erhellt, dass unter gleichen Umständen die Guajaktinctur dem Jodkaliumkleister ganz ähnlich verhält.

Bekanntlich besitzt auch das Terpentinöl die Eigenschaft, unter Lichteinfluss den gewöhnlichen Sauerstoff zu ozonisiren, aber auch zu gleicher Zeit das Terpentinöl dieses  $\overset{\circ}{O}$  bis zu einer beträchtlichen Menge in sich aufzulösen zu lassen und mit ihm als solchem bei gewöhnlicher Temperatur längere Zeit vergesellschaftet zu stehen, woher es eben kommt, dass das ozonisirte Terpentinöl ein so kräftig oxydirendes Agens sich verhält, d. h. dass es die vorhandene  $\overset{\circ}{O}$  leicht auf andere oxydirbare Stoffe übertragen lässt.

Es übertrifft jedoch das ozonisirende Verhalten der Bittermandelöles bei Weitem dasjenige des Terpentinöles, wie schon daraus sich vermuthen lässt, dass unter denselben gleichen Umständen der Benzoylwasserstoff sich rascher zu Benzoësäurehydrat, als das Terpentinöl zu Harz oxydirt: denn wie man sogleich sehen wird, verläuft sich im Bittermandelöl Ozonisation und Oxydation gleichzeitig gleichsam auf dem Fusse nach.

Trotz dieses Umstandes lässt sich aber zeigen, dass beide Vorgänge nicht gleichzeitig stattfinden, sondern die Oxydation des Oeles noch durch einen beträchtlichen Zeitraum von der vorausgehenden Ozonisation des Oeles getrennt ist.

Wendet man ein Bittermandelöl an, welches mit dem Abschluss von Sauerstoffgas die Guajaktinctur zugesetzt lässt, und schüttelt man ein solches Oel selbst im zerstreuten Lichte nur zwanzig bis dreissig Sekunden

atmosphärischer Luft lebhaft zusammen, so wird es lebhaft erlangt haben, für sich allein die Guajak- auch den dünnen Jodkaliumkleister zu bläuen. man aber das so beschaffene Oel unter völligen Einflüsse von atmosphärischer Luft sich selbst, so schon nach kurzer Zeit (einer Stunde) sein Bläuen eingebüsst haben, um es natürlich bei erfrischen mit beleuchtetem Sauerstoff sofort wieder zu erlangen.

Thatsachen zeigen, dass unter dem Einflüsse des Bittermandelöl sich rasch ozonisirt und  $\text{O}$  enthält, d. h. im activen oder übertragbaren Zustande enthalten vermag; es erhellt aber auch aus dem Umstande, dass dieser ozonisirte Sauerstoff nicht lange als solcher dem Benzoylwasserstoff vergesellschaftet bleibt, sondern nach meinen Beobachtungen selbst bei Erhitzen unter Null ziemlich rasch zur Bildung von Benzoylhydrat verwendet wird.

In meinen letzten der Akademie in München vorgelegten Arbeiten habe ich der Thatsache erwähnt, dass das noch so stark mit  $\text{O}$  beladene Terpentinöl nicht die Guajaktinctur nicht zu bläuen vermöge, wenn es unter dem Einflüsse der Blutkörperchen thut. Aus meinen Erfahrungen kann auch das Bittermandelöl nicht den ozonisirten Sauerstoff enthalten, der nur die Wirkung von Blutkörperchen auf das gelöste Oel zu werfen lässt. Zeigt das im Lichte mit atmosphärischer Luft geschüttelte Oel das Vermögen, für sich die Guajaktinctur zu bläuen, so warte man ab, bis die Reaction entweder nur noch äusserst schwach wird, oder nicht mehr verursacht; fügt man nun zu einem solchen Oeles mit Guajaklösung einige Tropfen Blutkörperchen, so wird die Flüssigkeit augenblicklich zu bläuen. Bei noch längerem Zuwarten fällt diese Reaction schwächer aus, und nach einiger Zeit vermag das Oel völlig ausgeschlossene Oel auch unter Beihülfe von Blutkörperchen die Guajaktinctur nicht mehr zu bläuen. Das beweist, dass es nun keinen übertragbaren



Sauerstoff mehr enthält. Nach diesen Angaben ist es kaum noch ausdrücklich zu bemerken, dass das Bittermandelöl, welches für sich allein schon die Guajakfärbung unter Mitwirkung der Blutkörperchen eine noch tieferen raschere Bläuung der Harzlösung verursacht.

Durch Indigotinctur gebläutes Wasser mit atmosphärischer Luft geschüttelt, entfärbt sich unter unmittelbarem Sonnenlichte nur äusserst langsam. In der ungefärbten Flüssigkeit einiges Bittermandelöl beigemengt, so findet unter diesen Umständen eine ziemliche Zerstörung des gelösten Indigoblaues statt, weleche Stanz gerade so wie durch ozonisirten Sauerstoff oxydirt wird.

Eine Unze Wasser, durch Indigotinctur beigemengt, zur Undurchsichtigkeit gebläut und mit einigem Bittermandelöl vermischt, war bei ununterbrochenem Schütteln in einer nicht sonderlich kräftigen Sonnenstrahlung nach sieben Minuten vollständig entbläut. Feuchte Indigotinctur gefärbte Papierstreifen in einer luftdichten Flasche aufgehangen, deren Boden mit Bittermandelöl bedeckt ist, bleiben in der Dunkelheit unverändert. Sie entfärben sich aber, wenn beleuchtet, vollständig aus, und zwar so rascher, je grösser die Intensität des einwirkenden Lichtes.

Aus den eben mitgetheilten Thatsachen erhellt, dass der unter dem Einflusse des Bittermandelöles in der Dunkelheit stehende gewöhnliche Sauerstoff gerade so wie das gelöste Indigoblau wirkt, wie dies der ozonisirte Sauerstoff thut.

Ich habe zu seiner Zeit gezeigt, dass ein schwaches Reagens auf den freien ozonisirten Sauerstoff die Bildung von oxydulsalzen und namentlich das Sulfat seien, welches auf Basis  $\overset{\circ}{\text{O}}$  Mangansuperoxyd erzeugt, was bekanntlich der gewöhnliche Sauerstoff durchaus nicht zu thun vermag. Daher kommt es, dass aus einer wässrigen Lösung des letztgenannten Salzes beim Schütteln mit ozonisirtem Sauerstoff sich bräunliche Flimmerchen von Manganoxydhydrat ausscheiden, oder mit der gleichen Lösung

geschriebene Buchstaben sichtbar werden, wenn dasselbe in ozonisirter Luft aufhängt.

Man schüttelt man gelöstes Mangansulfat mit einigem Bittermandelöl und atmosphärischer Luft lebhaft zusammen, und sieht sich nach einiger Zeit die Flüssigkeit schon im hellen Licht, welche Färbung von gebildetem Manganoxydhydrat herrührt. Hängt man ein mit Manganoxydösung beschriebenes Papierstück in einer durch zerstreutes Licht beleuchteten und lufthaltigen Flasche auf, deren Boden mit Bittermandelöl bedeckt ist, so kommt allmählich (im Laufe einiger Tage) eine bräunliche Schrift zum Vorschein, ganz gleich derjenigen, welche auf dem Papier die ozonisirte Luft sichtbar machen würde. Unter dem unmittelbaren Sonnenlichte erscheint unter den eben genannten Umständen die Manganschrift schon im Laufe weniger Stunden.

Wie aus den vorstehenden Angaben hervorgeht, werden unter dem Berührungseinflusse des Bittermandelöls die gewöhnliche Sauerstoffgase ganz und gar die Eigenschaften, welche als durchaus charakteristisch für ozonisirten Sauerstoff zukommen, wesshalb ich nicht anstehe, aus dieser Gleichheit des chemischen Verhaltens beider Sauerstoffarten auf die Gleichheit ihrer wirklichen Zustände zu schliessen, d. h. anzunehmen, dass wie durch den Phosphor, so auch durch das Bittermandelöl, in  $\overset{\circ}{\text{O}}$  übergeführt werde.

Da nach obigen Angaben gemäss in dem mit  $\overset{\circ}{\text{O}}$  behandelten Bittermandelöl noch  $\overset{\circ}{\text{O}}$  als solches sich nachweisbar lässt, dieses aber schnell verschwindet, indem es durch wirklichen Oxydation des Benzoylwasserstoffes verconsumirt wird, so können wir wohl auch kaum umhin, anzunehmen, dass aller in das Oel tretende gewöhnliche Sauerstoff erst in  $\overset{\circ}{\text{O}}$  übergeführt werde, und dies allein es ist, welches nachher das Bittermandelöl zu Benzoësäure oxydirt.

Wenn aber der bei gewöhnlicher Temperatur erfolgende Oxydation des Phosphors, der Camphenöle, des Aethers und des Benzoylwasserstoffes eine solche Zustandsveränderung bewirkt.

derung (Allotropie) des gewöhnlichen Sauerstoffungsgemäss vorangeht, ist es nicht als eine allseitig gränzende Wahrscheinlichkeit zu betrachten. Allen übrigen, scheinbar durch gewöhnlichen unmittelbar bewerkstelligten Oxydationen eine solche tropische Modification dieses Elementes vorausgehende selbe eine Grundbedingung für die chemische Verwertbarkeit des gewöhnlichen Sauerstoffes sei?

Ich stehe nicht an, diese Frage im bejahenden zu beantworten, und zweifle auch keinen Augenblick, dass früher oder später diese Annahme als ein allgemeiner Erfahrungssatz gelten wird.

Der Umstand, dass es manche Oxydationsfälle bei welchen die ihnen vorangehende Ozonisation des gewöhnlichen Sauerstoffes nicht in der Art sich nachlässt, wie dies bei der langsamen Oxydation des Benzoylwasserstoffes, Terpentinöles u. s. w. so geschehen kann, beweist, wie mir scheint, ganz deutlich, dass in jenen Fällen die Allotropie vorangeht, und letzterer als solcher die Oxydation bewerkstelligt.

Die Unmöglichkeit, das Vorhandensein von Ozon zu beweisen, kann seinen Grund einfach in der grosse Schwierigkeit haben, mit welcher Ozonisation und Oxydation auf einander folgen, so dass es den Anschein hat, als ob die beiden Vorgänge gleichzeitig stattfänden.

In dieser Beziehung ist das verschiedene Verhalten des Terpentinöles und des Benzoylwasserstoffes sehr belehrend. Ersteres vermag, wie wohl bekannt, mit  $\overset{\circ}{\text{O}}$  überzuführen und mit diesem  $\overset{\circ}{\text{O}}$  als solchem für eine lange Zeit (Monate lang) in der Kälte verbunden zu bleiben. Unter diesen Umständen der ozonisirte Sauerstoff wirkt langsam auf das mit ihm vergesellschaftete Oel oxydierend ein. Deshalb lässt sich auch das Terpentinöl bei niedrigen Temperaturen verhältnissmässig stark mit  $\overset{\circ}{\text{O}}$  beladen und kann ihm dieses  $\overset{\circ}{\text{O}}$  durch geeignete Methoden entzogen werden.

Das Bittermandelöl lässt sich nach obigen Angaben rascher noch viel leichter und rascher als das Terpentinöl mittelst gewöhnlichen Sauerstoffes ozonisiren, und es lässt sich in ihm vorhandene  $\overset{\circ}{O}$  durch Jodkaliumkleister nachgewiesen werden; allein dieser ozonisirte Sauerstoff wird so rasch zur Oxydation des Wasserstoffes verbraucht, dass man selbst bei niedrigen Temperaturen nicht lange warten darf, um ihn noch als  $\overset{\circ}{O}$  im Oel anzutreffen.

Würde im Bittermandelöl die Oxydation der Ozonisirung noch viel rascher folgen, d. h. fielen beide Vorgänge weit nach noch viel näher zusammen, als dies in der Natur geschieht, so sieht man leicht ein, dass es unmöglich sein müsste, als ob der gewöhnliche Sauerstoff als solcher das Bittermandelöl zu Benzoesäureoxydirt und dieser chemischen Action die Ozonisirung eines Elementes nicht vorausginge.

Das Stibäthyl und ähnliche Verbindungen der Alkohole mit metallischen Elementen, welche Verbindungen gewöhnlich selbst bei niedrigen Temperaturen scheinbar mit gewöhnlichen Sauerstoff so rasch oxydirt werden, sind ein schlagendes Beispiel dieser Art; denn in ihnen lässt sich kein  $\overset{\circ}{O}$  als solches anhäufen, weil die Ozonisirung  $O$  und die Oxydation des Stibäthyls u. s. w. so rasch auf einander folgen, dass beide Vorgänge gleichzeitig stattfinden scheinen.

Durch die Anwendung eines kleinen Kunstgriffes ist es noch leicht zu zeigen, dass auch in diesem Falle die Ozonisirung des gewöhnlichen Sauerstoffes der Oxydation des Stibäthyls u. s. w. vorangeht. Zu diesem Behufe lässt man man bloß in verdünnte Indigotinctur einige Tropfen Stibäthyl-Verbindung einzuführen und das Gemenge mit gewöhnlichem Sauerstoff oder atmosphärischer Luft zu versetzen, unter welchen Umständen das Indigoblau gerade zerstört wird, als ob dasselbe mit Phosphor oder Bittermandelöl und  $O$  oder auch mit bloßem  $\overset{\circ}{O}$  in Berührung gesetzt worden wäre. Der durch das Stibäthyl ozonisirte Sauerstoff theilt sich unter den erwähnten Umständen

zwischen diesem Radical und dem Indigoblau, letzteres Isatin oxydirend.

Bei diesem Anlasse bringe ich noch die von mir vor Jahren ermittelten Thatsachen in Erinnerung zu der im Eingange dieser Mittheilung aufgestellten in nächster Beziehung stehen, und denen gewöhnlich eine Reihe organischer Substanzen, die schon bei gewöhnlicher Temperatur in der atmosphärischen Luft sich oxydiren können, die ihnen beigemengte Indigotinctur zerstören, wie z. B. die Weinsäure, das Leinöl, die Essenz gewöhnlicher Wein, Bier u. s. w. Es wirken daher alle diese Materien, wenn auch dem Grade nach schwächer, der Art nach wie der in der atmosphärischen Luft sich bei gewöhnlicher Temperatur oxydierende Indigo, der Benzoylwasserstoff, das Terpentinöl, das Essenzöl u. s. w., und natürlich führen auch diese Thatsachen zum gleichen Schlusse, welchen wir aus den oben beschriebenen Erscheinungen gezogen haben, zu dem Schlusse, nämlich dass die Ozonisation des gewöhnlichen Sauerstoffes jeder scheinbar durch ihn bewerkstelligten Oxydation auszugehe.

Zum Schlusse sei mir gestattet, an die vorangehende Mittheilung noch einige Bemerkungen zu knüpfen, welchen ich glaube, dass sie sich uns gleichwohl selbst aufdringen, wenn wir die weiter oben beschriebenen, wie überhaupt in der neuesten Zeit ermittelten auf die verschiedenen Zustände des Sauerstoffes sich beziehenden Thatsachen einer unbefangenen Betrachtung unterwerfen.

Der ungeheuern Massenhaftigkeit und allseitigen Verbreitung des freien Sauerstoffes halber würde das Bestehen so vieler oxydirbarer Materien in der atmosphärischen Luft eine Unmöglichkeit sein, wäre die Materielementare Körper in dem normalen Zustande sich nicht in Form von Verbindungen kommens der chemischen Verbindung leicht oxydiren könnten, müssten die meisten Stoffe einfacher und zusammengesetzter Art in diesem Sauerstoffmeer sich oxydiren, könnte von dem Bestande einer organischen Welt

ne ist, der Oxydirbarkeit ihres Materiales wegen, keine Rede sein.

Die jetzige Ordnung der irdischen Dinge er- werden, so durfte der in reichlichster Fülle gegenwärtige Grundstoff der Erde nicht in einem thätigen Zustande vorkommen, musste derselbe gewöhnlichen Umständen gegen die übrigen Ele- d deren Verbindungen gleichgültig sein.

Über der heutige Haushalt der Natur es durchaus der erfordert, dass der atmosphärische Sauerstoff mannichfaltigste Wechselwirkung mit einer grossen Materien trete, so musste die chemische Thätig- des Urstoffes an bestimmte Bedingungen geknüpft und auf das Feinste berechnet sein, wo die allver- Substanz zu oxydiren, wo sie wirkungslos zu abe.

Einschränkung der chemischen Wirksamkeit des es in möglichst feste Grenzen ist für die orga- tur im Allgemeinen und für die Thierwelt ins- von unerlässlichster Nothwendigkeit; denn ge- eile des thierischen Körpers müssen zum Behufe standes ohne Unterlass in Oxydation begriffen und es darf dieselbe eben so wenig über gewisse hinaus gehen, als diese nicht erreichen. Würde gend eine Ursache auf einmal die ganze Masse sphärischen Sauerstoffes in den ozonisirten Zu- setzt, so müsste schnelle Vernichtung alles or- und namentlich des thierischen Lebens die un- ste und unausbleibliche Folge dieser Veränderung ann bei der oxydirbaren Natur des sämtlichen en Materiales träte unter solchen Umständen oxydation ein und somit auch da, wo sie ohne ng des Organismus entweder gar nicht stattfinden isse Grenzen nicht überschreiten darf. Stirbt doch nchen schon an den Folgen eines Complexes hef- zündungen, nachdem das Thier nur eine Stunde sphärische Luft eingathmet hat, welche höchstens es Gewichtes an thätigem Sauerstoff enthält. Forschungen haben es in hohem Grade wahr-

scheinlich gemacht, dass in dem Blute der Thiere Pflanzen vorhanden seien mit dem Vermögen begabte eingeathmeten unthätigen Sauerstoff der Atmosphäre ähnlicher Weise zu verändern, wie der Phosphor und manche organischen Materien, z. B. das Bittermandelöl dies thun, d. h. welche den Sauerstoff da thätig machen wo er zur Förderung der Lebenszwecke Oxydationen hervorbringen soll.

Nur unter solchen Umständen scheint es möglich zu sein, dass ein aus oxydirbaren Materien zusammengesetzter Organismus in dem sauerstoffhaltigen Luftmeere ohne von diesem vernichtet zu werden, und kann man sehen, dass im lebenden Thiere Oxydationsvorgänge folgen und dennoch auf bestimmte Oertlichkeiten beschränkt bleiben.

Freilich ohne das Vorhandensein von Sauerstoff, welche vermögen O in  $\text{O}$  überzuführen, würde ein Thier mitten in einem Ocean des reinsten aber unthätigen Sauerstoffes eben so rasch ersticken, als dies in einem geschlossenen Raume geschähe.

Wenn es für den Forscher irgend eines Gebiets der Natur nicht dem geringsten Zweifel unterliegt, dass ihre Theile in der innigsten Zweckbeziehung zu einander stehen, dass Absichtlichkeit und weisse Berechnung jeder ihrer Einrichtungen hervorleuchte, und wenn es falls gewiss ist, dass die eigentliche Wissenschaft in der Kenntniss der Zweckbeziehungen der verschiedenen Theile der Natur zu einander bestehe, so dürfte wohl Jemand in Abrede stellen, dass auch den Erscheinungen des terrestrischen Chemismus teleologische Verbindungen zu Grunde liegen und deren Aufdeckung von der Wichtigkeit sei. Dass eines der wichtigsten dieser Verhältnisse eben in der Doppelnatur des Sauerstoffes das Augenfälligste zu Tage trete, d. h. in der unthätigen Zustände dieses Elementes, in einem chemisch thätigen unthätigen Zustande zu existiren ist eine Ansicht, zu der ich mich offen bekenne.

## XLVII.

### Chemische Notizen.

Von

Dr. Julius Löwe.

aus d. Jahresber. d. physikal. Vereins zu Frankfurt a. M.  
1856—57.

#### Das Verhalten des basisch-salpetersauren Wismuth- oxydes zu einer wässrigen Lösung von salpetersaurem Ammoniak.

Entweder lässt sich das trockene basisch-salpeter-  
wismuthoxyd (*Bismuthum nitricum praecipitatum*) mit  
kaltem Wasser nicht auswaschen, ohne eine be-  
trübende Zersetzung zu erleiden. Das Präparat verwan-  
delt sich dabei in ein basischeres Salz. Das ablau-  
schwasser besitzt deutlich saure Reaction  
und setzt sich unter Auscheidung eines weissen sauren  
Niederschlags ab. Setzt man jedoch dem kalten Wasser, welches  
das basisch-salpetersaure Wismuthoxyd in Be-  
reitung enthält, etwas salpetersaures Ammoniak hinzu und  
verändert dem Verhältniss von 1 Theil des Salzes auf  
10 Theile Wasser, so kann man schon grosse Mengen  
des Niederschlags in Anwendung bringen, ohne dass eine  
Veränderung in der Zusammensetzung des Wismuthsalzes  
eintrifft; hat man das Salz mit reinem Wasser behan-  
delt, so erhält man, wie bekannt, ein trübes Filtrat, aus  
welchem man aus letzterem durch einen kleinen Zusatz  
von salpetersaurem Ammoniak das Wismuth so  
leicht entfernen kann, dass man in der von dem weissen  
Niederschlag abgossenen Flüssigkeit durch Schwefelammo-  
nium keine Spur von Wismuthoxyd nachzuweisen im-  
stande ist.

2 Grm. *Bism. nitric. praecipitat.*, nach Vorschrift der  
Pharmacopoe bereitet, gaben nach dem Glühen  
unter einem Siegel einen Rückstand, bestehend aus 2,9744 Grm.  
Wismuthoxyd, somit enthielt dasselbe in 100 Theilen



80,059 Wismuthoxyd. Es wurden nun 3,0094 Grm. des trockenen ungeglühten Salzes auf einem Filter mit einem 1000 C. C. wässriger salpetersaurer Ammoniaklösung oben angegebener Concentration ausgewaschen. Das Filtrat blieb klar und ohne Reaction auf Lackmuschel. Gelbes Schwefelammonium gab darin weder eine Trübung von ausgeschiedenem Schwefel noch die geringste Schwärzung und Ausscheidung von Schwefel. Das nach dem Auswaschen auf dem Filter zurückgebliebene Salz wurde nur zwischen Fliesspapier auf einer Presse ohne Anwendung von Wärme getrocknet. Das Salz, durch das Auswaschen weder von seiner ursprünglichen schönen weissen Farbe noch von seiner lockeren Beschaffenheit das Geringste eingebüsst. Nach dem Trocknen gab es einen Rückstand von 2,4084 Grm. Wismuthoxyd, somit enthielt es in 100 Theilen = 80,028 Grm. Wismuthoxyd.

Als ich versuchte das trockene basisch-salpetersaure Wismuthoxyd mit einer warmen wässrigen Lösung von salpetersaurem Ammoniak von angeführter Concentration selbst noch concentrirter (1 Th.  $\text{NH}_4\text{O}, \text{NO}_3$  gelöst in 100 Wasser) auszuwaschen, konnte dieses nicht geschehen, ohne dass nicht im Filtrate, obschon dieses mit Schwefelammonium sich geringe Mengen Wismuthoxyd hätten nachweisen lassen; wodurch die theilweise Löslichkeit und Zersetzung des Salzes in warmem Wasser, selbst bei Gegenwart geringerer grösserer Mengen von salpetersaurem Ammoniak bewirkt wurde. Salpetersaures Ammoniak ferner bei Gegenwart von etwas freier Salpetersäure verhindert theilweise Löslichkeit des basischen Salzes nicht, denn bei der in Anwendung gekommenen Menge der Säure trat sich im Filtrate durch Ammoniak und Schwefelammonium oder Schwefelwasserstoffgas bald geringere bald grössere Ausscheidungen von braunschwarzem Schwefelwismuthoxyd zu, zeugen, und so wie die Anwesenheit von freier Salpetersäure wirken in gleicher Weise einzelne der anderen schwächeren Säuren. — Zersetzt man krystallisiertes salpetersaures Wismuthoxyd von der Z

$\text{BiO}_3\text{3NO}_3 + 9\text{HO}$  in einer Porcellanschale mit der Pharmacopoe vorgeschriebenen Menge warmen dampft die über dem ausgeschiedenen basischen hende saure Flüssigkeit bei Gegenwart der ent- weissen Fällung im Wasserbade zur Trockne nt darauf den Rückstand mit etwas grösserer on Wasser auf, dampft darauf wieder bei derselben ur ab und wiederholt dieses 2 — 3 mal, bis der erbade trockne weisse Rückstand nicht die ge- menge von freier Salpetersäure durch den Geruch enen giebt, so erhält man eine Salzmasse von isser Farbe, lockerer Beschaffenheit und deutlich ischer Textur, ganz dem durch heisses Wasser basischen salpetersauren Wismuthoxyde ähnlich. ssere Menge eines theils durch Auflösung von etallischen Wismuthoxyd, theils von reinem ba- salze in Salpetersäure bereiteten Salzes wurde rem Fällern mit Wasser, Abdampfen bis zur Ent- aller angewandten Säuren u. s. w. nach dem völ- alten mit wässriger Lösung von salpetersaurem k etwa  $\frac{1}{2}$  Stunde in Berührung gelassen, noch e damit abgewaschen, auf einem Filter gesam- zwischen Fliesspapier unter der Presse getrock- 6 Grm. gaben beim Glühen 2,6472 Grm. = 80,471 uthoxyd. Der gefundene Procentgehalt von Wis- l entspricht sehr nahe der von Jansen ange- n Formel des Salzes mit 3 Aeq. Krystallwasser  $(\text{BiO}_3\text{3NO}_3 + 6\text{HO}) + (\text{BiO}_3\text{3NO}_3)$ , welches in 100 Wismuthoxyd enthält = 80,430. Es ist nicht ge- wendig zur Bildung dieses Salzes, dass man im zur Fällung die Menge des heissen Wassers an- welches die Pharmacopoe vorschreibt, es kann ch mit geringerer Menge geschehen. Immerhin och beachtet werden, dass man den Zusatz des so oft erneuern und wieder verdampfen muss, bis ale Salz vollständig zersetzt und alle freie Salpe- abgedampft ist. Es ist nicht schwer zu erkennen, ufgiessen von Wasser zu erneuern ist, denn die ehweisse Farbe, welche der Rückstand in Berüh-

zung mit neuen Quantitäten von Wasser annimmt als Zeichen der noch nicht völligen Zersetzung, wonach also ein erneuter Zusatz von Wasser erforderlich ist. Diese Methode zur Darstellung des *Bismuthus praecipitatum*, welches nach meinen Versuchen ein haftes Präparat liefert, bietet den Vortheil, dass ganze Menge des durch Salpetersäure gelösten in Form von basischem Salze gewinnt, während jetzt das saure Salz der Lösung verloren gab.

## II. Ueber die quantitative Bestimmung des Wismuthoxyds

Das vorher beschriebene Verhalten einer sauren Wismuthoxydlösung macht es möglich, nach der Methode das Wismuthoxyd quantitativ zu bestimmen.

Man dampft die salpetersaure Wismuth-Lösung in einer Porcellanschale im Wasserbade so weit ab, bis ein neutrale Salz von Syrupconsistenz zurückbleibt, wird darauf mit destillirtem warmen Wasser übergossen und die dadurch entstehende feste milchweisse Masse mittelst eines Glasstabes von den Wänden der Schale durch vorsichtiges Reiben abgelöst. Man dampft die neuem Zugießen von Wasser abermals im Wasserbade ab, und wiederholt das Ausfällen und Abdampfen 3—4 Mal. Die so bleibende weisse trockne krystalline Salzmasse lässt man noch so lange auf dem heißen Wasserbade stehen, bis durch den Geruch sich keine freie Salpetersäure mehr wahrnehmen lässt. Man lässt man den Inhalt der Schale völlig erkalten und giesst ihn dann mit einer kalten Lösung von saurem Ammoniak (1 Th. Salz gelöst in 500 Th. Wasser) lässt ihn damit kurze Zeit in Berührung, filtrirt und wäscht mit Lösung von salpetersaurem Ammoniak. Folgende Resultate wurden nach dieser Methode erhalten:

Genommen $\text{BiO}_2$ .	Gefunden.	Proc.
0,7398	0,7396	99,973
0,5258	0,5254	99,922
1,1330	1,1327	99,973
2,1200	2,1198	99,990

Die Filtrate gaben mit Schwefelammonium und Schwefelwasserstoffwasser keine Spur Wismuthoxyd zu erkennen. Hat man das Wismuth in Form von Schwefelwismuth, so oxydirt man es mit freiem Schwefel vorliegen, so oxydirt man es mit starker Salpetersäure in einer Porcellanschale erwärmt so lange im Wasserbade, bis der Schwefel mit reiner hellgelber Farbe abgeschieden hat. Man entfernt bei zu grosser Menge überschüssiger freier Salpetersäure einen Theil derselben durch Erhitzen im Wasserbade ab, verdünnt den Rückstand mit Wasser, fällt mit salpetersaurem Baryt die Schwefelsäure aus und filtrirt die Lösung von dem Rückstand, bestehend aus Schwefel und salpetersaurem Baryt, ab, während man das Filter noch mit Wasser und verdünnter Salpetersäure aussüsst. Das Bleioxyd fängt man in einer untergestellten Porcellanschale ab und dampft in dieser die salpetersaure Lösung des Wismuthoxydes im Wasserbade, wie bereits angegeben, zur Gewinnung des basischen Salzes ab. Das auf einem Filter gesammelte basisch salpetersaure Salz wird mit der gleichen Lösung von salpetersaurem Ammoniak auszuwaschen.

#### Ueber die quantitative Trennung des Wismuthoxydes vom Bleioxyde.

Die salpetersaure Lösung beider Oxyde wird in einer Porcellanschale im Wasserbade verdampft, der trockne Rückstand durch destillirtes Wasser aufgenommen, dieses abgedampft u. s. w., wie unter No. II. angegeben. Die freie Salpetersäure ausgetrieben und der Rückstand von Wismuth vollständig in basisches Salz übergeführt, so lässt man die Schale mit Inhalt erkalten, übersättigt sie darauf mit kalter wässriger salpetersaurer Ammoniumlösung von bekannter Zusammensetzung und lässt sie einige Zeit mit dem festen Rückstande in Berührung damit das lösliche salpetersaure Bleioxyd vollständig aufgenommen werden kann. Man filtrirt die Lösung des salpetersauren Bleioxydes ab, und wäscht das Filter mit sich gebliebene basisch salpetersaure Wismuthoxyd mit Lösung von salpetersaurem Ammoniak aus. Das Blei-

oxyd kann aus der Lösung als schwefelsaures gefällt werden.

Man darf hier die Lösung des salpetersauren niaks nicht concentrirter nehmen, als 1 Theil Theile Wasser, und das Aussüssen des salpetersauren Wismuthoxydes nicht zu lange fortsetzen, indem bei Fällung des Bleies mittelst Schwefelsäure zu viel schwefelsaures Ammoniak bildet, welches Salz bekanntlich auf das schwefelsaure Bleioxyd, unter Bildung eines Doppelsalzes wirkt. Man kann aus dem Filtrate das schwefelsaure Bleioxyd durch Erhitzen mit Schwefelwasserstoff oder ein Tröpfchen Schwefelammonium Schwefelblei fällen, darauf mittelst Salpetersäure zersetzen, diese unter Zusatz von ein wenig Wasser mit Schwefelsäure abdampfen und diesen Rest als schwefelsaures Bleioxyd der anfänglich erhaltenen Lösung zugeben.

Zur Prüfung der Genauigkeit der Methode wurde die reine Oxyde angewandt, und mit diesen nachfolgende Resultate erhalten:

Oxyde.	Genommen.	Gefunden.	Procent.
$\text{BiO}_3$	0,800	0,7998	99,9
$\text{PbO}$	1,0882	1,0874	99,9

#### IV. Ueber die quantitative Trennung des Wismuthoxyds von Kupfer-, Blei- und Cadmiumoxyd.

Die salpetersaure Lösung der Oxyde wird durch Abdampfen im Wasserbade, wie angeführt, behandelt, man lässt die Zersetzung mit Wasser für das Wismuthoxyd langsam wiederholt, so lässt man den trocknen Rückstand in der Porcellanschale so lange auf dem heissen Wasserbade stehen, bis alles neutrale salpetersaure Kupferoxyd durch dessen Zersetzung bekanntlich schon bei  $65^\circ \text{C}$  vollständig in blaugrünes basisches Salz übergegangen und bei Zusatz sodann von destillirtem Wasser keine weitere Auflösung von neutralem, salpetersauren Kupferoxyd entsteht. Man lässt, sobald die Zersetzung beendet, den Rückstand in der Schale erkalten, behandelt ihn mit einer wässerigen Lösung von salpetersauren

filtrirt, wäscht mit gleicher Lösung aus und so fort. Filtrate bestimmt man das Bleioxyd durch Schwefel- und nach dem Abdampfen u. s. w. das Cadmium durch kohlen-saures Kali. Den Rückstand von basisch-ersaurem Wismuthoxyd und Kupferoxyd löst man in Salpetersäure und trennt die beiden Oxyde durch kohlen-saures Ammoniak oder Cyankalium, wie oben. Nach ausgeführten Versuchen wurden nachstehende Resultate erhalten.

Oxyde.	Genommen.	Gefunden.	Proc.
$\text{PbO}_2$	1,3250	1,3277	99,978
$\text{CuO}$	0,9724	0,9720	99,958
$\text{Bi}_2\text{O}_3$	0,5376	0,5374	99,963
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0,8500	0,8489	99,989

Mit chromsaurem Kali lässt sich hier die Bestimmung des Wismuthoxydes nicht ausführen, indem die Anwesenheit von Kupferoxyd die Bildung von unlöslichem, basisch-ersaurem Kupferoxyd veranlasst, welches dem basisch-ersauren Wismuthoxyde sich beimischt. — Es war daher dieser Bestimmung erst noch festzustellen, ob das basisch-ersaure salpetersaure Kupferoxyd beim Erhitzen im Wasserbade bei  $100^\circ \text{C}$ . auch vollständig in unlösliches, basisch-ersaures Salz umgewandelt wird. Es wurden zu diesem Zweckem. reines Kupferoxyd in Salpetersäure gelöst, im Wasserbade abgedampft, mit Wasser aufgenommen, wieder abgedampft und so fort, wie dieses Verfahren die Anwesenheit des Wismuthoxydes erforderlich macht. Der zurückgebliebene bläulichweisse Rückstand wurde auf einem Filter gesammelt und mit Wasser öfters ausgewaschen. Die Probe des Filtrats gab bei Zusatz von Ferrocyankalium eine schwach röthliche Färbung, ohne dass sich selbst nach 24 Stunden ein rother Niederschlag ausgeschieden hatte. Das auf dem Filtrum ausgewaschene und bei  $100^\circ \text{C}$ . abgekochte basische Kupfersalz wurde in 2 abgewogene Portionen getheilt und durch Glühen der Kupfergehalt ermittelt. Es wurde gefunden in 100 Theilen:

I.	II.
$\text{CuO} = 66,186$	$= 66,179$
Mittel = 66,1825.	

Legt man für die Zusammensetzung dieses S Gerhardt'sche Formel zu Grunde =  $4\text{CuO}, \text{NO}_2$ , so verlangt diese in 100 Theilen  $\text{CuO} = 66,221$ .

Um die Methode der Bestimmung des Kupfers noch genauer zu prüfen, wurden 1,2056 reines Kupfer durch Glühen von basisch salpetersaurem Salz er Salpetersäure gelöst und die Lösung im Wasser Verjagung der freien Säure und zur Umwandlung neutralen Salzes in basisches Salz abgedampft. Der grünlichweisse Rückstand wurde öfters mit dem Wasser übergossen und dieses wieder abgedampft. Der geglähte Rückstand gab:

$\text{CuO}$	=	1,2055;
Differenz	=	0,0001;
Procent	=	99,9918.

#### V. Ueber die Auflöslichkeit des schwefelsauren Bleioxyds in einer wässrigen Lösung von unterschwefligsaurem Natron

Behandelt man schwefelsaures Bleioxyd mit einer mässig concentrirten kalten Lösung von unterschwefligsaurem Natron in Wasser, so wird das schwefelsaure Bleioxyd vollständig davon aufgelöst. Unterstützt man die Lösung durch mässiges Erwärmen auf  $30 - 36^\circ$ , so folgt die Aufnahme des schwefelsauren Bleioxydes. Beim Sieden jedoch schwärzt sich die Flüssigkeit durch die Ausscheidung geringer Mengen von Schwefelblei. Die klare filtrirte Lösung trübt sich nach einiger Zeit beim Stehen unter Luftzutritt ebenfalls unter Ausscheidung von etwas Schwefelblei. Ebenso scheidet sich selbst beim gerem Sieden dieser Lösung durchaus nicht alles Bleioxyd in Form von Schwefelblei aus; sondern ebenfalls nur ein kleiner Antheil, während der grösste Theil des Bleioxydes gelöst bleibt. Die Lösung des schwefelsauren Bleioxyds in einer Lösung von unterschwefligsaurem Natron erfolgt auf einer gegenseitigen Zersetzung, es bildet sich schwefelsaures Natron und unterschwefligsaures Bleioxyd. Dieses schliesst sich in dem überschüssig zugesetzten unterschwefligsauren Natron zu dem bekannten Doppelsalze Bleioxyd-Unterschwefligsaurem Natron an. Schwefelsaures Natron und Schwefelsäure scheiden unter Entbindung von schwefli-

Versetzung des Lösungsmittels schwefelsaures Bleiemengt mit freiem Schwefel aus. Schwefelammonoder Schwefelwasserstoff erzeugen in der klaren Lösung einen braunschwarzen Niederschlag von Schwefelblei, neutrales und saures chromsaures Kali einen gelben chromsaurem Bleioxyd. Bei Anwendung des letzteren schwärzt sich der gelbe Niederschlag leicht nach kurzer Zeit. Metallisches Zink scheidet aus der Auflösung ein solches Blei aus, gemengt mit kleinen Antheilen von Silberblei. Kohlensaure Alkalien fällen kohlensaures Blei und Jodkalium gelbes krystallinisches Jodblei.

Ueber die qualitative Trennung des Quecksilber-, Blei-, Wismuth-, Kupfer- und Cadmiumoxydes.

Im Laufe des Ganges der qualitativen Analyse, bei welchem die salpetersaure Auflösung der ursprünglichen Schwefelblei zur Abscheidung und Nachweisung des Bleies mit Schwefelsäure versetzt, entsteht bei Anwesenheit grösserer Mengen von Wismuthoxyd in so fern leicht eine Verwässerung, dass ein Theil des Wismuthoxyds bei der Auflösung von Schwefelsäure entweder sogleich oder nach kurzer Zeit in Form von basisch schwefelsaurem Wismuthoxyd ( $\text{BiO}_2, 2\text{SO}_2 + 3\text{HO}$  oder  $\text{BiO}_2, \text{SO}_2 + \text{HO}$  Heintz) übergeht. Weit leichter noch wird ein Irrthum herbeigeführt, wenn man in dieser Gruppe die Nachweisung der Abscheidung des Silbers einschaltet, indem das bei der Auflösung von Salzsäure entstehende schwerlösliche basische Wismuth ( $\text{BiCl}_2, 2\text{BiO}_2$ ) die Möglichkeit der Täuschung durch die Abscheidung von weniger Geübten vermehrt. Das Verhalten des bei der Abdampfung gewonnenen basisch salpetersauren Wismuthoxyds zu einer Lösung von salpetersaurem Ammoniak ist in No. II. gestattet hier eine nach mehreren ausgeführten Analysen sehr vollständige und genaue qualitative Untersuchung. Obgleich diese Methode durch das öftere Abwaschen im Wasserbade etwas zeitraubender ist, als die jetzt übliche, so glaube ich dennoch, sie in Vorschlag zu bringen zu dürfen, sobald es sich um eine genaue Nachweisung und Abscheidung genannter Oxyde handelt. Wir werden also bei Mittheilung des Ganges von der Annahme



aus, dass genannte Oxyde in Form von Schwefel zur Trennung vorliegen, durch Schwefelwasserstoffsaurer Lösung gemeinschaftlich gefällt, oder mit Schwefelammonium (Schwefelkalium) von Zinn Antimon etc. getrennt. Die ausgewaschenen Schmelze werden in einer Porcellanschale mit conc. Salpetersäure zersetzt und der Ueberschuss der Wasserbade abgedampft. Der Rückstand wird mit Wasser behandelt und darauf wieder abgedampft 3 — 4 Mal. Nach dem letzten Verdampfen der wässrigen Flüssigkeit lässt man den trocknen Rückstand so lange auf dem heissen Wasserbade stehen, bis der schwarze Rückstand (Schwefelquecksilber) keine Reaction von entweichender Salpetersäure mehr zu erkennen lässt, und alles salpetersaure Kupferoxyd vollständig in Kupfersalz' übergeführt ist. Darauf lässt man die Schale erkalten, übergiesst ihn mit einer Lösung von einem Theil salpetersaurem Ammoniak in 50 Theilen Wasser und filtrirt. Bei grösseren Mengen Kupferoxyd ist diese Lösung farblos, bei kleineren Mengen blau; indem die durch Oxydation der Schwefelammoniumstandene Schwefelsäure beim Eindampfen einen basischen Kupfersalzes unter Bildung von schwefeligen Kupferoxyd zersetzt. Für diesen Fall giebt man bei der blauen Auflösung 1—2 Tröpfchen einer verdünnten Lösung von salpetersaurem Baryt hinzu und dampft ab, bis zur Entfernung der Salpetersäure des Kupfersalzes gebildeten neutralen salpetersauren Kupferoxyds in Kupfersalz' Umwandlung in basisches Salz im Wasserbade zu vollenden ab. Man darf bei angeführter Blaufärbung des Rückstandes überzeugt sein, in letzterer durch Schwefelsäure Kupferoxyd mehr aufzufinden, indem der ganze Antheil von gelben vorhandenen gelösten Bleioxyds bereits in Kupfersalz' von schwefelsaurem Bleioxyd im unlöslichen Bleisulfat enthalten ist, denn sonst könnte die Flüssigkeit freie Schwefelsäure enthalten und kein Kupferoxyd in Lösung gebracht haben.

*A. Behandlung des Filtrats.*

ztzt zu der von dem unlöslichen basisch-salpeter-  
 muthoxyd, Kupferoxyd, schwefelsaurem Bleioxyd  
 elquecksilber abfiltrirten Flüssigkeit verdünnte  
 re in nicht zu grossem Ueberschusse. Ein entste-  
 ser Niederschlag, den man auf einem Filter sam-  
 welcher sich nach öfterem Auswaschen mit  
 ch Schwefelammonium schwärzt, zeigt das Vor-  
 von Bleioxyd an. In der von dem schwefel-  
 oxyd abfiltrirten Flüssigkeit erkennt man durch  
 Schwefelwasserstoffwasser oder Einleiten von  
 sserstoffgas an einem hierdurch entstehenden  
 erschlage die Anwesenheit des Cadmiumoxyds.  
 n die mit verdünnter Schwefelsäure versetzte  
 Entfernung der freigewordenen Salpetersäure  
 ade zur Trockne ab, nimmt den Rückstand mit  
 filtrirt und prüft darauf durch Schwefelwasser-  
 dmiumoxyd, so erscheint der Niederschlag von  
 mium meist reiner gelb gefärbt, indem die  
 auf diese Weise frei ist von geringen Mengen  
 elsäurem Bleioxyd, welches durch die freige-  
 lpetersäure mit in die Lösung übergegangen  
 späterer Bildung von Schwefelblei die gelbe  
 Schwefelcadmiums etwas missfarbig erscheinen

*ng des in der wässrigen Auflösung von salpetersaurem  
 Ammoniak unlöslichen Rückstandes.*

bergiesst denselben mit verdünnter Salpetersäure  
 von dem unlöslichen Rückstande, bestehend  
 elquecksilber und schwefelsaurem Bleioxyd, ab.  
 ersäure Filtrat theilt man in 4 Portionen  
 zu der ersten etwas Salzsäure und eine  
 nge von destillirtem Wasser. Eintretende Trü-  
 Lösung deutet auf Wismuthoxyd. Enthält die  
 viel freie Salpetersäure, so ist es gut, diese  
 vor dem Zusatze des Wassers mit etwas Aetz-  
 zu neutralisiren. Die zweite Portion versetzt

man mit einer Auflösung von neutralem chromsaurem Kali im Ueberschusse; ein sich bildender hellgelber Niederschlag, welcher sich in einer grösseren Menge verdünnter Salpetersäure klar auflöst, deutet eben auf Wismuthoxyd. Auch bei Ausführung dieser Reaction ist es rathsam, die überschüssige freie Salpetersäure durch den Zusatz des neutralen chromsauren Kalis durch Uebersättigung von kohlen-saurem Kali zum Theile zu neutralisieren oder im anderen Falle, wie angegeben, das neutrale chromsaure Kali im Ueberschusse anzuwenden, indem das durch die gebildete chromsaure Wismuthoxyd in der überschüssigen Säure gelöst bleibt. Die dritte Portion versetzt man mit Aetzammoniak bis zur alkalischen Reaction; ein weisslicher entstehender weisser Niederschlag und eine blaue Färbung giebt mit einer Reaction die Anwesenheit von Kupferoxyd und Kupferoxyd an. Sollte jedoch die Menge des Kupferoxydes sehr klein sein und die blaue Färbung über die blaue Färbung der ammoniakalischen Lösung ein Zweifel herrschen, so bringt man zu der dritten Portion Ferrocyankaliumlösung; ein rothbrauner Niederschlag oder eine Röthung der Flüssigkeit stellt die Anwesenheit des Kupferoxyds fest.

Den in Salpetersäure unlöslich gebliebenen Niederschlag von Schwefelquecksilber und schwefelsaurem Bleioxyd wäscht man mit verdünnter Salpetersäure und zuletzt mit Wasser mehrmals ab, und behandelt ihn alsdann mit einer mässig concentrirten kalten Lösung von unterchlorig-saurem Natron, filtrirt nach einiger Zeit ab und wäscht das Filtrat durch chromsaures Kali auf Blei. Das in der Lösung des Natronsalzes unlöslich gebliebene Schwefelquecksilber wäscht man mit destillirtem Wasser ab, trocknet es und mischt es mit trockenem kohlen-saurem Natron, um durch Glühen in einer geschlossenen Röhre auf Quecksilber zu prüfen. Hat man hier noch das Vorhandensein von Zinnoxid angedeutet, indem die Trennung desselben durch Schwefelsäure von den genannten Metallen dieser Gruppe oft nicht so leicht, so kann, schwierig und unvollständig erfolgt, so wäscht man nach dem Glühen die Spitze der Röhre ab

molzenen Rückstand in Wasser und sucht weiter auf Jod zu prüfen.

### Ueber die Prüfung auf Jod durch Stärkekleister und salpetrige Salpetersäure bei Anwesenheit organischer Substanzen.

Die Nachweisung kleiner Mengen von Jod in einer Flüssigkeit durch salpetrige Salpetersäure und Stärkekleister bei gleichzeitiger Anwesenheit selbst geringer Quantitäten organischer Substanzen ist in vielen Fällen sehr schwierig, meistens sogar nicht ausführbar in der Art, dass man das Jod oder die Jodverbindung direct in der zur Untersuchung gebotenen Flüssigkeit qualitativ feststellen kann, ohne vorher die jodhaltige Lösung unter Zusatz von etwas Aetzkali im Wasserbade in einer Platinschale zu dampfen, den trocknen Rückstand zur Zerstörung der organischen Materien zu glühen, darauf in Wasser zu lösen und dann die Prüfungen mit bekannten Reagentien in dieser Flüssigkeit vorzunehmen. So gelang es mir nie, in Kälbern der Milch direct das Jod von zugesetztem Kalium aufzufinden, obschon die anwesende Menge desselben bei der so grossen Empfindlichkeit des Reagens nachweisend gewesen wäre, das Jod mit aller Sicherheit qualitativ festzustellen; erst nach vorausgegangenem Abwaschen und Glühen des gebliebenen Rückstandes liess sich die Gegenwart der Jodverbindung constatiren. Je nach der Natur und der Menge der organischen Substanz kommt eine saure Reaction und Bildung von Jodamylum gar nicht zum Vorschein, oder, es ist die Färbung zweifelhaft und schwache, welche verschieden von der des Jodamylums, auch verschwindet sie im letzten Falle oft schnell wieder. Jodamylum charakteristisch verhält sich in dieser Beziehung gegen Pyrogallussäure, von der geringe Mengen ausreichen, die Reaction mit Stärkekleister selbst bei grossen Quantitäten von Jodkalium zu paralysiren. Weiter stark wirkt die Gallus- und Gerbsäure, bei deren Gegenwart die Reaction zwar noch eintritt, oft jedoch nach kurzer Zeit wieder verschwindet unter dunkelgelber Färbung der Flüssigkeit. Eben so lassen sich geringe Mengen

n. f. prakt. Chemie. I. XXIV. 6.

gen von Jodkalium direct im Urin nicht nachzuweisen, jedoch in der Asche desselben die stärksten Färbungen des Jodstarchers hervorbringen. 1 Grm. Jodkalium wurde in Wasser gelöst; von dieser Lösung wurden 10 C. C. 0,01 Jodkalium entnommen und mit 150 C. C. Wasser vermischt. Diese Lösung gab mit Stärke und salpetriger Salpetersäure die stärkste Bläuung. Als 10 C. C. obiger Lösung statt mit Wasser mit normalem frischgelassenen Urin versetzt wurden, trat die Reaction mehr auf. Wurde weniger Urin genommen, 50—100 C. C., so kam die blaue Reaction allerdings zum Vorschein, verschwand jedoch, als dieselbe durch neuen Zusatz auf 150 gebracht wurde, obgleich die Flüssigkeit etwas freie Salpetersäure enthielt. mit Jodamylum getränkte Papiere werden von den Dämpfen organischer Körper in kürzerer oder längerer Zeit vollständig entfärbt; besonders schnell wirkt die dünne Lösung von Pyrogallussäure, ferner von den Produkten der trocknen Destillation, Holzessig u. s. w. man ein mit Jodamylum getränktes und mit Wasser angefeuchtetes Papierstreifchen in einiger Entfernung von dem Dampf einer Cigarre, so wird es in kurzer Zeit gebleicht. Das Ansäuern mit Essigsäure hat die Wirkung, die Spuren von Ammoniak zu binden, die etwa bei der Verbrennung sich bilden, und das Jodamylum zu zersetzen könnten. Sehr deutlich sieht man die Bläuung bei der Eckert'schen Jodcigarre, wenn man an das brennende Ende der Cigarre ein mit Stärkekleister bestrichenes Papierstreifchen, so wird dasselbe gebläut, wenn die Dampfentwicklung am brennenden Ende sehr stark ist; wie sie jedoch schwach wird, so tritt die stärkste und deutlichste Bläuung ein. Offenbar sind hier die Verbrennungsprodukte entfärbend auf das Jodamylum, sie lassen die Reaction nicht auftreten. Die Reaction zeigt sich gleich, wenn die Verbrennungsprodukte das verdampfende Jod in Minderheit sind.

*Nachschrift.*

Einigen im hiesigen Laboratorium angestellten  
 über Nachweisung des Jod im Harn mit Lö-  
 von Jodkalium in Harn ergab sich, dass dabei  
 stärkerer Zusatz von rauchender Salpetersäure  
 um die Färbung der Stärke hervorzubringen  
 einer Lösung von Jodkalium in Wasser von  
 Jodgehalte. In einer Mischung von 5 C. C. der  
 angewendeten Jodkaliumlösung mit 150 C. C.  
 sich das Jod noch ganz deutlich nachweisen.  
 zweckmässig zum Freimachen des Jod kann ich  
 Methode empfehlen: Man versetzt den mit Stärke-  
 mengten Harn mit sehr wenig Chlorwasser oder  
 aus Chlorwasser sich entwickelnde Gas an die  
 der Flüssigkeit treten und schüttelt damit. So-  
 bläuung einzutreten beginnt, setzt man gewöhn-  
 etersäure hinzu, welche sofort die Flüssigkeit  
 ig blau färbt, ohne dass ein Ueberschuss nach-  
 re. Das Mittel scheint zweckmässiger als die  
 g der rauchenden Salpetersäure, da von dieser  
 schuss fast eben so nachtheilig ist, als von  
 er. E.

XLVIII.

cheidung und Trennung des Arsens  
 vom Antimon und Zinn.

*Qualitative Unterscheidung der Oxydationsstufen des An-  
 einander.* Diese geschieht nach R. Bunsen  
 chem. u. Pharm. CVI, 1.) mittelst Jodwasserstoff  
 tersauren Silberoxyd-Ammoniak. Antimonsäure  
 onsaures Antimonoxyd sind selbst geglüht leicht  
 gelinder erwärmter Salzsäure, zu welcher Jod-  
 setzt ist, und zwar unter starker Braunfärbung,  
 Antimonoxyd sich mit hellgelber Farbe löst. Da

nun das dem Antimonoxyd entsprechende Jodid tirt, so muss das bei der Umsetzung der Antimonoxyd-Jodid frei werdende Jod ( $\text{SbO}_3 + 5\text{HJ} = \text{SbJ}_5$ , 5 im überschüssigen Jodkalium sich lösen. Man kann die geringsten Mengen vorhandener Antimonsäure nachweisen, indem man die kaum dunkel gefärbte Lösung mit Schwefelwasserstoff oder Chloroform schüttelt. In letzterem Lösungsmittel das Jod mit der charakteristischen Farbe sich ansammelt.

Zur Unterscheidung der Antimonsäure vom Antimonoxyd oder dessen Verbindung mit Antimonoxyd, das salpetersaure Silberoxyd-Ammoniak. Man versetzt die zu untersuchende Substanz mit Wasser zu einer klaren Lösung, an, der auf einer Porcellanschale eingetrocknet und dem Silbersalz gelinde erwärmt wird. Es schmilzt die Stelle, sobald Antimonoxyd anwesend ist, und es erfolgt die Ausscheidung von Silberoxydul. Dieses Verfahren ist sehr anwendbar zur Unterscheidung der nach der beschriebenen Methode erhaltenen schwarzen Flecken. Man dampft auf letzteren in gelinder Wärme Salpetersäure (1,42 spec. Gewicht zur Trockne) und behandelt die Rückstände mit dem erwähnten Silbersalz; Schwarzung tritt nur ein bei Anwesenheit von Antimonoxyd, während Arsen- oder Arsensäure die bekannten Fällungen von braunrother Farbe veranlassen.

Um Zinn neben Arsen und Antimon zu untersuchen, scheidet man zuvörderst nach der weiterhin anzugebenden Methode das Zinn von ihnen.

2) Die quantitative Trennung des Arsens vom Antimon beruht auf der Löslichkeit des Schwefelarsens in zweifach schwefelsaurem Kali, worin weder Schwefelarsen noch Schwefelantimon sich lösen, und der Process der Lösung ist ausgedrückt durch

$2\text{As}$  und  $8\text{K}\text{S}_2 = 2\text{K}\text{As}_2\text{S}_8, 6\text{K}\text{S}_2, \text{S}_2$  und  $7\text{S}$  abgesehen von andern secundären Reactionen.

Die Lösung der Schwefelmetalle in Schwefelsäure wird mit einem grossen Ueberschuss einer wässrigen Lösung von schwefeliger Säure eine Zeitlang im

rt und dann so lange gekocht, bis alle schweflige und ungefähr  $\frac{2}{3}$  des Wassers verjagt sind. Das dem Filter bleibende Schwefelantimon lässt sich auswaschen, ist aber Schwefelzinn zugleich oder es allein vorhanden, so muss, damit es nicht durchs gehe, mit concentrirter Kochsalzlösung völlig auswaschen und schliesslich die eingesaugte Kochsalzlösung mit etwas freier Essigsäure versetzte essigsäure Ammoniaklösung entfernt werden. Diese letzte Waschkraft wird nicht mit der arsenigen Säure und kochsalzigen vermisch, weil wegen Umsetzung von essigsaurem Ammoniak in Schwefelammonium die arsenige Säure mittelst Schwefelwasserstoff aus der essigsäuren Lösung nicht völlig abscheidbar ist. Aus der kochsalzigen Lösung wird die arsenige Säure unmittelbar durch Schwefelwasserstoff gefällt.

a) *Methode der quantitativen Bestimmung des Antimons.* Am Antimon wird das Antimon als antimonsaures Antimonoxyd oxydirt, da dieses durch Glühen weder flüchtig noch zerfällt. Aber es ist wichtig, eine sichere Methode zur quantitativen Umwandlung des Schwefelantimons, als welches die Antimonverbindungen gewöhnlich abgeschieden werden, in jene Oxydationsstufe anzuwenden. Der Verf. empfiehlt dazu folgende zwei; entweder wird das Antimon für a) mittelst rauchender Salpetersäure oder b) mittelst Quecksilberoxyds oxydirt.

b) Die getrocknete Substanz übergiesst man in einem trockenen Porcellantiegel mit der 8—10fachen Menge rauchender Salpetersäure, bedeckt den Tiegel mit einem con- densationsdeckel und lässt im Wasserbad allmählich verdunsten. Der weisse Rückstand von Antimonsäure und Schwefelsäure wandelt durch Glühen leicht in die verlangte Verbindung um. Um die Entzündung zu vermeiden, ist es wichtig, vor dem Zusatz der rauchenden Säure das Schwefelantimon mit 4—5 Tropfen Salpetersäure von 1,42 spec. Gew. zu befeuchten. Eine völlige Oxydation mittelst rauchender Säure zu Antimonsäure gelingt kaum und ist daher bei deren Anwendung stets eine Verflüchtigung von schwefelsaurem Antimonoxyd zu fürchten. Aus-



serdem scheidet sich wegen des höhern Kochpunktes die Schwefelsäure von 1,42 spec. Gewicht ein Theil Schwefel aus und dieser wirkt, da er nur sehr schwer und langsam sich oxydirt, beim Glühen reducirend auf das bestandene Oxyd.

b) Fein gepulvertes Schwefelantimon wird erhitzt mit der zur Oxydation erforderlichen Menge Silberoxyd leicht oxydirt, aber unter Verpuffung geht der Process ruhig von statten, wenn auf 1 Th. Antimonmetall 30—50 Th. des Oxyds genommen werden. Das Glühen im Porcellantiegel geschieht bis zur Entwicklung grauer Dämpfe bei mässiger Hitze zuletzt über der Glasbläserlampe vorgenommen. Um die letzten Spuren Quecksilberoxyd zu entfernen, geht die Operation im Platintiegel, ist dieser zuvor mit einer dünnen Lage Quecksilber auszufüttern, damit er gegen den Angriff des Antimons geschützt sei.

Für beide Arten der Oxydation des Schwefelantimons ist es aber nöthig, dass dasselbe frei von beigemengtem Schwefel sei und zu diesem Zweck behandelt man es vorher scharf getrocknet, auf dem Filter mit Schwefelkohlenstoff, so lange dieser noch Schwefel auszieht.

*Analytische Belege.* A. Für die Bestimmung des Antimons als  $\text{Sb}^{\text{III}}\text{Sb}^{\text{V}}$ . No. 1. u. 4. vom Verf., No. 2. u. 3. von Jäger, No. 5. von Heydenreich. (In der letzteren ist nicht gesagt, nach welcher der beiden Oxydationsmethoden in jedem einzelnen der 3 ersten Versuche die Oxydation ist. D. Red.) Als Material diente zu No. 1.—3. ein Antimon, welches aus antimonsaurem Natron gewonnen und mit reinem Antimonoxyd umgeschmolzen war, zu No. 4. ein sehr reines natürliches Schwefelantimon. Die Atomgewichte sind nach Dexter's Atomgewicht 1529,2.

No. 1. 0,4359 Grm. Antimon gaben 0,5487  
= 0,4349 Sb = 100,8 p. C.

No. 2. 0,5028 Grm. Antimon gaben 0,6376  
= 0,5054 Sb = 100,51 p. C.

3. 0,3072 Grm. Antimon gaben 0,3888 Grm.  $\bar{\text{Sb}}\ddot{\text{Sb}}$   
 $\bar{\text{Sb}} = 100,32$  p. C.

4. 0,2354 Grm.  $\text{SbS}_3^*)$  gaben 0,2132 Grm.  $\bar{\text{Sb}}\ddot{\text{Sb}}$   
 $\bar{\text{Sb}} = 100,04$  p. C.

5. 0,3670 Grm.  $\text{SbS}_3^{**})$  gaben 0,3313 Grm.  $\bar{\text{Sb}}\ddot{\text{Sb}}$   
 $\bar{\text{Sb}} = 99,73$  p. C.

93 Grm.  $\text{SbSb}_3$  gaben 0,4143  $\text{BaS} = 28,52$  p. C. S.  
 Für die Trennung des Antimons vom Arsenik.

1. Unreines käufliches Antimon wurde mit con-  
 r Lösung von Einfach-Schwefelkalium und etwas  
 digerirt bis zur Lösung des Antimons und die  
 aufgelösten Schwefelmetalle abgeschieden und nach  
 ichter Weise bestimmt. Die Lösung behandelte  
 e oben sub 2 angegeben, das Schwefelantimon  
 mit Quecksilberoxyd geglüht und das scharf ge-  
 e Schwefelarsen sammt Filter mit rauchender Sal-  
 re oxydirt (auf dieselbe Art wie es oben sub 3 für  
 imon beschrieben ist), die klare Lösung mit etwas  
 rem Kali gelinde erwärmt und auf die bekannte  
 mit Magnesiumsalz gefällt. Die Analyse hat Heyden-  
 usgeführt.

15 Grm. gaben 0,1372 Grm  $\bar{\text{Sb}}\ddot{\text{Sb}}$ , 0,0055 Grm.  
 $\ddot{\text{As}} + \dot{\text{H}}$ , 0,0011 Grm.  $\dot{\text{Cu}}$ , 0,0009 Grm.  $\ddot{\text{Fe}}$  und  
 Grm.  $\dot{\text{PbS}}$ .

2. Kienscherf untersuchte auf dieselbe Weise  
 eres käufliches Antimon und fand in 0,7640 Grm.  
 Grm.  $(\text{Mg}_2\text{NH}_4)\ddot{\text{As}} + \dot{\text{H}}$ , 0,1884 Grm.  $\bar{\text{Sb}}\ddot{\text{Sb}}$  0,0081 Grm.  
 0,0023 Grm.  $\dot{\text{Cu}}$ .

3. Diffené analysirte ein Gemenge von 0,4322  
 mit 0,3150 Grm.  $\bar{\text{Sb}}$  (s. Belege A No. 4. 5), und  
 0,821 Grm.  $(\text{Mg}_2\text{NH}_4)\ddot{\text{As}} + \dot{\text{H}}$  und 0,4196 Grm.  $\bar{\text{Sb}}$ ,  
 0,2062 Grm. 0,1392 Grm.  $\bar{\text{Sb}}\ddot{\text{Sb}}$  gaben.

mit Quecksilberoxyd geglüht.  
 mit Salpetersäure oxydirt.

No. 4. Ein antimonfreier Kobaltglanz wurde oben (Beleg. A. No. 4.) erwähnten Grauspiessglanz mischt und von Goppelsröder analysirt. Die auf dem Filter hinterbleibenden basischen Schwefel wurden mit Salpetersäure oxydirt und die Oxyde mit Schwefelkaliumlösung behandelt. Das Gemisch stand aus 0,5476 Grm. Kobaltglanz und 0,254 Grm. Stanniol lieferte 0,6080 Grm.  $(\text{NH}_4\text{Mg}_2)\ddot{\text{A}}\text{s} + \text{H}$ , 0,1902 Grm. Kupferoxyd 0,0623  $\ddot{\text{F}}\text{e}$  0,0324  $\text{Pb}\ddot{\text{S}}$  und 0,2800  $\ddot{\text{S}}\text{b}$ , wovon mit Quecksilberoxyd geglüht 0,1921  $\ddot{\text{S}}\text{b}\ddot{\text{S}}\text{b}$  gaben. 0,8885 Grm. des Kobaltglanzes gaben 1,1653 Grm.

No. 5. Ein Gemenge von 0,1981 Grm.  $\ddot{\text{A}}\text{s}$  mit 0,8710 Stanniol, mit Kalilösung und Schwefel im Wasser analysirt gab einen Rückstand von Schwefelblei in Gestalt von 0,0030 Grm.  $\text{Pb}\ddot{\text{S}}$ , durch Behandlung der Lösung mit schwefliger Säure u. s. w. 0,2356 Grm. Zinnoxyd lieferte 0,3779 Grm.  $(\text{Mg}_2\text{NH}_4)\ddot{\text{A}}\text{s} + \text{H}$ .

Procentige Resultate der fünf analytischen Proben sind in der nachstehenden Tabelle zusammengestellt.

	No. 1.	No. 2.	No. 3.	No. 4.	
				Gef.	Berechn.
				nach	
				$\ddot{\text{C}}\text{o} + \text{C}\text{oAs}$ .	
Antimon	99,172	98,53	—		
Arsenik	0,938	0,21	—	29,99	29,80
Kupfer	0,004	0,24	—		
Eisen	0,003	—	—	5,44	5,32
Blei	0,002	0,72	—	2,76	2,70
Kobalt	—	—	—	17,43	17,06
Schwefel	—	—	—	12,29	12,72
Zinn	—	—	—		
Arsenige Säure	—	—	57,74	—	
Schwefelantimon	—	—	41,84	31,88	
	100,19	99,70	99,58	99,79	

\*) Wir haben diese Zahl aus den Daten der Analyse und bemerken hierbei, dass ein nicht zu durchschauendes Original statt gefunden haben muss und rücksichtlich des Gehalts ausserdem wahrscheinlich ein Druckfehler in der Arsensäuremenge. Denn 0,1981  $\ddot{\text{A}}\text{s} + 0,8710$  Stanniol = 1,0691 Grm. Gemisch, also in 100 Thl. 81,47 Stanniol und 24,43  $\ddot{\text{A}}\text{s}$ , nicht wie im Original steht 48,22 Zinn 51,26  $\ddot{\text{A}}\text{s}$ .

## XLIX.

## Ueber Platinerz von Borneo.

Die allgemein verbreitete Annahme, dass Borneo einen unerheblichen Theil des Platins im Handel liefere, nach Bleckerode (Pogg. Ann. CIII, 656) nicht besteht. Die Gewinnung dieses Metalls ist bisher sehr schlüssigt und fängt jetzt erst an; seit 1857 sind die Handelsproben nach Amsterdam gekommen und vom untersucht worden.

Die erste Beobachtung vom Vorkommen des Platins machte Hartmann, Resident in Bandjer-Massing 1831. Forner bestätigte sie bei seiner Reise durch das Gebirge 1836. In denselben Jahren fand S. Müller in den Diamantenwäschen von Martapura, wo es beim Auslesen der Diamanten nebst Gold zurückblieb nach Entfernung des Goldes als „Froschgold“ weggewurde. Im Stromgebiet des Barito fand Schwab 1843 — 47 Platin in den Diluvialschichten, in denen die Diamantwäschen sind. Aus dem bei der Diamantwäsche bleibenden schwarzen magnetischen Eisensand suchte er das Gold aus und warf das Platin ebenfalls weg. In den Goldwäschen von Playhary war das Verhältniß des Platins zum Gold 1 : 10, in denen von Katapan 1 : 10 und in denen von Soengi-Matjan 1 : 20. Die Wäschen sind im Hügellande zu beiden Seiten des Barito in einem Sande von weissem Quarzsand und magnetischem Eisenstein und die Gerölle und Geschiebe der angrenzenden Gebirge bestehen aus Diorit, Syenit, Gabbro und Quarzfragmente aller Farben. An der Nordseite des Ratoesgebirge sind Baumstämme jetziger Vegetation und Produkte der menschlichen Kunstfleisses im Diluvium.

Der Verf. untersuchte die Probe Platinsand nach der Petersburger Münze üblichen Methode und fand

0,0000 p. C. Platin

„ Gold

„ Osmium-Iridium und unlösliche Mineralsubstanzen

15,38 p. C. Eisen, Kupfer, Iridium, Osmium, Rhodium

1,61 „ in Salzsäure gelöstes Eisen- und Kupfer

Das Erz wurde zuvor mit Salzsäure behandelt war nicht magnetisch und bestand aus ovalen körnlichen Blättchen, untermengt mit octaëdrischen Goldkrystallen, Topas, Hyazinth, Rubin (?), Diamant und Feldspath.

Eine Analyse nach Berzelius' und Clausen lieferte folgende Zusammensetzung in 100 Thl.

1,13 Eisenoxyd	}	unlöslich in Salzsäure
0,50 Kupfer		
1,15 Osmium		
3,97 Gold		
70,21 Platin		
6,13 Iridium		
1,44 Palladium		
0,50 Rhodium		
5,80 Eisen		
0,34 Kupfer		

8,83 Osmium-Iridium und Mineralsubstanzen

Einige Versuche mit je 2 Grm. Erz gaben folgende Zahlen, welche die sehr veränderliche Zusammensetzung des Platinerzes beweisen.

Gold	4,62	0,90	1,00
Platin	65,22	71,21	75,00
Iridium	—	9,23	3,00
Unlösliches	9,61	8,13	10,00

## L.

### Ueber die Sulphobenzoësäure

In Anschluss an ihre frühere Arbeit (s. d. Ann. Chem. Phys. LXXI, 422) haben Limpricht und Uslar (Ann. Chem. Phys. u. Pharm. CVI, 27) weitere Verbindungen der Sulphobenzoësäure untersucht, deren Resultate nachstehend

**Nitrosulphobenzoëssäure.** Wenn in ein abgekühltes Ge-  
von 2 Thl. englischer Schwefelsäure und 1 Thl. con-  
ter Salpetersäure trockne Sulphobenzoëssäure oder  
benzaminsäure eingetragen und nach einiger Zeit  
Wasser verdünnt und mit kohlsaurem Baryt abge-  
wird, so erhält man beim Verdampfen zuletzt das  
Barytsalz, aus welchem mittelst Schwefelsäure  
nitrosulphobenzoëssäure abgeschieden werden kann. Sie  
krystallisirt aus concentrirter Flüssigkeit in gut ausgebil-  
Formen,  $C_{14}H_5(NO_2)S_2O_{10}$ .

Das *neutrale Barytsalz* besteht aus  $C_{14}H_5Ba_2(NO_2)S_2O_{10}$   
und  $+3H$  und bildet gelbliche leicht lösliche Krystall-  
salze; das *sauere Salz*  $C_{14}H_4Ba(NO_2)S_2O_{10} + 4H$  wasserhelle  
Krystalle.

Das *Silbersalz*, direct aus der Säure und Silberoxyd  
erhalten, krystallisirt in kleinen Warzen, ist leicht lös-  
lich und wird durch Weingeist aus der wässerigen Lösung  
vollständig niedergeschlagen.

Die *Amidosulphobenzoëssäure* entsteht durch anhaltendes  
Kochen der vorigen mit Schwefelammonium und scheidet  
sich nach Zusatz von Salzsäure ab. Durch Thierkohle  
aktivirt bildet sie weisse Nadeln,  $C_{14}H_5(NH_2)S_2O_{10}$ , die  
schwer in heissem Wasser, weniger in Weingeist, kaum in  
Weingeist sich lösen, beim Erhitzen verkohlen, ohne zu schmelzen.  
In Ammoniak gelöst, entsteht mit salpetersaurem Silber-  
oxyd ein weisser, beim Kochen sich schwärzender Nie-  
derschlag.

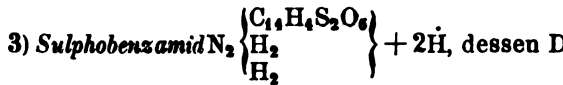
Mit Säuren, wenigstens mit Salzsäure, verbindet sie  
sich nicht.

Werden gleiche Aequivalente Sulphobenzoëssäure und  
Phosphorsuperchlorid bis zum Entweichen des grössten  
Theils Phosphoroxychlorid erhitzt und der Rückstand dann  
in Wasser ausgewaschen, so erhält man ein krystallini-  
ches Pulver  $C_{14}H_5S_2O_8Cl$ , welches auch bei langem Ver-  
weilen des Sulphobenzoylchlorürs in wenig Wasser ent-  
steht.

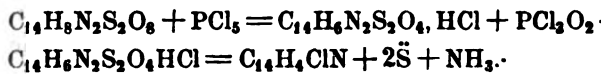
In diesem Prozesse verhält sich die Sulphobenzoëssäure

wie eine einbasige Säure, aber bei allen Zersetzungen Chlorürs entsteht wieder eine zweibasige Säure.

Das Chlorür ist leicht löslich in Aether, nicht in kaltem Wasser, von kochendem wird es sogleich zerlegt. Eben so von Weingeist, jedoch erst nach einiger Zeit. Die Krystalle schmelzen leicht und zersetzen sich in hoher Temperatur. Durch Zersetzung mit Wasser bei 100° leichter durch Alkalien entsteht Sulphobenzoësäure.



schon früher beschrieben ist (s. dies. Journ. L.). Es wird durch Kalilauge unter Ammoniakentwicklung in Sulphobenzaminsäure verwandelt. Sein Verhalten gegen Phosphorsuperchlorid ist je nach der Temperatur verschieden. Bei 100° schäumt das Gemisch auf und es entsteht eine gelbe syrupsdicke Masse; wenn aber bei höherer Temperatur destillirt wird, so gehen Phosphoroxychlorid und chlortes Cyanphenyl (Benzonitril) über. Diese beiden sind die Hauptbestandtheile der Zersetzung sind:



Die Verbindung  $C_{14}H_6N_2S_2O_4 \cdot HCl$  löst sich leicht in Wasser, Aether und Weingeist und giebt beim Verdampfen eine feste Masse, diese zersetzt sich wie die ursprüngliche Verbindung mit Wasser und Ammoniak unter Austreten von Wasserstoff in eine krystallisirte Verbindung  $C_{14}H_4ClN$ , die bei 145° schmilzt und in Kalilauge gelöst bei 100° Ammoniak entwickelt und in Sulphobenzaminsäure übergeht.

4) *Gochlortes Cyanphenyl* verflüchtigt sich leicht beim Verdampfen und die Krystalle lassen sich aus dem Destillat umkrystallisiren. Sie sind unlöslich in Wasser und Weingeist und Aether löslich, riechen nach Bittermandelöl und verdampfen schnell in gelinder Wärme, schmelzen bei 40° und bestehen aus  $C_{14}H_4ClN$ .

Durch langes Kochen mit verdünnter Salpetersäure entsteht Chlorbenzoësäure und durch mehrstündiges Kochen

Ammoniak bei  $100^{\circ}$  geht es in Chlorbenzamid

*Sulphobenzaminsäure* entsteht, ausser wie oben unter *Ammoniak*, auch durch Erwärmen des äthylsulphobenzoë-Ammoniaks mit Kalilauge, am leichtesten jedoch in Massen: scharf getrocknete Sulphobenzoësäure wird in 2½fachen Gewicht Phosphorsuperchlorid bis  $150^{\circ}$  in der Retortenrückstand in kaltes Wasser gegossen, wobei sich absetzende Oel mit Wasser gehörig waschen und schliesslich in concentrirtes Ammoniak lösen. Nach 12 Stunden hat sich Sulphobenzamid vollständig abgeschieden, dieses wird mit kaltem Wasser gewaschen, mit concentrirter Kalilauge bei  $100^{\circ}$  digerirt. Aus der Lösung des sulphobenzaminsauren Kalis wird durch Zugabe von Wasser die Säure abgeschieden und aus heissem Wasser durch Zugabe von Thier-

*Sulphobenzaminsäure* scheidet sich ähnlich dem Ammoniak in Schuppen ab, ist kaum in kaltem Wasser löslich, leicht in Aether, leicht in Weingeist löslich. Sie siedet bei  $200^{\circ}$  und verflüchtigt sich in weissen nicht sehr reizenden Dämpfen. Ihre Zusammensetzung ist  $C_{14}H_8NS_2O_8$ .

*Ammoniaksalz* bildet blättrige Krystalle. Das *Barytsalz* erstarrt erst in sehr concentrirter Lösung zu einer festen Krystallmasse  $C_{14}H_8BaNS_2O_8 + 4H_2O$ .

*Silbersalz* scheidet sich durch doppelte Zersetzung aus ätzenden Nadeln,  $C_{14}H_8AgNS_2O_8 + 2H_2O$ , aus und scheidet sich in kochendem Wasser und am Lichte.

*Ammoniaksalz* wird gefällt durch Eisenvitriol und scheidet sich weiss, durch Eisenchlorid fleischfarbig, durch Zinkvitriol nadelförmig, durch Quecksilberchlorid krystallin, durch salpetersaures Quecksilberoxydul weiss, im Ueberschuss sich schwärzend, Zinkvitriol erzeugt keinen Niederschlag.

*Äthyläther*  $C_{14}H_8(C_2H_5)NS_2O_8$ , durch Zersetzung des Ammoniaks mit Jodäthyl oder durch Behandlung der alko-



holischen Säurelösung mit Chlorwasserstoff krystallisirt aus Weingeist in schönen Krystallen, auch in heissem Wasser und leicht in Aether. Bei  $110^{\circ}$  nichts an Gewicht verlieren, erhitzt schmelzen, dann weisse Dämpfe ausstossen und helleuchten. Sie lösen sich in der Kälte in concentrirte ohne Ammoniakentwicklung, bei  $100^{\circ}$  entsteht Ammoniak und sulphobenzaminsaures Kali, bei der Destillation Weingeist auch Ammoniak.

Man kann auch das sulphobenzaminsaure direct aus in Aether gelöstem Sulphobenzoylchlorid, Ammoniakgas oder aus dem mit etwas absolutem Weingeist eingedampften Sulphobenzoylchlorid und Ammoniakgas, dem Rückstandes in weingeistigem Ammoniak erhalten.

Das Chlorür der Sulphobenzaminsäure,  $C_{14}H_6NS_2$ , als gelbes Oel in der Retorte, wenn die Säure mit Phosphorsuperchlorid so lange bis  $150-200^{\circ}$  erhitzt, als noch Oxychlorid und gechlortes Cyanphenylchlorid vorhanden. Mit Wasser übergossen zersetzt sich das Chlorür unter starker Wärmeentwicklung in Salzsäure und sulphobenzaminsäure, mit wässrigem Ammoniak in Sulphobenzaminsäureamid. Die Entstehung des gechlorten Cyanphenylchlorids schaulicht sich so:  $C_{14}H_6NS_2O_6Cl = 2\ddot{S}, 2\dot{H}$  und

Ausser diesem Körper findet sich im Destillat auch das Chlorür der Chlorbenzoësäure und das Chlorür der leicht löslichen wahrscheinlich mit der Sulphobenzaminsäure isomeren Säure. Letztere erhält man, wenn man eine kleine Menge der Substanzen mit Kalilauge destillirt, wobei das gechlorte Cyanphenyl übergeht, der Rückstand in Salzsäure versetzt wird, wobei sich Chlorbenzoësäure scheidet, und das Filtrat eingedampft und mit Aether oder Alkohol ausgezogen wird.

Der Alkohol löst die Säure und lässt sie beim Verdunsten syrupartig zurück, bei längerem Stehen krystallisirt sie warzig. Sie ist eben so leicht in Wasser löslich und giebt mit Blei- und Silberoxyd krystallisirbare unlösliche Verbindungen, mit Bleioxyd ein leicht lösliches Salz. Der Gehalt des Barytsalzes an Baryterde un-

und der des Silbersalzes an Silber stimmten mit der sulphobenzaminsäuren Salze überein.

Das Chlorür dieser Säure entsteht neben amorpher benzaminsäure durch Erhitzen gleicher Aequivalente phosphor und Sulphobenzaminsäure, ohne zu zerfallen. Aether zieht aus der gelben blasigen Masse Chlorür aus und hinterlässt es beim Verdunsten als serpentinartige Masse, die mit Wasser lange auf  $100^{\circ}$  wieder dieselbe leicht lösliche isomere Säure bilden. Ein krystallisiertes Bleisalz entsprach der Formel  $3\text{C}_{14}\text{H}_7\text{NS}_2\text{O}_8 + \text{PbHO}_2$  und die Säure selbst hatte die Zusammensetzung  $\text{C}_{14}\text{H}_7\text{NS}_2\text{O}_8$ . Auch das Silbersalz lieferte die Theorie entsprechende Menge Silber.

Die amorphe Sulphobenzaminsäure entsteht stets, wenn die krystallisierte Säure mit nicht mehr als 1 Aeq.  $\text{PCl}_5$  erhitzt wird. Rein erhält man sie durch anhaltendes Ausziehen erhitzten Gemenges mit Aether und Weingeist. Sie ist in Wasser, Aether und Alkohol unlöslich, verwandelt sich aber mit Wasser bei  $170 - 180^{\circ}$  in die gewöhnliche Benzaminsäure. Ihre Salze scheinen nicht krystallisierbar zu sein. Die Analyse der Säure führte zu der Formel  $\text{C}_{14}\text{H}_7\text{NS}_2\text{O}_8$ , die des glasglänzenden spröden Barytsalzes zu  $3\text{BaNS}_2\text{O}_8 + 4\text{H}$ .

Trockne Sulphobenzaminsäure und wasserfreie Schwefelsäure bilden allmählich eine braune zähe Masse, die mit Wasser eine klare Lösung giebt. Diese, mit kohlenstoffdioxid digerirt, liefert ein Bleisalz von der Zusammensetzung des sulphobenzoësäuren  $\text{C}_{14}\text{H}_4\text{Pb}_2\text{S}_2\text{O}_{10} + 4\text{H}$  und ein saures Barytsalz von der Formel  $\text{C}_{14}\text{H}_5\text{BaS}_2\text{O}_{10} + 3\text{H}$ . Die Säure darin nicht identisch mit der Sulphobenzaminsäure ist, so ist sie wenigstens isomer mit ihr.

Die Reaction erklärt sich so:  $\text{C}_{14}\text{H}_7\text{NS}_2\text{O}_8 + 2\text{S} = \text{C}_{14}\text{H}_5\text{NS}_4\text{O}_{10}$  und  $\text{S}_2\text{H}(\text{NH}_4)\text{O}_8$ .

saures schwefelsaures  
Ammoniumoxyd.

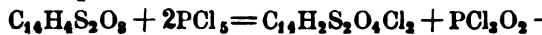
Die durch Schmelzen der Sulphobenzaminsäure erhaltene braune zerfliessliche Masse scheint ein Zersetzungs-

produkt, bestehend aus wasserfreier Sulphobenzoë Ammoniak  $C_{14}H_7NS_2O_3 = C_{14}H_4S_2O_3 + NH_3$ , zu s mit Blei und Silberoxyd abgesättigt erhielt m kannten sulphobenzoësauren Salze und mit k lauge entwickelte die geschmolzene Substanz

Wird die, geschmolzene Säure mit 2 Ae wärmt bis zur eintretenden Reaction und der mit Wasser gekocht, so löst dieses Sulphobe wird der Rückstand andererseits mit Ammoniak i so entsteht Sulphobenzamid. Daraus folgt, dass  $PCl_5$  entstandene Chlorür Sulphobenzoylchlorür dass von den 2 Aeq.  $PCl_5$  nur eines thätig war  $+ PCl_5 = C_{14}H_4S_2O_3Cl_2 + PCl_3O_2$ .

Wenn jedoch das Gemenge von geschmolze benzaminsäure und 2 Aeq.  $PCl_5$  destillirt wird zwar das Chlorür der Chlorbenzoësäure über, v Zersetzungsprodukt des Sulphobenzoylchlorür hauptsächlich aber ein anderes Chlorür, wah  $C_{14}H_2S_2O_4Cl_2$ . Denn durch Einwirkung von entsteht das Amid  $C_{14}H_4S_2O_4N_2$ , und durch Wasser Sulphobenzoësäure ( $C_{14}H_2S_2O_4Cl_2 + 6H = + 2HCl$ ).

Das genannte Chlorür entsteht also aus d freien Sulphobenzoësäure so:



Das Destillat wurde vom beigemengten durch Wasser befreit und das ungelöste ölige einem Theil lange Zeit in zugeschmolzenen E Wasser bei  $100^\circ$  erhalten. Es setzten sich Kr Chlorbenzoësäure ab und das Filtrat davon gab, einen syrupartigen bald erstarrenden Rückstan in Barytsalz verwandelt, gab kleine Blättchen Salzes  $C_{14}H_5BaS_2O_{10} + 3H$ .

Ein anderer Theil des öligen Chlorürs, mit tem wässerigen Ammoniak übergossen, lieferte stallbrei, der aus heissem Weingeist umkrystalli centrisch vereinigten Prismen,  $C_{14}H_6N_2S_2O_6$ , ans

## LI.

von des Leucins und einiger Säuren  
 Reihe  $C_nH_nO_4$  durch übermangan-  
 saures Kali.

Auftreten des Leucins und Tyrosins im Harn bei  
 Krankheiten, veranlasste C. Neubauer (Ann.  
 Pharm. CVI, 59) zu Untersuchungen über die  
 Produkte des Leucins unter oxydirender Ein-  
 wirkung zwar in alkalischer Lösung. Zu diesem Zweck  
 wurde selbe in wenig Kalilauge gelöst und so lange  
 mit C. mit concentrirter Lösung des übermangan-  
 saures versetzt, bis die Flüssigkeit schwach röthlich  
 entwickelte sich stark Ammoniak mit einem  
 andrer Basen (vielleicht Amylamins) und das  
 Oxalsäure genau abgesättigte Filtrat entliess viel  
 Wasser und gab beim Verdunsten im Wasserbad eine  
 Masse. Aus dieser zog Alkohol nur die Kali-  
 ger Fettsäuren aus, die nach Entfernung des  
 mittelst Schwefelsäure abdestillirt und an Baryt  
 wurden. Das krystallisirende Barytsalz bestand  
 aus valeriansaurem Baryt, denn es enthielt  
 Baryt, es schienen aber auch noch andre niedri-  
 Säuren vorhanden zu sein.

Der Rückstand vom alkoholischen Auszug enthielt  
 Oxelsäurem Kali nur oxelsäures Salz, nachge-  
 prüft Verhalten gegen Chlorcalcium und durch  
 Stellung der Säure.

Weitere Oxydation der Valeriansäure in jenem Pro-  
 cess sehr wahrscheinlich wegen der reichlichen Koh-  
 lenstoffentwicklung und der Entstehung der Oxelsäure  
 suchte daher der Verf. die Einwirkung des über-  
 manganigen Kalis auch auf die alkalische Valeriansäu-  
 re auf dieselbe Art wie auf das Leucin. Das Re-  
 sultat war, dass die abdestillirten fetten Säuren, an Natron  
 oxelsäures Natron in Krystallen gaben, weiter-  
 abdestillirt und an Baryt gebunden zuerst körnig

warzige Gruppen mit 49,21 p. C. Baryt, also B dann ein Salz mit 50 p. C. Baryt, also Buttersäure einer niedrigeren Säure; auch hier enthielt der unlösliche Rückstand der Kalisalze Oxalsäure.

Bei einem zweiten und dritten Versuch mit Säure erhielt der Verf. keine Essigsäure, statt d krystallisirbare Substanz mit allen Eigenschafte gelicasäure (das Silbersalz gab 50,9 Ag statt 5 Säure, Buttersäure und Propionsäure.

Auch die Capron- Butter- und Propionsäure der Behandlung mit übermangansaurem Kali Säure und niedrigere Fettsäuren, dagegen wider Essigsäure jener Zersetzung lange Zeit.

Die nahe Beziehung der Aminsäuren der Säuren zu den Stoffen Glykokoll, Alanin, Le welche Cahours (s. dies. Journ. LXXII, 112) a machte, lässt erwarten, dass, so wie sich aus benzoësäure die Benzaminsäure bildet, das Gly Nitroessigsäure und das Leucin aus der Nitro entstehen können. Nimmt man in der Benzamin Radical Amidobenzoyl an  $C_{14}H_4(NH_2)O_2$ , so muss Leucin das Radical Amidocapronyl  $C_{12}H_{10}(NH_2)$  men und es parallelisirt sich

Benzaminsäure  $C_{14}H_5(NH_2)O_4$  mit Leucin  $C_{12}H_{11}(O$   
oder  $C_{14}H_4(NH_2)O_2 \left\{ \begin{array}{l} O_2 \\ H \end{array} \right.$  oder  $C_{12}H_{10}(O$

Bestätigt es sich, dass die Benzaminsäure = carbaminsäure ist  $N(C_{12}H_5)C_2O_2H \left\{ \begin{array}{l} O_2 \\ H \end{array} \right.$  dann wird als Amylcarbaminsäure  $N(C_{10}H_{11})C_2O_2H \left\{ \begin{array}{l} O_2 \\ H \end{array} \right.$  zu sein.

Die Zersetzung des Leucins durch überman Kali ist aber der Zersetzung der Benzaminsä denselben Stoff nicht analog, da Gerland (s. d LXIII, 375) nur Benzoësäure erhielt. Weil jed land die weitem Zersetzungsprodukte nicht hat, so zersetzte der Verf. ebenfalls die Benzam verdünnter alkalischer Lösung (3 Grm. in 100 C. C

nach dem Absättigen mit Schwefelsäure unter starker Säureentwicklung eine gelbe Lösung, deren Verdunstungsrückstand theils einen in Alkohol unlöslichen Rückstand erhielt, theils einen darin löslichen, welcher nach dem Verdampfen des Alkohols einen gelbbraunen Syrup, nach 24 Stunden eine krystallinisch erstarrte Masse bildete.

Diese Masse löste sich leicht in Wasser und gab beim Zusatz von Essigsäure einen gelblichen amorphen Niederschlag, der aus Alkohol krystallinisch sich ausschied und eine Aehnlichkeit mit Benzoësäure hatte.

Der in Alkohol unlösliche Rückstand, mit Bleizucker versetzt, gab oxalsaures Bleioxyd.

Auch das Tyrosin liefert bei gleicher Zersetzung Oxal- und andre Produkte, welche noch nicht näher untersucht sind.

Da das Leucin nur ein anomales Secret ist, so muss es nach der Ansicht des Verf. im normalen Zustand des Körpers weiter oxydirt werden und zwar zu fetten Säuren; Leucin ist nicht unter seinen Oxydationsprodukten, wie die folgenden Versuche zeigen.

## LII.

### quantitative Bestimmung des Zuckers.

Es ist bekanntlich die Methode der quantitativen Bestimmung des Zuckers mittelst einer titrirten alkalischen cuproxydösen Kupferoxydlösung (Fehling's Kupferlösung) vielfach mehrfach ungünstig beurtheilt und in gewissen Fällen als ganz verwerflich hingestellt worden. Das Letztere betrifft namentlich ihre Anwendung auf Gemenge von Zucker mit andern organischen Substanzen, die selbst tendirend auf das Kupferoxyd einwirken, wie Harnsäure (s. dies. Journ. LXXIV, 120); das Erstere die schlechte Haltbarkeit der Lösung für längere Zeit und ihre Reduzirbarkeit ohne Anwesenheit von Zucker bei blossem Kochen.

Gegen diese Einwürfe tritt H. Fehling (Chem. u. Pharm. CVI, 75) und rechtfertigt die sichere Anwendbarkeit der nach ihm genannten Methode, indem er zugleich einige Modificationen für ihre Anwendung und Vorsichtsmaassregeln bei ihrer Anwendung angibt.

Den Vorzug, welchen einige Beobachter der Bestimmung mittelst der Gährungsmethode und des Rotationsverfahrens vor der titirenden Ermittlung findet, findet der Verf. ungerechtfertigt, da auch diese Methoden kein genaues Resultat beanspruchen. Die Gährung dauert zu lange und ist namentlich bei Rohrzucker und Rohrzuckerlösung nach 8 Tagen noch nicht beendet; überdies geht auch mit einem Theile des Rohrzuckers notorisch eine andere Zersetzung vor sich, welche wickelte Kohlensäure als Maass des zersetzten Rohrzuckers illusorisch macht. Die optische Probe ist sehr ungenau, die Lösung behindert und der Verf. konnte in geklärten Flüssigkeiten mit einem Soleil'schen Polarimeter den Zuckergehalt nicht näher als bis 1% bestimmen, namentlich wenn es sich um Traubenzucker handelt, der wegen geringerer Ablenkung die Gleiche Farben (der beiden Quarzplatten) schwierig herzustellen. Ueberdies wisse man noch nicht, in wie weit Traubenzucker und Harnzucker durch andere fremde Stoffe in ihrer Temperaturveränderung ihr Rotationsvermögen ändern. Die Temperatur ist nach Dubrunfaut's Versuchen einflusslos auf das Drehungsvermögen des Stärkesirups. Traubenzucker = Harnzucker. W.]

Die Bestimmung des Krümelzuckers giebt der Verf. unter sich am besten übereinstimmende Resultate mittelst der Kupferlösung und andere ebenfalls durch dieses Stoffe könne man durchschnittlich sämmtlich durch Essig entfernen. So gab normaler Harn, mit 1% des Zuckers aus Harn oder Honig  $C_{12}H_{22}O_{11}$  versetzt, bei diesem Verfahren stets genau die angewandte Menge Zucker wieder.

Milchzucker müsse durch Säuren in Glykose überführt werden (Krümelzucker), da sein Reduktionsvermögen unmittelbar ermittelt, noch nicht hinreichend

Während nach Rigaud, Städeler und Krause  $1 \text{ g. desselben} = 7 \text{ Aeq. Cu}$ , nach Boedeker  $= 7,5$  ist, berechnet es sich nach des Verf. und Marx' Versuchen zu ungefähr  $8 \text{ Aeq. (7,62—7,96)}$ ; es scheint sich die Dauer des Kochens während des Reductions- prozesses von Einfluss zu sein.

Von dem Rohrzucker sagt der Verf., er müsse erst in verdünnte Säuren in Fruchtzucker übergeführt werden, da es schwierig zu beurtheilen ist, ob und wann die Ueberführung vollständig geschehen sei.

Zur Bereitung der titrirten Kupferlösung empfiehlt der Verf. die Anwendung des Seignettesalzes statt weinsauren Kalis, da letzteres oft nicht hinreichend wirksam sei und schon beim Kochen Reduction bewirke. Es ist ferner nöthig, sie in gut geschlossenen und ganz mit Wasser angefüllten Gefässen aufzubewahren; sonst zieht die Kohlensäure an und dann erfolgt beim Kochen Reduction. Dasselbe geschieht, wenn eine andere Säure eingesetzt wird und es ergiebt sich daraus von selbst, dass die zu titrirende Zuckerlösung nicht vorwaltend sauer und die Kupferlösung sehr stark alkalisch sein muss. Es ist deshalb zweckmässig, die gestandene und veränderte Zuckerlösung statt mit Wasser mit schwacher Alkalilauge zu verdünnen, um sie ungestraft kochen zu können. Während die Prüfung angestellt wird, ist es am besten, die Zuckerlösung in fortdauerndem schwachen Sieden zu erhalten und die Kupferlösung langsam hinzuzusetzen. Auf diese Art wurden von verschiedenen Beobachtern nicht grössere Differenzen als  $0,1 \text{ p. C.}$  erhalten.

**Anm.** Ohne uns hier weitläufiger über die Vorzüge des Polarisationsverfahrens auszulassen, welches auch selbst bei der Leichtigkeit, mit welcher die gemeinlich zu untersuchenden Zuckerflüssigkeiten entfärbt werden können, als mindestens gleichwerthig mit der Titrirmethode angesehen werden dürfte, erlauben wir uns doch einige Gesichtspunkte vorzuheben, die bei der Titrirmethode noch nicht genug berücksichtigt werden.



Es geht aus des Verf. und allen andern üblichen Gegenstand bekannten Untersuchungen hervor, dass die Sicherheit bloss das Reductionsäquivalent des Krümelzucker festgestellt worden ist. Mit diesem gleichbedeutend der Verf. Harnzucker, auch Traubenzucker, d. h. der Zucker, welcher als krystallisirter im Honig, auf Rosinen und andern Früchten sich ausscheidet. Hier stösst man auf eine Bedenklichkeit. Was ist es für ein Krümelzucker mit welchem der Harnzucker und Traubenzucker verglichen sind? Bekanntlich giebt es bis jetzt wenigstens zwei sogenannte Krümelzucker (*glucose mammelonée* und *glucose cristalline*) d. h. drei krystallinische Produkte, durch Verwitterung von Stärkemehl mittelst verschiedener Säuren oder durch Erhitzen erhalten, die äusserlich nicht von einander zu unterscheiden sind, aber ein verschiedenes Drehungsvermögen besitzen. Ist das Reductionsäquivalent eines dieser Krümelzucker so gross wie das der beiden andern? Darüber sind keine Versuche zu existiren. Nach den Angaben des Verf. haben der aus Harn und Honig gewonnene Krümelzucker ein gleiches Reductionsäquivalent. Es hat aber schon früher darauf aufmerksam gemacht (s. dies. Journ. LXV. 1857) dass man nach seinen am Milchzucker beobachteten Reducirungsprodukten nicht *bona fide* allen in verschiedenen Harnen vorkommenden Zucker für Krümelzucker ansehen sondern ihn stets weiterhin prüfen sollte.

Zugegeben nun, dass die bisher Krümelzucker, Harnzucker und Traubenzucker genannten Zuckerarten gleiches Reductionsäquivalent haben, so ist es in den Fällen, wo durch Behandlung mit Säuren eine Zuckerart Stärkezucker neben einer andern unbekannteren Zuckerart giebt, die Titrimethode keine Resultate geben, weil die letztere Zuckerart auch ein verschiedenes Drehungsvermögen und ihr Reductionsäquivalent noch nicht bekannt ist. Überdies die Mengenverhältnisse der beiden entgegengesetzten Zuckerarten ebenfalls unbekannt sind, jedenfalls sind grosse Schwankungen je nach der Dauer der Säurewirkung zu erwarten. Dies ist nun auch beim Milchzucker der Fall, der nach Pasteur's Versuchen (a. a. O.) nicht als Lactose (wie der Verf. annimmt) sondern in Lactose und

Zuckerart zerfällt. Wenn daher der Milchzucker nach Umwandlung mit Säuren gerade so viel Kupferoxyd reducirt als Traubenzucker, so könnte es scheinen als ob die Lactose gleiches Reductionsäquivalent besässe, als der Krümelzucker. Es drängt sich aber sogleich die Frage auf, ob dies Resultat ein einfaches oder setzt es sich zusammen aus den Reductionsäquivalenten der Lactose und des gleichzeitig gebildeten Stoffs? Und wenn dies, hat die Lactose der beiden Substanzen ein gleiches Reductionsäquivalent? Wäre letzteres der Fall, so würde die Titrirmethode ein sicheres Ergebniss liefern. Ist es aber nicht also, so sind die bisherigen Uebereinstimmungen nothwendig nicht dadurch bedingt, dass die beiden reducirenden Substanzen bei der Umwandlung des Milchzuckers sich in constantem Verhältniss bilden, oder dass dies auch bei den bisherigen Versuchen so der Fall gewesen wäre, weil die Einwirkung der Säure bis zum richtigen Stande fortgesetzt wurde. Daraus darf man aber nicht schliessen, dass dies stets so fernerhin eintreten werde.

Dubrunfaut steigert sich während der Behandlung mit einigen Procenten Schwefelsäure das Rotationsvermögen *allmählich* bis zu einem Maximum und weiterhin wird der Zucker noch verändert, ohne dass die Rotation sich ändert. Bleibt trotz dieser Veränderungen das Reductionsäquivalent der Lösung dasselbe? Welcher Substanz und in welchem Maasse kommt die reducirende Eigenschaft zu? Endlich die chemische Zusammensetzung der dabei gebildeten Zuckerarten identisch oder isomer mit der des Krümelzuckers? Die letzte Frage ist vor allen Dingen mit Sicherheit zu beantworten, ehe man aus der Titrirung etwas berechnen kann. Denn es ist wohl denkbar, dass verschiedene Substanzen gerade 10 Aeq. Kupferoxyd reduciren können, ohne dass sie  $C_{12}H_{22}O_{11}$  entsprechen.

Wenn wir uns vorläufig mit den Resultaten begnügen, welche der Verf. durch seine sorgfältigen Untersuchungen über das Reductionsäquivalent des aus Honig und Harn erhaltenen Krümelzuckers festgestellt hat, so sollte wenigstens jeder Beobachter zur Normallösung für die Titration seiner Kupferlösung nur Zucker aus Harn oder

Honig benutzen, es sei denn die gleiche Reducirung für Krümelzucker aus anderer Quelle zuvor festgestellt und der Experimentator sollte dies billigerweise bemerken, was man jetzt häufig vermisst. Ferner sollte man eigentlich nur eine solche Lösung titriren, welche Krümelzucker durchaus keine andere reducirende Substanz enthält, wie es z. B. beim Harn und Traubensaft der Fall ist. Dass man von der Bestimmung des Krümelzuckers im Traubensaft mittelst der Kupferprobe nichts erwarten kann, leuchtet ein, da der Saft neben dem gesuchten Zucker wechselnde Mengen Fruchtzucker enthält. Dasselbe gilt natürlich auch vom umgewandelten und vom Roh-Zucker.

Aber auch der Zuckergehalt des Urins wird durch die Abscheidung der Harnsäure mittelst Bleiessig mit grösserer Genauigkeit erforscht, wie der Verf. mittelst dadurch ein neues reducirendes Mittel, die Essigsäure, hineingebracht wird. Man kann sich leicht davon überzeugen, wenn man Fehling'sche Lösung, mit Natriumacetat versetzt, mit Salzsäure angesäuert und mit Kupfersulfat versetzt, mit Natriumacetat versetzt, im Kochen erhält und tropfenweise mit nur sehr wenig reiner Essigsäure angesäuert setzt. Die vorher klarbleibende Lösung wird trübe und setzt Kupferoxydul ab. Es ist übrigens zu bemerken, dass ich weiss, eine alte Beobachtung, dass essigsäurehaltiges Kupferoxyd in alkalischer Lösung reducirt wird.

### LIII.

## Ueber einige Abkömmlinge des Naphtalidins

Von

**N. Zinin.**

(Aus d. *Bullet. de St. Pétersbourg.*)

Gerhardt hat im Jahre 1845 die Producte untersucht, welche aus dem oxalsauren Anilin entstehen.

bis zum vollkommenen Schmelzen und bis zum der Gasentwicklung (was bei  $180^{\circ}$  C. ungefähr) erhitzt wird, und fand, dass der dabei bleibende aus einem Gemenge zweier Körper besteht, Oxanilid und Formanilid genannt hat.

Jahre darauf hat Delbos das oxalsaure Salz Naphtalidins der Destillation unterworfen und einen Körper, welcher sich bei der Zersetzung des Naphtalidinsalzes durch die Hitze bildet und Naphtalid sein soll. In der Abhandlung des Hrn. Delbos (*de chim. et de phys. 3me série. T. XXI. p. 69*) ist angegeben, um diesen Körper zu erhalten, es am besten zweifach oxalsaure Naphtalidin bis zum gänzlichen Schmelzen zu erhitzen und die erhaltene Masse anhaltend in Wasser zu kochen, wobei das Carbonaphtalid ungeschmolzen bleibt. Diese Angabe schien mir wenig wahr, weil sie der Analogie nicht entspricht, welche zwischen den Erscheinungen zwischen Anilin und Naphtalidin besteht. Dieser Analogie nach sollten sich bei der Behandlung des oxalsauren Naphtalidins, Oxanilid und Formonaphtalid bilden, — und der Verdacht, dass diese Vermuthung in der That vollkommen be-

gründet ist, wird durch folgende Versuche bestätigt. Das oxalsaure Salz sowohl, als auch das neutrale, geben dieselben Erscheinungen dar und geben dieselben Produkte. Nur erhält man bei der Anwendung des neutralen Salzes eine beträchtlichere Menge freien Naphtalidins, auch eine grössere Quantität Oxanaphtalid. Erhitze das gut getrocknete saure Salz in einer Retorte über einem Wasserbade und allmählich bis ungefähr  $200^{\circ}$  C., so fängt es an zu schmelzen und bläht sich in Folge der Entwicklung des Gases auf, welches aus einem Gemenge von Wasserstoff und Kohlensäure besteht und im Mittel 1 Vol. Wasserstoff auf je 2 Vol. des letzteren enthält; gleichzeitlich entwickelt sich viel Wasserdampf. Sobald der Inhalt der Retorte ganz geschmolzen ist und wie Oel fliesst, hört man auf dem Erhitzen auf und lässt ihn erkalten, wobei ein weisses Produkt zu einer strahlig-krystallinischen Masse erstarrt, welche gewöhnlich gegen zwei Drittheile von der

Menge des angewandten Salzes beträgt. Zieht die Masse mit Weingeist aus, so löst sich ein Theil auf und es bleibt ein aus kleinen Schüppchen bestehender Körper ungelöst, welcher sogar in kochender sehr schwer löslich ist und wovon das wenigste sich beim Abkühlen fast vollständig in Form von Blättchen wieder ausscheidet; in Wasser kann der Körper ganz unlöslich nennen. Verdünnte wässrige Lösung, und sogar ziemlich concentrirte Säuren (Schwefelsäure ausgenommen) wirken selbst beim Kochen wenig auf diesen Körper ein; weingeistige Kalilösung greift ihn bei der Kochhitze leicht an und in hinreichend gekochten Flüssigkeit scheidet Wasser Naphtalidin aus, während in der Lösung sich Kali vorfindet. Beim Erhitzen des Körpers mit concentrirten wässrigen Kalilösung (1 Theil Kali auf 10 Wasser) geht die Zersetzung ebenfalls leicht vor und das gebildete Naphtalidin sammelt sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit als ölige Schicht.

Die Analyse des Körpers führt zu der Formel des Oxanaphtalids.

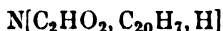
0,433 des bei 100° C. getrockneten Körpers enthält 1,235 Kohlenstoff und 0,190 Wasser, entsprechen 77,64 p. C. Kohlenstoff und 4,87 p. C. Wasserstoff; die Formel  $N_2[C_4O_4, (C_{20}H_7)_2, H_2]$  verlangt 77,64 p. C. Kohlenstoff und 4,70 p. C. Wasserstoff.

Das Oxanaphtalid schmilzt etwa bei 200° C. Bei längerer Zeit einer stärkeren Hitze ausgesetzt, oder der Destillation unterworfen, zersetzt es sich größtentheils und verwandelt sich in Carbonaphtalid, doch entgegen dem Verlaufe desselben dieser Zersetzung und man findet in dem Destillat Carbonaphtalide Oxanaphtalid beigemischt; das Oxanaphtalid kochen mit Weingeist lässt sich aber das Carbonaphtalid rein darstellen, weil es in Weingeist noch viel leichter löslich ist, als das Oxanaphtalid. Bei der Umwandlung des Oxanaphtalids in Carbonaphtalid entwickelt sich Kohlenoxydgas und es bleibt in der Retorte nur ein geringer kohligter Rückstand; unter den Destillaten

lassen sich auch Spuren von reinem Naphtalidin  
weisen.

untersucht man die weingeistige Flüssigkeit, welche  
Oxanaphtalid als ungelösten Rückstand gelassen hat,  
so findet man, dass dieselbe einen Körper enthält, welcher  
in kochendem Wasser ziemlich leicht löst, und aus  
dieser Lösung beim Abkühlen in Form von langen, sei-  
gen, biegsamen Nadeln von weisser Farbe anschießt;  
wenn diese Nadeln, besonders in feuch-  
tem Zustande, einen Stich ins Rosenrothe. Dieser Körper  
ist leicht löslich in Weingeist, schmilzt bei 102° C.  
und kann unverändert fast ganz überdestillirt werden.  
Eine kalte, sogar verdünnte Kalilösung greift ihn leicht an,  
beim Kochen damit sich Naphtalidin ausscheidet  
aus der wässrigen Flüssigkeit unzweideutig Ameisen-  
nachgewiesen werden kann. Starke Säuren zer-  
setzen diesen Körper beim Erhitzen ebenfalls leicht. Die  
Analyse desselben führt zu der Formel des Formonaph-

405 des gut getrockneten Körpers gaben 1,146 Koh-  
lenstoff und 0,195 Wasser, entsprechend 77,14 p. C. Koh-  
lenstoff und 5,34 p. C. Wasserstoff. Die Formel



ergibt 77,19 p. C. Kohlenstoff und 5,26 p. C. Wasser-

Wie die angeführten Versuche beweisen also, dass bei der  
Einwirkung der Hitze auf oxalsaures Naphtalidin sich  
Oxanaphtalid bilden; das letztere zersetzt  
sich aber bei einer stärkeren Hitze und liefert Carbonaph-  
thalin. Die Analogie im Verhalten der oxalsauren Salze des  
Oxanaphtalids und des Naphtalidins in der Hitze stellt sich also  
klar heraus.

## LIV. Notizen.

### 1) Zu v. Babo's Aufsatz über die Zersetzungs- Cinchonins.

Für die Mittheilung der Eigenschaften und der Methyl- und Aethyl-Chinolinverbindung, welche (dies. Journ. LXXII, 73.) veröffentlicht hat, nimmt Williams (Chem. Gaz. No. 369. p. 99.) die Priorität in Anspruch und beschwert sich darüber, dass die Abhandlung v. Babo seiner frühern Notizen widerspricht, habe, da die letztern doch in einem deutschen Journale (dies. Journ. LXIX, 359.) aufgenommen seien. Die Beschreibung namentlich des merkwürdigen Farbens des Körpers so genau mit v. Babo's Beobachtungen einstimmt. Auch habe er ausdrücklich seine Untersuchungen über diesen Gegenstand fortgesetzt würden.

[Wir bemerken hierzu, dass von uns die Bemerkung nicht mit aufgenommen ist, und die Unterlassung die Ursache des Eingriffs in die Abhandlung Herrn Williams wäre, so müssten wir uns für die Schuldigen bekennen. Uebrigens ist die Abhandlung v. Babo's, welche zuerst im Juli- und Augusthefte No. 22 und 23 der Berichte über die Verhandlungen der Gesellschaft f. Beförderung der Naturwissenschaften in Berlin erschienen, nur im Auszuge in den Berichten übergegangen. Im Eingange des Originals steht, dass seine Versuche schon vor mehreren Jahren angestellt worden seien und dass er sie nur veröffentlichte, um Andere auf den Gegenstand aufmerksam zu machen. Er selbst die Bearbeitung aufzugeben sich nicht entschlossen sehe.

2) *Färben der amorphen Baumwolle.*

Das Kupferoxyd-Ammoniaklösung ausgefällte gal-  
baumwolle hat nach Bolley (Ann. d. Chem. u.  
I, 235) die Eigenschaft, Farbstoffe zu binden  
ren. Sie nimmt Alaun- und Zinn-Beizen auf  
ich gut aus mit Quercetin-, Hämatoxylin- und  
lösung. Demnach ist die Farbstoffbindung der Baum-  
durch ihre Structur bedingt.

te und gefärbte gewöhnliche Baumwolle löst  
kupferoxyd-Ammoniak unter Zurücklassung der  
Farbstoffe und daraus schliesst der Verf., dass  
e Baumwolle nicht mit Runge als eine Ver-  
on Beizbasis, Farbstoff und Cellulose bestehn,  
e sich die Faser als eine chemisch veränderte

*Herstellungsweise der Acichloride von Chrom, Wolfram und  
Molybdän und des chromsauren Chlorkaliums.*

Die Äquivalente trockner Chromsäure und was-  
sereisenchlorids geben nach A. Geuther (Ann. d.  
Chem. Pharm. CVI, 239) beim Erwärmen Chromacichlo-  
riderer Hitze unverändertes Eisenchlorid und im  
Eisenoxyd.  $\text{FeCl}_3 + 3\text{Cr} = \text{Fe} + 3(\text{CrO}_2\text{Cl})$ . Es ist  
auf je 3 Aeq. Chromsäure nur 1 Aeq. Eisenchlo-  
rlich, um alle Chromsäure in das Acichlorid zu

In dieselbe Weise entstehen auch das Molybdän-  
am-Acichlorid und zwar operirt man am be-  
in einer einseitig zugeschmolzenen Glasröhre,  
in die betreffenden Säuren glüht und dann den  
Eisenchlorids darüber leitet.

In dieser Reaction schliesst der Verf., dass die An-  
die rationelle Zusammensetzung der Acichloride  
re sauerstoffhaltiger Radicale  $\text{CrO}_2$ ,  $\text{MoO}_2$ ,  $\text{WO}_2$ ,



nicht richtig sei, sonst sollte man die Entstehung von Eisenchlorür erwarten.

Dagegen stimmt die Formel Berzelius' (1828) sehr gut mit jenem Process, in sofern aus  $\text{Fe}_2\text{Cl}_3$  und  $\text{CrCl}_3$  wird  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und  $\text{CrCl}_3$  und das  $\text{CrCl}_3$  verbindet dem übrigen Antheil  $2\bar{\text{Cr}}$ .

[Es ist nicht wohl abzusehen, wie  $\text{FeCl}_3$  zu  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  solle, zwar ist  $\text{CrO}_3 + \text{Fe}_2\text{Cl}_3 = \text{CrO}_2\text{Cl}$  und  $2\bar{\text{Cr}}$  was wird mit dem 3. Atom Sauerstoff der  $\text{CrO}_3$ ?

Das chromsaure Chlorkalium,  $\text{KCl} + 2\bar{\text{Cr}}$ , der Verf. als  $3\bar{\text{K}}\bar{\text{Cr}} + (\text{CrCl}_3 + 2\bar{\text{Cr}})$ , weil es sich aus diesen Constituenten gewinnen lässt. Wenn eine Lösung von 3 Aeq.  $\bar{\text{K}}\bar{\text{Cr}}$ , die schwach mit Essigsäure gesäuert ist, das Chromacichlorid eingetröpfelt wird, so starrt die Flüssigkeit bis auf den letzten Tropfen in Krystallisiren.

#### 4) Einige Doppelverbindungen des Cyanquecksilbers.

Die bisher bekannten Verbindungen des Cyanquecksilbers mit Haloid- oder Sauerstoffsalzen anderer Metalle betrachtet A. Geuther (Ann. d. Chem. u. Pharm. 1842) anders rationell zusammengesetzt, als man gewöhnlich zu thun pflegt, weil es im Wesen der chemischen Verbindung liegt, dass nur solche binäre Verbindungen sich bilden können, die ein gemeinschaftliches Element besitzen. Dem Verf. sind daher für  $2\text{HgCy} + \text{KJ}$  und  $2\text{HgCy} + \text{HgJ}_2$  die eigentlichen Formeln:  $(\text{KCy} + \text{HgCy} + \text{HgJ})$  und  $(\text{HgCy} + \text{HgCy} + \text{HgJ})$ . Diese Ansicht findet ihre Stütze in der Entwicklung von Blausäure durch die allerschwächsten Säuren aus diesen Salzen und in der synthetischen auszuführenden Darstellung aus den je drei Componenten. Trägt man in 1 At.  $\text{KCy} + \text{HgCy}$  Lösung 1 At.  $\text{HgJ}_2$  so erhält man die bekannte Verbindung rasch.

Kocht man lange Zeit dieselbe Lösung des Cyanquecksilberkaliums mit basisch chromsaurem Quecksilberoxyd,

so scheidet sich zuerst basisches Cyanquecksilber aus und die gelbe Mutterlauge liefert schöne gelbe Krystalle von  $\text{KCy} + \text{HgCy} + \text{HgCr}$ .

Das diesem correspondirende schwefelsaure Salz scheint nicht zu existiren.

Analog erhält man die Verbindung  $2\text{HgCy} + \overset{\cdot\cdot}{\text{Ag}}\overset{\cdot\cdot}{\text{N}} + 4\overset{\cdot\cdot}{\text{H}} = (\text{AgCy} + \text{HgCy} + \overset{\cdot\cdot}{\text{Hg}}\overset{\cdot\cdot}{\text{N}} + 4\overset{\cdot\cdot}{\text{H}})$  wenn Cyansilber in der wässrigen Lösung der andern Salze gelöst wird, was sehr leicht geschieht.

Wenn Cyanquecksilber und neutrales schwefelsaures Quecksilberoxyd mit Cyansilber lange Zeit und in viel Wasser gekocht werden, so giebt die eingedampfte Lösung grosse Krystalle (Octaëdersegmente), die in heissem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich sind, durch concentrirte Salpetersäure und Schwefelsäure nicht, durch Natronlauge sogleich zersetzt werden, bei  $80^\circ$  trübe werden, Wasser bis  $240^\circ$  verlieren, dann sich aufblähen und zerlegen. Sie bestehen aus  $\text{AgCy} + \text{HgCy} + \overset{\cdot\cdot}{\text{Hg}}\overset{\cdot\cdot}{\text{S}} + \overset{\cdot\cdot}{\text{H}}$ .

	Berechnet.	Gefunden.	
Ag	25,9	26,0	26,5
Hg <sub>2</sub>	47,97	—	—
Cy <sub>2</sub>	12,49	—	—
O	1,92	—	—
$\overset{\cdot\cdot}{\text{S}}$	9,56	—	10,33
$\overset{\cdot\cdot}{\text{H}}$	2,16	—	3,28

Wenn bei der Darstellung dieses Salzes nicht lange genug gekocht wird, so scheidet sich zuerst ein in Nadeln krystallisirendes aus, welches ebenfalls dieselben Bestandtheile enthält.

### 5) Ueber Quecksilbermethyl.

Die Isolirung dieses Radicals, welche bisher noch nicht versucht zu sein scheint, ist von G. B. Buckton unternommen (Chem. Gaz. No. 370. p. 117.)

Reines Quecksilbermethyljodid, mittelst des Sonnenlichts bereitet, wurde mit Cyankalium gemengt und in

kleinen Portionen destillirt. Das flüssige Destillat wurde mit Wasser gewaschen und über Chlorcalcium rectificirt. Man erhielt eine farblose stark lichtbrechende Flüssigkeit von süßlichem Geruch, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether, sehr leicht flüchtig. spec. Gew. 3,069 und einem Siedepunkt zwischen 100° und 110°. Die Analyse führte zu der Formel  $\text{HgC}_2\text{H}_3$ . Die Zersetzung geschah also:  $\text{C}_2\text{H}_3\text{Hg}_2\text{J} + \text{KCyan} = \text{C}_2\text{H}_3\text{Hg} + \text{KJ}$ . Das Cyan hinterbleibt als Paracyan.

Die Dampfdichte betrug 14,86, berechnet aus der Formel 16,035).

Man kann auch das Quecksilbermethyl aus der Zersetzung des Jodids mittelst Kalihydrat oder Kaliumcyanid erhalten, aber dabei wird viel des Methyls zerlegt, denn  $2(\text{C}_2\text{H}_3\text{Hg}) + 2\text{KH} = \text{C}_2\text{H}_3\text{Hg} + 3\text{H} + 2\text{KJ} + \text{O}_2\text{H}_4$ .

Mit Chlor, Brom, Jod u. s. w. zerlegt sich das Quecksilbermethyl in Methylgas und die Verbindung des Quecksilbers mit dem Halogen:  $2(\text{C}_2\text{H}_3\text{Hg}) + \text{J} = \text{C}_2\text{H}_3\text{Hg}_2\text{J} + \text{C}_2\text{H}_3$ . Besonders leicht ist die Zersetzung mittelst Chlorwasserstoffs und Schwefelsäure:  $2(\text{C}_2\text{H}_3\text{Hg}) + \text{HCl} = \text{C}_2\text{H}_3\text{Hg}_2\text{Cl} + \text{C}_2\text{H}_3$ .

Mit Zinnchlorid bildet das Quecksilbermethyl eine krystallinische Verbindung, die durch Wasser in Zinnchlorid und ein lösliches Zinnsalz zerlegt wird. Eine ähnliche Einwirkung hat Dreifach-Chlorphosphor.

Kautschuk, Harze und Phosphor lösen sich in Methylquecksilber, aber Schwefel nur unbedeutend.

Durch Erhitzen des Quecksilbermethyls mit Kaliumjodid kann man leicht  $\text{C}_2\text{H}_3\text{Hg}_2\text{J}$  erhalten.

Die dem Quecksilbermethyl entsprechende Verbindung hat der Verf. ebenfalls dargestellt. In der That hat sie grosse Neigung in höhern Temperaturen sich zu zersetzen und der Verf. hat nur beobachtet, dass sie bei 100° siedet und mit einer mehr russenden Flamme brennt.

## LV.

Ueber die Beschaffenheit der im Sommer  
1857 gewachsenen Rüben.

Von

Friedrich Michaëlis.

Die Frage: ob in den Zuckerrüben neben dem Rohrzucker noch eine andere Zuckerart enthalten sei? habe ich früher dahin beantwortet, dass in den unreifen, reifen und eingemieteten Rüben, mag der Saft derselben sauer, oder neutral sein, immer nur Rohrzucker enthalten sei.

Ich hatte ermittelt, dass eine Auflösung von Rohrzucker durch Kalk, selbst in einer Temperatur von  $117^{\circ}\text{C}$ . keine Veränderungen erleidet, und behandelte den Saft von jeder der oben angegebenen Arten von Rüben (den unreifen, reifen und eingemieteten) auf die Weise, dass ich ihn mit Bleiessig fällte, die filtrirte Flüssigkeit mit Hydrothionsäure zerlegte, die Flüssigkeit mit Kalk neutralisirte, darauf mit 1 p. C. Kalk aufkochte, die aufgekochte Flüssigkeit mit Kohlensäure übersetzte, nochmals aufkochte, hierauf über 10 p. C. Knochenkohle filtrirte, worauf der Saft bei der Kupferprobe nicht eher eine Ausscheidung von Kupferoxydul bewirkte, als bis das Wasser des Wasserbades in welches das Glas mit der kupferhaltigen Flüssigkeit gestellt wurde, zum Sieden gekommen war.

Diese Erscheinung musste nothwendig obige Antwort herbeiführen.

Als ich ferner nachgewiesen hatte, dass bei der Scheidung des Rübensaftes durch das Freiwerden von Aetzalkalien Rohrzucker zerstört werde, dass aber das Freiwerden von Aetzalkalien und die Zerstörung von Rohrzucker bei der Scheidung durch einen Zusatz von Chlorcalcium verhindert werden könne, wurde obige Behauptung durch die Versuche zur Begründung meines Scheidungs-Verfahrens bestätigt, indem bei den Scheidungen, wenn zu denselben die nöthige Menge Chlorcalcium verwendet worden war, die

Polarisation des geschiedenen Saftes mit der des rohen Saftes in Uebereinstimmung gefunden.

Solcher Versuche habe ich eine grosse macht und zum Theil veröffentlicht. Hier will ich einen derselben anführen der im September 1857 aus Stassfurt gemacht wurde, ungeachtet demselben sich nicht wie in vielen anderen eine vollkommene Uebereinstimmung der Polarisation des rohen und des geschiedenen Saftes gezeigt hat, weil bei demselben, in einem Rübensaft eine grosse Menge Zucker nachgewiesen wurde, wie ich dies nie gefunden hatte und auch später nur noch bei Czakowitzer Rüben annähernd gefunden habe, bei diesem Versuche ein Theil des geschiedenen Saftes mit dem Kalke bis zu einem Dritttheil eingekalkt bevor er wie ein anderer Theil desselben, der Polarisation unterworfen wurde.

Der Saft jener Rüben hatte bei 17,5° C. 1,010 Gewicht. Er polarisirte mit einem Neuntel Blauviolett mischt + 62 p. C. Soleil, + 24,5° Mitscherlich. Die Polarisation war also + 68,88 p. C. S., + 27,2° Mitscherlich. Der Gehalt an Rohrzucker war demnach, da nach demselben maligen Instrumente eine 15 p. C. Zucker enthielt, die Lösung von Rohrzucker in Wasser nach Soleil + 23° und nach Mitscherlich 23° (halb blau, halb violett) polarisirte, der einer Rohrzuckerlösung in Wasser, + 17,97 p. C. nach M. 17,75 p. C. Rohrzucker enthielt.

1000 Grammen Saft

5 „ Kalk

3,5 „ Chlorcalcium

wurden gemischt und bis 94° C. erwärmt. Nach dem Erkalten wurde das Gewicht der geschiedenen Saftlösung durch Zusatz von Wasser auf 1008,5 Gr. gebracht und filtrirt. Der filtrirte Saft wog 816,4 Grammen.

416,4 Grammen des geschiedenen, filtrirten Saftes wurden mit Kohlensäure gefällt aufgekocht. Die Lösung wurde, nachdem es erkaltet war, mit Wasser auf 416,4 Gr. Gewicht gebracht, mit 20 p. C. Kalk versetzt, filtrirt. Der so behandelte Saft hatte

1,07805 spec. Gewicht, polarisirte + 68,5 p. C. S., + 27° M. und war demnach sein Rohrzuckergehalt, gleich der einer Rohrzuckerlösung in Wasser, die nach S. 17,8 p. C. nach M. 17,6 p. C. Rohrzucker enthält.

400 Gr. des geschiedenen filtrirten Saftes wurden bis auf 133,333 Gr. Gewicht eingekocht. Das Einkochte wurde mit Kohlensäure gefällt, hierauf aufgekocht mit Wasser auf das Gewicht von 400 Gr. gebracht und mit 20 p. C. Knochenkohle versetzt, filtrirt. Das Filtrat hatte bei 19,5° C 1,07835 spec. Gewicht, polarisirte 68,5 p. C. S. und 27° M., hatte desshalb einen Rohrzuckergehalt, der gleich war einer Rohrzuckerlösung in Wasser, die nach S. 17,8 p. C. nach M. 17,6 p. C. Rohrzucker enthält.

Die Differenz in der Polarisation des rohen und des geschiedenen Saftes schien mir damals allein darin ihren Grund zu haben, dass bei der Scheidung des Saftes noch nicht genug Chlorcalcium verwendet worden; dass aber sowohl der mit dem Kalke gekochte, als der mit dem Kalke nicht gekochte Saft eine ganz gleiche Polarisation gehabt hatten, schien mir unbedenklich dafür zu sprechen, dass das Polarisirende des Rübensaftes nur Rohrzucker sei.

Die Erscheinung, dass der Rübensaft zu Buckau in der Campagne 18<sup>57/58</sup> von Anfang an und fortwährend sauer war, die Klagen der meisten Fabrikanten über den geringen Zuckergehalt ihrer Rüben und die schlechte Arbeit in ihren Fabriken, während andere mit dem Zuckergehalt ihrer Rüben und theils auch mit der Art, wie sich dieselben verarbeiten liessen, zufrieden waren, bestimmten mich den vorstehenden Versuch bei Rüben aus verschiedenen Gegenden und mit der Abänderung zu wiederholen, dass auf 300 Gr. Saft 1,8 Gr. Aetzkalk und 1,2 Gr. Chlorcalcium zur Scheidung verwendet, die geschiedenen Säfte niemals mit dem Kalke verdampft und mit Kohlensäure neutralisirt, sondern sofort über 50 p. C. Knochenkohle filtrirt und zuletzt noch der Kupferprobe unterworfen wurden. Auch beschloss ich noch verschiedene andere Versuche mit den hierbei gewonnenen Rübensäften anzustellen.

Ich will die Resultate der mit den Säften auf die zuerst angegebene Weise angestellten Versuche in einer Ta-

belle zusammenstellen und dieser Tabelle ein Vergleichung der ausserdem mit den gewonnenen Säften aus denselben Versuchen folgen lassen; diese Resultate vergleichbarisch zusammenstellen und dieser Tabelle ein Vergleichung aus den Versuchen folgen lassen.

Ich bemerke jedoch, dass bei den Versuchen mit dem Soleil'sche Instrument angewendet wurde, welches früher angewendet habe, das für eine Rohrzucker enthaltende Rohrzuckerlösung 57,5 p. C. für eine Lösung die in 100 C. C. 15 Gr. Rohrzucker enthält 54,2 p. C. zeigt. Von meinem Mitscheider Instrumente hatte ich mich aus Gefälligkeit gegen zu diesen Versuchen ein neues Instrument angewendet, welches für halb blau halb roth bei einer 15 p. C. enthaltenden Lösung nur 21,9, und für eine Lösung in 100 C. C. 15 Gr. Rohrzucker enthält nur 20,6 p. C. der Inversion der ersten Art der Zuckerlösung die Drehung nach Links für halb blau halb roth 8,45° zeigt.

Im August 1858 habe ich dasselbe eine zweite Probe unterworfen, seine Rechtsdrehung ist jetzt die 21,67° des Instrumentes, nämlich für halb blau halb roth bei der ersten und 21,67° bei der zweiten Art der Zuckerlösung. Die Linksdrehung ist 8,45° für die erste Art der Zuckerlösung und 7,96° für die zweite Art der Zuckerlösung.

Nach diesen Drehungen habe ich in den folgenden Tabellen die bei dem fehlerhaften Instrumente beobachteten Drehungen rectificirt.

Diese Versuche zeigen zunächst:

1) Direct zu Berechnungen brauchbare Polarisationen werden erhalten, wenn man dieselben auf Flüssigkeiten von gleichem Volum bezieht, wesshalb ich auch in den folgenden die Polarisationen für 100 C. C. der an der Flüssigkeit berechnen werde.

2) Eine so grosse Verschiedenheit im Resultate der Rüben ganz nahe gelegener Orte mit gleicher Lage und gleicher Bodencultur, wie ich sie früher in den Versuchen nie bemerkt habe.

3) Der Saft aller Rüben des Jahres 1857

was in den 19 Jahren da ich Zuckerfabrikant bin nicht der Fall gewesen ist.

4) Von allen geschiedenen Säften wurde das Kupferoxyd in der Kupferprobe früher zu Kupferoxydul reducirt als es nach meinen früheren Versuchen der Fall sein durfte.

5) Eine gegen die Polarisation des rohen Saftes mit der Zeit der Aufbewahrung steigende Zunahme der Polarisation des geschiedenen Saftes. Namentlich zeigen diese Znnahme der Polarisation die geschiedenen Säfte der welken Rüben unter No. 11, 14 und 15.

Welche Ursachen veranlassen das von den Rüben früherer Jahre abweichende Verhalten der Rüben des Jahres 1857 und welche links polarisirende Substanz bildet sich beim Aufbewahren dieser Rüben, verringert die Polarisation des rohen Saftes, verschwindet bei der Scheidung, und macht, dass der geschiedene Saft stärker polarisirt als der rohe?

Französische Chemiker behaupten, dass Asparagin in der Rübe enthalten sei, das in einer sauren Flüssigkeit stark rechts, in einer alkalischen Flüssigkeit schwach links dreht.

Obwohl nach diesen Polarisationen des Asparagins, die bei den Rübensäften des Jahres 1857 beobachteten Polarisationen in diesen Säften kein Asparagin vermuthen liessen, habe ich zur Auffindung desselben dennoch die folgenden Versuche angestellt.

#### A. Versuche zur Auffindung von Asparagin.

a) Von dem Buckauer Rübensaft No. 4 der Tabelle wurden 116 C. C. der zur Polarisation gebildeten, bleihaltigen Flüssigkeit mit Hydrothionsäure gefällt, filtrirt und das Schwefelblei ausgesüsst. Das Filtrat wurde im Wasserbade bis zur Syrupsdicke verdampft, dieser Syrup wurde in einem Platintiegel in schmelzendes Eis gestellt und 72 Stunden in dieser Umgebung gelassen. Es war aus demselben kein Asparagin krystallisirt.

b) Von dem Trohser Rübensaft No. 7 wurden 300 Gr. mit 6 Tropfen Schwefelsäure und Bierhefe versetzt bei 30° C. in einer Entbindungsflasche, welche mit einem durch-



bohrten Korke verschlossen wurde, in welchen an beiden Enden offene Glasröhre eingepasst Gähren gebracht und die Gähnung 72 Stunden u Die gegohrene Flüssigkeit wurde filtrirt, das F bei  $9^{\circ}$  C. 1,0023 spec. Gewicht. 54 C. C. des F den mit 6 C. C. Bleiessig vermischt filtrirt. Die keit polarisirte  $0^{\circ}$ . 200 C. C. des Filtrats wurde serbade zur Verflüchtigung des Weingeistes verda auf wurde das Volum des Rückstandes durch V 200 C. C. gebracht und diese Flüssigkeit mit  $\frac{1}{2}$  V essig vermischt, filtrirt.

160 C. C. der filtrirten Flüssigkeit, welche a Saft gebildet waren, wurden mit Hydrothionsäur filtrirt. Das Filtrat wurde im Wasserbade eing Eingedickte in einem Silbertiegel in schmelzen stellt und in dieser Lage 72 Stunden erhalten Eingedickten hatten sich Krystalle gebildet, w Asparagin waren und sich deshalb leicht in V  $0^{\circ}$  Temperatur lösten.

c) 300 Gr. Saft der Kleinottersleber Rüben den wie im vorigen Versuche der Gähnung u und die gegohrene Flüssigkeit aus einer Retorte apparat, in dem die Temperatur auf  $0^{\circ}$  gehalten destillirt bis 150 Gr. überdestillirt waren.

Das Destillat hatte bei  $15,55^{\circ}$  C 0,98095 spec enthielt folglich 12,26% Richter Alkohol, w Alkohol für 100 Theile Saft 6,13% Richter b die, da 100 Gewichtstheile Rohrzucker 53,81 Gew Alkohol geben, in 100 Gewichtstheilen Saft 11,39 theile Rohrzucker anzeigen, so dass durch die G 100 C. O. Saft, da derselbe bei  $17,5^{\circ}$  C. 1,0623 wicht hatte, bei dieser Temperatur 12,1 Gr. F ermittelt waren. Diess Resultat entspricht dem dur polarisation ermittelten Gehalte des Saftes an K nicht, und giebt ein Zeugniß ab, dass die Gäh Destillation des Rübensaftes zur Erzielung eine baren Resultates noch mit mehr Umsicht, als war, angestellt werden müsse.

Der Rückstand von der Destillation wurde t

dem Filter Verbleibende so lange mit Wasser aus- bis 300 Gr. filtrirter Flüssigkeit gewonnen waren. Die resultirende Flüssigkeit wurde mit 50 p. C. Knochen- ersetzt, filtrirt. Sie polarisirte 0° enthielt also kein Invertzucker.

Von dem Dodendorfer Rübensaft No. 9 wurden 100 Gr. mit 8 Tropfen Schwefelsäure und Bierhefe in einer mit vorher angegebenem Kühlapparat, wie früher beschrieben, gären gelassen, wobei die gährende Flüssigkeit überlassen wurde, dass auch dieser Versuch kein genaues Resultat lieferte. Nichts desto weniger wurde die Flüssigkeit 24 Stunden destillirt, das Destillat rectificirt und die resultirende Flüssigkeit durch Wasser auf 200 Gr. Gewicht verdünnt. Diese 200 Gr. zeigten an einem genauen Alkoholometer 13,5 p. C. Tralles gleich 10,92 p. C. Richter, während der Saft nur für 10,15 p. C. Rohrzucker sprechen, also 100 C. C. Saft von 1,06273 spec. Gewichte bei 17,77 Gr. Rohrzucker enthalten hätten, während die Inversion 11,99 Gr. in ihnen nachgewiesen hatte; also auch dieser Versuch, wie zu erwarten war, als Scheiterversuch keine Beachtung verdiente. Die gegohene Flüssigkeit über 50 p. C. Knochenkohle filtrirte Flüssigkeit polarisirte 0°. Es war also kein Asparagin in derselben. Man kann nun nach den vorstehenden Versuchen annehmen, dass in den Rübensäften von 1857 kein Asparagin und ferner auch keine andere links polarisirende Substanz als ein links polarisirender Zucker enthalten sein kann, es sei denn, dass diese Substanz gleich dem Zucker, durch die Gährung zerstört werde, so wurde, um im Rübensaft neben dem Rohrzucker eine andere Zuckerart nachzuweisen, der Weg der Inversion betreten.

*Uebersicht der Resultate des achtzehn hundert sieben und fünfziger Rübensaftes zur Inversion.*

Um die Genauigkeit meiner Instrumente zu wissen, wie viel eine Lösung von 15,919 Gr. Rohrzucker in Wasser bis zum Sieden von 100 C. C. bei 17,5° C., also eine 15 p. C. Rohrzucker enthaltende Rohrzuckerlösung nach ihrer Inversion polarisirt, wurden folgende Versuche angestellt.

a) 300 Gr. einer solchen Rohrzuckerlösung mit 0,450 Gr. Weinsteinssäure  $\frac{1}{2}$  Stunde gelinde Hierauf wurde in die Flüssigkeit nach und nach zerriebener cärrarischer Marmor gegeben, worauf lindentem Aufbrausen die Flüssigkeit abgekühlt u Wasser auf das Gewicht von 302,64 Gr. gebracht Die über 50 Gr. Knochenkohle filtrirte Flüssigkeit bei 15° C. nach Links.

20,33 p. C. S.

7,9° M.

nach 24 Stunden

21,66 p. C. S.

8,4° M.

so dass also 21,66 p. C. S. und 8,4° M. nach Links Fruchtzucker anzeigen als aus einer Rohrzuckerlösung steht, die in 100 C. C. 15,919 Gr. Rohrzucker enthält in der sich, da 100 Theile Rohrzucker zu 105,20 Fruchtzucker werden 16,76 Gr. Fruchtzucker befi

b) 100 C. C. solcher Rohrzuckerlösung wurde mit 10 C. C. Chlorwasserstoffsäure gemischt.

33 C. C. dieser Mischung wurden in einer an einem Ende zugeschmolzenen Glasröhre, welche 1 meter lang 2 Decimeter weit war, bei schräger Stellung in einem Wasserbade bis 68° C. erwärmt und dieser Temperatur  $\frac{1}{4}$  Stunde erhalten, während das obere Ende der Röhre durch ein übergestülptes Becherglas geschlossen war, wobei ein Verdampfen aus der Röhre statt fand, indem die Dämpfe sich innerhalb der Röhre abkühlten, über das Wasserbad hinausreichender niederschlugen und dieser Niederschlag sich vor dem unteren Ende der Röhre nicht bis zur Höhe von 35 Decimeter ansetzte. Nach dem Erkalten bis zu 15° C. wurde die Röhre umgedreht, die Flüssigkeit in derselben gut umgeschüttelt und filtrirt. Sie polarisirte nach 24 Stunden nach Links

19,7 p. C. S.  $+\frac{1}{100} = 21,67$  p. C. S.

7,68° M.  $+\frac{1}{100} = 8,45°$  M.

21,67 p. C. S. und 8,45° M. nach Links zeigen also eine Rohrzuckerlösung an, die in 100

htzucker enthält, als aus 15,919 Gr. Rohrzucker  
version entstehen, nämlich 16,76 Gr. Fruchtzucker.

elbe Versuch wurde mit einer Rohrzuckerlösung,  
100 C. C. 15 Gr. Rohrzucker enthielt, wiederholt.

sigkeit polarisirte bei 15° C. nach Links

$$18,6 \text{ p. C. S.} + \frac{1}{10} = 20,46 \text{ p. C. S.}$$

$$7,24^\circ \text{ M.} + \frac{1}{10} = 7,96^\circ \text{ M.}$$

5 p. C. S. und 7,96° M. nach Links zeigen also in

Rohrzuckerlösung, die der Inversion unterworfen

5 Gr. Rohrzucker oder 15,789 Gr. Fruchtzucker an.

100 Gr. des geschiedenen, über Kohle filtrirten

Kleinotterleber Rübensaftes No. 8 wurden auf dieselbe

Art in demselben Verhältnisse wie in a) behandelt.

polarisirte nach 24 Stunden bei 15° C. nach Links

$$19 \text{ p. C. S.}$$

$$7,42^\circ \text{ M.}$$

n 21,66 p. C. S. und 8,4° M. nach Links in 100 C. C.

des Rohrzucker durch Weinsteinsäure entstandenen

Zuckerlösung 15,919 Gr. Rohrzucker anzeigen, so

100 C. C. des ausgeschiedenen Kleinotterleber

safes nach S. 13,94 und nach M. 13,97 Gr. Rohr-

erhalten.

Das Resultat und andere Versuche mit diesem In-

versionsverfahren, die sehr veränderliche Polarisirungen

veranlassten mich, im Folgenden nur die Inver-

sion mit Chlorwasserstoffsäure anzuwenden. Jetzt halte

ich, dass diess Resultat mehr Berücksichtigung ver-

dient, als ich damals glaubte und werde es daher gleich-

falls die Tabelle aufnehmen.

100 C. C. des mit Bleieisig gefällten, filtrirten Doden-

leber Rübensaftes No. 9 und 5 C. C. Chlorwasserstoffsäure

gemischt.

10 C. C. dieser Mischung wurden wie in b) behandelt,

polarisirt nach 24 Stunden nach Links

$$13,4 \text{ p. C. S.} + \frac{2}{3} = 16,29 \text{ p. C. S.}$$

$$5,2^\circ \text{ M.} + \frac{2}{3} = 6,35^\circ \text{ M.}$$

entsprechen 21,67 p. C. S. und 8,45° M. einer Frucht-

zuckerlösung, die aus einer Rohrzuckerlösung gebildet

ist, welche in 100 C. C. 15,919 Grm. Rohrzucker ent-

hielt, so waren in 100.C. C. Dodendorfer Rübensaft 11,97 Gr. nach M. 11,96 Grm. Rohrzucker.

e) Der Saft der welken Rüben No. 11 wurde zu einem Versuche mit Inversion, sondern auch einem letzten Gährungsversuche verwendet.

α) 50 C. C. des mit Bleiessig versetzten filtrirten Saftes wurden mit 5 C. C. Chlorwasserstoffsäure gemischt. 33 C. C. dieser Mischung wurden, wie in b) behandelt. Sie polarisirten nach Links bei 15° C.

13,9 p. C. S. +  $\frac{3}{4}$  = 16,93 p. C. S. = eine in 100 C. C. enthaltende Rohrzuckerlösung.

5,42° M. +  $\frac{3}{4}$  = 6,62° M. = einer in 100 C. C. enthaltenden Rohrzuckerlösung.

β) 400 Gr. desselben Rübensaftes wurden in einer sehr geräumigen Retorte mit Kühlapparat früher in Gährung gebracht und in dieser Gährung erhalten. Die gährende Flüssigkeit stieg nach 48 Stunden, wo die Gährung beendet schien, durch ein Wasserbad destillirt bis 200 Gr. Destillat erhalten waren. Es hatte das Destillat 0,98179 spec. Gewicht, enthielt 11,6 p. C. Richter Alkohol, so dass 100 Gew. Theile Saft 5,8 Gewichtstheile Alkohol gegeben hätte. 100 Gewichtstheile Saft 10,77 Gewichtstheile Alkohol enthalten. Da der Saft bei 17,5° C. 1,0624 spec. Gewicht hatte, so enthalten bei dieser Temperatur 100 Gew. Theile Saft 11,44 Gr. Rohrzucker. Der Rückstand von der Gährung wurde filtrirt und das auf dem Filter Zurückbleibende lange mit Wasser ausgesüsst, bis 400 Gr. Flüssigkeit erhalten waren.

360 C. C. dieser Flüssigkeit wurden mit 40 C. C. Bleiessig gemischt filtrirt. Das Filtrat polarisirte nach Rechts, also kein Asparagin.

f) Von dem bleihaltigen Saftes der Rüben No. 11 wurden 50 C. C. mit 5 C. C. Chlorwasserstoffsäure gemischt.

33 C. C. dieser Mischung, wie in b) behandelt, polarisirten bei 15° C. nach Links 16 p. C. S. +  $\frac{3}{4}$  = einer in 100 C. C. 14,36 Gr. Rohrzucker enthaltenden Rohrzuckerlösung.

$6,25^{\circ}$  M. +  $\frac{3}{10} = 7,64 =$  einer in 100 C. C. 14,39 Gr. Rohrzucker enthaltenden Rohrzuckerlösung.

Von dem geschiedenen und über Kohle filtrirten Saft wurden 50 C. C. mit 5 C. C. Chlorwasserstoffsäure gemischt.

33 C. C. dieser Mischung wie in b) behandelt, polarisirten bei  $15^{\circ}$  C. nach Links 17,8 p. C. S. +  $\frac{1}{10} = 19,57$  p. C. S. = einer in 100 C. C. 14,38 Gr. Rohrzucker enthaltenden Rohrzuckerlösung.

$6,96^{\circ}$  M. +  $\frac{1}{10} = 7,66 =$  einer in 100 C. C. 14,43 Gr. Rohrzucker enthaltenden Rohrzuckerlösung.

g) Von dem bleihaltigen Saft No. 13 wurden 50 C. C. mit 5 C. C. Chlorwasserstoffsäure gemischt.

33 C. C. dieser Mischung, wie in b) behandelt, polarisirten nach Links bei  $15^{\circ}$  C. 15 p. C. S. +  $\frac{3}{10} = 18,32$  S. gleich einer in 100 C. C. 13,46 Gr. Rohrzucker enthaltenden Rohrzuckerlösung.

$5,84^{\circ}$  M. +  $\frac{3}{10} = 7,14^{\circ}$  M. = einer in 100 C. C. 13,45 Gr. Rohrzucker enthaltenden Rohrzuckerlösung.

50 C. C. des ausgeschiedenen über Kohle filtrirten Saftes wurden mit 5 C. C. Chlorwasserstoffsäure gemischt.

33 C. C. dieser Mischung wurden wie in b) behandelt, sie polarisirten nach Links bei  $15^{\circ}$  C. 16,7 p. C. S. +  $\frac{1}{10} = 18,37$  p. C. S. = einer in 100 C. C. 13,49 Gr. Rohrzucker enthaltenden Rohrzuckerlösung.

$6,35^{\circ}$  M. +  $\frac{1}{10} = 7,2^{\circ}$  M. = einer Rohrzuckerlösung, die in 100 C. C. 13,55 Gr. Rohrzucker enthält.

h) Von dem bleihaltigen Saft No. 14 wurden 30 C. C. mit 3 C. C. Chlorwasserstoffsäure gemischt, wie in b) behandelt. Sie polarisirten nach Links bei  $15^{\circ}$  C. 14,5 p. C. S. +  $\frac{3}{10} = 17,72$  p. C. S. gleich einer Rohrzuckerlösung, die in 100 C. C. 13,02 Gr. Rohrzucker enthält.

$5,63^{\circ}$  M. +  $\frac{3}{10} = 6,8^{\circ}$  M. gleich einer Rohrzuckerlösung, die in 100 C. C. 12,96 Gr. Rohrzucker enthält.

Von der geschiedenen über Kohle filtrirten Flüssigkeit wurden 30 C. C. mit 3 C. C. Chlorwasserstoffsäure gemischt, wie in b) behandelt, sie polarisirten nach Links bei  $15^{\circ}$  C. 16,3 p. C. +  $\frac{1}{10} = 17,93$  p. C. S. gleich einer

Rohrzuckerlösung, die in 100 C. C. 13,17 Gr. enthält.

$6,35^{\circ} \text{ M.} + \frac{1}{10} = 6,98^{\circ} \text{ M.}$  gleich einer Lösung, die in 100 C. C. 13,15 Gr. Rohrzucker

300 Gr. des Saftes wurden in einer Flasche, wie früher der Gährung unterworfen, reine Flüssigkeit wurde mit  $\frac{1}{4}$  Bleiessig versetzt, Filtrat mit Hydrothionsäure zerlegt, filtrirt und bade eingedickt. Aus der syrupsdicken Flüssigkeit tallisirte kein Asparagin.

i) 50 C. C. des mit Bleiessig gemischte Rübensaftes No. 15 wurden mit 5 C. C. Chlorwasserstoffsäure vermischt.

33 C. C. dieser Flüssigkeit wurden wie in b) sie polarisirten nach Links bei  $15^{\circ} \text{ C.}$  14 p. C. 17,1 p. C. S. gleich einer Rohrzuckerlösung, die 12,56 Gr. Rohrzucker enthält.

$5,46^{\circ} \text{ M.} + \frac{2}{3} = 6,67^{\circ} \text{ M.}$  gleich einer Rohrzuckerlösung, die in 100 C. C. 12,56 Gr. Rohrzucker enthält.

90 C. C. geschiedener und über Kohle filtrirt saft wurden mit 10 C. C. Bleiessig versetzt, filtrirt

50 C. C. dieser Flüssigkeit wurden mit 5 C. C. wasserstoffsäure versetzt, filtrirt.

33 C. C. dieser Flüssigkeit wurden wie in b) sie polarisirten nach Links bei  $15^{\circ} \text{ C.}$  12,9 p. C. 15,77 p. C. S. gleich einer Rohrzuckerlösung, die 11,58 Gr. Rohrzucker enthält.

$5,02^{\circ} \text{ M.} + \frac{2}{3} = 6,13^{\circ} \text{ M.}$  gleich einer Rohrzuckerlösung, die in 100 C. C. 11,55 Gr. Rohrzucker enthält.

Um die unter A und B erhaltenen Resultate zu sehen und die Rechtspolarisationen der Säfte mit den Linkspolarisationen und den letzten Gährungsversuchen beider vergleichen zu können, habe ich nachstehende Tabelle (II.) angefertigt.

#### Folgerungen aus den angestellten Versuchen

Aus den angestellten Versuchen möchte ich folgende Folgerungen ziehen:

1) Dass die in dem Jahre 1857 gewachsenen Rüben kein Asparagin enthalten haben, und dass in dem Jahre 1857 gewachsenen Rüben kein Asparagin nicht enthalten sei.

2) Dass in dem warmen und trocknen Sommer des Jahres 1857 die Erscheinung, dass Rüben auf Saamen auf Boden derselben Beschaffenheit wie der Boden in der Umgebung von Magdeburg, bei ringer Entfernung von einander einen höchsten Zuckergehalt enthalten, welcher bei den

er Rüben.	Zeit Reue	gehalt d. Saftes an ucker gefund. durch undenen speci- Gewichte in die er Grammen von ucker die in 100 enthalten sind.	Aus dem spe- cifischen Ge- wichte be- rechn. Pro- centgehalt d. Saftes nach der Brix'schen Spindel.	Durch andere Körper herbeigeführter grösserer Procentgehalt nach der Brix'schen Spindel gegen den nebenstehenden Pro- centgehalt des Saftes an Rohrzucker.	Im geschie- denen Saft schieb sich in der Ku- pferprobe Kupferoxy- dul aus nach Celsius bei
1/2 Meile von Mag- urg.	6. s	10,53	12,63	2,10	94°
Meile süd- Magde- rg.	3. s	12,77	15,41	2,64	94°
ersleben 1 dwestlich deburg.	6. s	13,02	15,3	2,28	94°
s. No. 1.	13. s	12,01	14,27	2,26	94°
l-Magde- teile nörd- Magde- rg.	17. s	10,53	12,61	2,08	94°
im König- Polen.	23. s	14,93	17,36	2,43	94°
1/2 Meilen on Magde- rg.	25. s	12,49	15,5	3,01	94°
tersleben, No. 3. ner andern haft.	15. s	13,02	15,23	2,21	94°
orf, 1 1/2. üdwestlich gdeburg.	21. s	11,30	14,32	3,02	94°
eben bei erstadt.	26. s	14,10	17,58	3,48	94°
nt, Rüben elk.	8. s	10,94	15,25	4,31	42,5°
nt, Rüben g welk.	18. s	13,38	16,77	2,39	94°
nt, Rüben g welk.	4. s	12,0	14,75	2,75	94°
n, Rüben g welk.	1. s	11,69	15,25	3,56	94°
nt, Rüben g welk.	28. s				



Nach der Rechts- polarisation ent- hielten 100 C. C. er Saft gegen C.C. geschie- en in Gram- an Zucker.	Nach der Links- Polarisation ent- hielten 100 C. C. roher Saft gegen 100 C. C. des ge- schiedenen in Grammen an Rohrzucker.	Nach der Links-Polarisa- tion enthielten 100 C. C. roher Saft gegen den Ge- halt von 100 C. C. des rohen und geschiedenen Saftes nach der Rechts- Polarisation an Zucker in Grammen.	Asparagin wurde im Saft ge- sucht und	Bemerkungen.
			nicht ge- funden.	—
			nicht ge- funden.	—
—	—	+ 0,10	nicht ge- funden.	Die Inversion war mit Weinsteinsäure bewirkt.
—	—	+ 0,13		
—	—	+ 0,10		
—	—	+ 0,13		
—	—	— 0,02	—	—
—	—	— 0,03		
—	—	— 0,02		
—	—	— 0,03		
— 0,86	—	+ 1,68	nicht ge- funden.	Rüben sehr welk; und angenehm, dass aller Alkohol aus Roh- zucker gebildet worden sei, was bei 17,50 C. in 100 C. C. Saft durch die Gährung 11,67 Gr. Rohrzucker nachgewiesen.
— 0,90	—	+ 1,74		
		+ 0,82		
		+ 0,84		
— 0,27		+ 0,38	—	Rüben wenig welk.
— 0,26		+ 0,40		
	— 00,2	+ 0,11		
	— 00,4	+ 0,14		
— 0,12	— 0,03	+ 0,85	—	Rüben wenig welk.
— 0,12	— 0,10	+ 0,84		
		+ 0,73		
		+ 0,72		
— 0,30	— 0,15	+ 0,87	nicht ge- funden.	Rüben wenig welk.
— 0,27	— 0,19	+ 0,81		
		+ 0,57		
		+ 0,54		
— 0,58	— 0,98	+ 1,60	—	Rüben wenig welk.
— 0,58	— 1,01	+ 1,58		
		+ 1,02		
		+ 1,00		

geringem Zuckergehalte aus mangelndem Regen, mit grösserem Zuckergehalte aus zur rechten Zeit eingetroffenem Regen entsprungen sei, womit in Kleinotterleben angestellte Erkundigungen übereinstimmen.

Nicht trockne Wärme, sondern Wärme in Verbindung mit Regen begünstigt die Bildung des Zuckers.

3) Dass der abnorme und trockne Sommer des Jahres 1857 eine Veränderung des Rübensaftes herbeigeführt habe, durch welche er sauer war.

Anhaltende trockne Wärme erzeugt saure Rübensäfte.

4) Dass in den Zuckerrüben des Jahres 1857, ungeachtet der sauren Beschaffenheit ihrer Säfte, doch kein anderer Zucker als Rohrzucker gebildet worden sei, dass aber durch die saure Beschaffenheit der Säfte in den eingemieteten Rüben bei dazu günstigen Veranlassungen aus einem Theile des Rohrzuckers zuerst ein 0 dann ein links polarisirender Zucker entstanden sei, der mit der Zeit, besonders beim Welkwerden der Rüben, sich in seinen Eigenschaften immer mehr dem Fruchtzucker näherte.

Die saure Beschaffenheit des Rübensaftes veranlasst beim Aufbewahren der Rüben die Bildung anderer Zuckerarten neben dem Rohrzucker.

5) Dass der aus dem Rohrzucker zuerst in den Rüben sich bildende 0 polarisirende Zucker bei der Scheidung in seiner Polarisation nicht verändert wird. Dass aber der aus dem 0 polarisirenden Zucker sich zunächst in der Rübe bildende links polarisirende Zucker bei der Scheidung in 0 polarisirenden verwandelt wird, dass sowohl der durch die Scheidung nicht veränderte 0 polarisirende Zucker, als auch der durch die Scheidung entstehende 0 polarisirende Zucker in der Kupferprobe das Kupferoxyd zu Kupferoxydul bei 94° C. reduciren, und dass deshalb diese Eigenschaft wahrscheinlich auch dem 0 und dem links polarisirenden Zucker der Rübe zukomme.

Dass der in Rede stehende links polarisirende Zucker des rohen Saftes gährungsfähig sei, und dass diese Eigenschaft auch wahrscheinlich dem in der Scheidung sich bildenden und dem in der Rübe entstehenden 0 polarisirenden Zucker zukomme, da beide durch Inversion in links polarisirenden Fruchtzucker verwandelt werden können.

Für beide Zuckerarten, die sich durch ihre Eigenschaften als bis jetzt unbekannte Zuckerarten charakterisiren, schlage ich, da beide in der Zuckerrübe (τρυγλον) vorkommen und beide zur Gruppe der Glykose, Dulkose und Mykose gehören, die Namen *Links-Teutlose* und *Null-Teutlose* vor.

6) Dass der in den Rüben aus der Links-Teutlose ent-

stehende, dem Fruchtzucker sich noch mehr Zucker, bei der Scheidung zum Theil zerstört einen Zucker zurücklasse, der schon bei 4 Kupferprobe das Kupferoxyd zu Kupferoxydul

7) Dass die Erscheinung, dass sich die Jahres 1857 in den Miethen stärker erhitzt leichter angefangen haben zu faulen, als in den Jahren aus dem trocknen Zustande der Rüben Bodens und der sauern Beschaffenheit des entsprungen sei, welche letztere bei der unterständen eintretenden Erwärmung der Rüben von Null- und Links-Teutlose veranlasste.

Zu Buckau wurden seit 17 Jahren die Rüben 3 Fuss breiten nach oben keilförmig zulau etwa 24 Fuss langen Miethen, die sofort mit f beworfen wurden, eingemietet. Sechszehn J sich die Rüben in diesen Miethen ausgezeichnet in der Campagne  $\frac{5}{8}$  hatten sich die Rüben in o erhitzt und dadurch eine Veränderung erlitten cher in mehreren Miethen eine Fäulniss sich Da die Rüben in der Fabrik der Herren K Boekelmann zu Kleinottersleben auch in der  $\frac{5}{8}$  vorzüglich waren, so habe ich mich bei die nach der Art ihres Einmietens erkundigt un dass sie eben so einmieten lassen wie bis jetzt eingemietet wurde, dass aber bei ihnen die Mi an den Enden 18 Zoll offen bleiben und hier e tretender Kälte geschlossen werden.

Ein zu trockner Boden und eine saure Be des Rübensaftes erschwert die Aufbewahrung

8) Dass die saure Beschaffenheit des Rüb der Campagne  $\frac{5}{8}$  und in vielen Fällen der liche Gehalt in demselben an Null- und Lin die Veranlassung gewesen sind, dass in der Ca die Gewinnung des Zuckers aus dem Rübensaft Fabriken so schwierig gewesen ist, da ein sau saft leichter in Gährung übergeht, als ein n und da ferner auch von der Null- und Links-T zunehmen ist, dass sie leichter gähren als Eine saure Beschaffenheit des Rübensaftes und desselben von Arten der Teutlose erschweren arbeitung auf Zucker.

9) Dass zu einer zuverlässigen Bestimmung zuckergehaltes im Rübensaft durch Lichtpolar zweckmässigsten ein Rübensaft verwendet wird mit der hinreichenden Menge Chlorcalcium wurde.

## LVI.

## Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium der Universität zu Prag.

Von

Friedrich Rochleder.

(Aus den Sitzungsber. der k. Akad. der Wissenschaften. 1858.)

## 1) Ueber den Galläpfelgerbstoff.

Da Herr Kawalier durch die Behandlung mit Bleisalzen nicht im Stande gewesen war, reinen Gerbstoff darzustellen, d. h. eine Substanz, die bei der Zersetzung keine Ellagsäure und keinen Zucker gegeben hätte, so suchte er auf eine andere Weise zum Ziele zu gelangen.

Tannin (von Hrn. Merk in Darmstadt dargestellt) wurde in der kleinsten erforderlichen Menge Wasser gelöst, mit wenig Bleizuckerlösung versetzt und nach fortgesetztem Schütteln der Niederschlag durch ein Filter von der Flüssigkeit getrennt. Das Filtrat giebt auf Zusatz von Wasser einen Niederschlag, der ebenfalls durch ein Filter entfernt wurde. Dieser letztere Niederschlag lieferte nach dem Vertheilen in Wasser und Behandeln mit Schwefelwasserstoff eine stark gefärbte, äusserst unreine Gerbsäure. Die von diesem Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit wurde durch Bleizuckerlösung in drei Portionen ausgefällt.

Die erste dieser Fällungen gab nach dem Auswaschen mit Wasser, Vertheilen in Wasser, Zersetzen mittelst Schwefelwasserstoff und Entfernung des Schwefelbleies durch ein Filter, eine Lösung, welche nach dem Vertreiben des Schwefelwasserstoffs in der Wärme durch Kohlensäuregas bei der Behandlung mit Salzsäure, bei Ausschluss der Luft, ziemlich viel Ellagsäure lieferte. Dieser Antheil der Gerbsäure enthielt also eine nicht unbedeutende Menge einer Verunreinigung.

Die zweite Fällung wurde nach dem Auswaschen mit Wasser ebenfalls durch Schwefelwasserstoff unter Wasser

zersetzt, in einem Strom von Kohlensäuregas schüssige Schwefelwasserstoff verjagt, nachdem das Blei durch ein Filter entfernt war.

Diese Lösung des Gerbstoffes wurde mit ein wenig von Brechweinstein versetzt, und da hiedurch keine Trübung, aber keine Fällung der Flüssigkeit herbeigeführt wurde, etwas kohlensaures Ammoniak zugefügt. Hierdurch entstand ein bedeutender Niederschlag, der auf einem Filter gesammelt und mit heissem Wasser ausgewaschen wurde. Das Wasser vertheilt und durch Hydrothiongas zersetzt. Die vom Dreifach-Schwefelantimon abfiltrirte Flüssigkeit wurde durch Erwärmen in einem Strom von Kohlensäuregas von Schwefelwasserstoff befreit und über Schwefelblei *in Vacuo* verdunstet. Nach kurzem Verweilen unter einem Filter tritt eine starke Trübung der Flüssigkeit ein, welche sich eine, nach dem Trocknen bräunlich gefärbte Masse absetzt. Nach Entfernung dieser Flüssigkeit durch ein Filter hat man eine fast ganz reine Lösung von Galläpfelgerbstoff, die beim Verdunsten einen farblosen, amorphen Rückstand lässt, der bei der rige Lösung bei der Behandlung mit Salzsäure in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas keine Ellagsäure giebt. Neben Gallussäure entstand neben Gallussäure eine kleine Menge von Gallussäure und eine Spur einer braunen, pulvrigen Materie, welche als unlöslich aus der Flüssigkeit absetzte.

Die dritte Fällung mit Bleizucker gab nach dem Waschen mit Wasser, Vertheilen in Wasser und Auswaschen mit Schwefelwasserstoff, Vertreiben des überschüssigen Schwefelwasserstoffs durch Kohlensäure in einem Strom, nach Entfernung des Schwefelbleies durch ein Filter die Flüssigkeit, die bei Behandlung mit Salzsäure in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas eine nicht unbedeutende Menge Ellagsäure gab. Mit Brechweinstein versetzt, gab diese Flüssigkeit einen schwach gelblichen, pulverigen Niederschlag, der die Poren des Filters so verstopfte, dass er nicht ausgewaschen werden konnte.

Noch habe ich hier der Versuche Erwähnung zu thun, die Herr Kawalier über das Verhalten des Tannin bei starke Basen anstellte, bei Ausschluss der Luft.

Eine Portion Tannin, in wenig Wasser gelöst, wurde mit Schwefelsäure partiell ausgefällt, die gelblichen, nach einiger Zeit zusammenbackenden, klebenden Flocken entfernt und von Neuem Schwefelsäure zugesetzt. Als die Flocken rein weiss erschienen, wurden sie gesammelt, von der sauren, etwas gefärbten Mutterlauge getrennt, in Wasser gelöst und die Lösung in einen Kolben gebracht, aus dem die Luft durch Wasserstoffgas verdrängt und durch dieses ersetzt wurde. Es wurde hierauf, ohne Luft zutreten zu lassen, eine überschüssige Menge von Barythydrat, in heissem Wasser gelöst, in den Kolben gebracht. Der anfangs entstehende Niederschlag von gerbsaurem Baryt, von schwach gelblicher Farbe, wird bald bräunlich, wenn der Inhalt des Kolbens zum Sieden erhitzt wird. Nach zwei bis drei Stunden langem Erhitzen bemerkt man keine weitere Veränderung mehr. Es wurde nun statt Wasserstoff Kohlensäure durch den Kolben geleitet, nach dem Erkalten der Inhalt des Kolbens auf ein Filter gebracht, die abfiltrirte Flüssigkeit mit basisch essigsauerm Bleioxyd ausgefällt, der Niederschlag entfernt, das im Filtrat enthaltene Blei durch Schwefelwasserstoff und der Schwefelwasserstoff durch Erwärmen und Kohlensäure weggeschafft. Diese Flüssigkeit hinterlässt, über Schwefelsäure im Vacuo verdunstet, einen stark sauer schmeckenden, syrupdicken Rückstand, der sich beinahe vollkommen in Alkohol löst. Der geringe im Alkohol unlösliche Antheil lässt beim Verbrennen ziemlich viel feuerbeständigen Rückstand.

Die alkoholische Lösung, von dem in Alkohol unlöslichen Theile durch ein Filter getrennt, wurde im Wasserbade eingedampft und bei 100° C. getrocknet.

0,291 Substanz gaben 0,4829 Kohlensäure und 0,1668 Wasser.

0,1133 gaben 0,001 Asche, oder in 100 Theilen:

		Berechn.	Gefunden.
C <sub>24</sub>	= 144	45,71	45,26
H <sub>19</sub>	= 19	6,03	6,37
O <sub>19</sub>	= 152	48,26	48,37
	315	100,00	100,00

Eine Lösung dieser Säure in Wasser, mit neutralisirt und mit wasserfreiem Weingeist zu einen Niederschlag in Form von weissen Flocken. Erwärmen der Flüssigkeit zusammenkleben und Erkalten zu einer spröden Masse erstarren. getrocknet gaben 0,1004 von dem Barytsalz schwefelsauren Baryt oder 42,51 p. C. Baryt.

Säure und Salz sind mithin als unreine und unreiner glucinsaurer Baryt anzusehen. Die Säure rein zu erhalten, hat Hr. Kawaliegen von Tannin in etwas abgeänderter Weise zersetzt.

Eine wässerige Tanninlösung wurde in einer Kugel von Wasserstoff mit Barytlösung zum Sieden erhitzt, die Flüssigkeit nach vollendeter Zersetzung völligem Erkalten durch ein Filter von dem überschüssigen Baryt getrennt, das gelblich gefärbte Destillat geschüttelt und der dabei sich bildende rostige Niederschlag entfernt. Das Filtrat giebt mit Eisessig keine Reaction auf Gallussäure mehr. Um die Gallussäure zu entfernen, wurde etwas verdünnte Schwefelsäure zugesetzt. Die von dem schwefelsauren Baryt getrennte Flüssigkeit ist beinahe farblos. Um die Schwefelsäure zu entfernen wurde der Flüssigkeit etwas Bleiessig zugesetzt. Das überschüssige schwefelsaure Bleioxyd durch ein Filter weggefiltert. Es fiel hierauf die Flüssigkeit durch Bleiessig flockig aus, vertheilte den mit Wasser gewaschenen Niederschlag in Wasser und zersetzte durch einen Strom von Wasserstoffgas. Die überschüssige Menge Schwefelwasserstoff wurde durch Erwärmen und Kohlensäure entfernt und die Flüssigkeit im Vacuo über Schwefelsäure verdunstet. Es blieb ein dicker, zähflüssiger Syrup von stark saurem Geschmack, der bei 100° C. getrocknet und mit folgendem Resultate analysirt.

0,2608 Substanz gaben 0,4287 Kohlensäure und 0,0865 Wasser.

0,0865 liessen nur 0,0004 unverbrennliche Substanz was in 100 Theilen folgender Zusammensetzung

	Berechnet.	Gef. nach Abzug der Asche.
C <sub>16</sub> = 96	45,07	45,04
H <sub>13</sub> = 13	6,10	6,17
O <sub>13</sub> = 104	48,83	48,79
213	100,00	100,00



Die wässerige Lösung der Säure wurde mit Barytwasser übersättigt, der überschüssige Baryt durch Einleiten von Kohlensäuregas entfernt und die Lösung mit Alkohol versetzt. Es entsteht ein weisser flockiger Niederschlag, der bei 100° C. klebend wird und beim Erkalten wieder zu einer spröden Masse erstarrt, die sich leicht zu einem weissen Pulver zerreiben lässt.

0,1206 bei 100° C. getrocknet gaben 0,0809 schwefelsauren Baryt oder 44,06 p. C. Baryt.

Die Formel  $C_{16}H_{11}O_{11} + 2BaO$  verlangt 43,96 p. C. BaO.

Das Salz ist also ein neutrales, es kommt in seiner Zusammensetzung mit dem von Mulder analysirten Kalksalze überein, für welches Mulder die Formel



aufstellte.

Die von Herrn Kawalier dargestellte Säure gleicht in allen ihren Reactionen der Glucinsäure und gleicht ihr vollkommen in allen Eigenschaften mit Ausnahme einer einzigen. Die Glucinsäure aus Tannin konnte nicht fest erhalten werden, sie war stets klebend, während die Glucinsäure aus Zucker als ein fester, harter Körper beschrieben wird.

Herr Kawalier löste reinen Traubenzucker in möglichst wenig Wasser, brachte die Lösung in einen Kolben, ersetzte die Luft darin durch Wasserstoffgas und setzte Barylösung im Ueberschuss zu. So lange die Temperatur den Siedepunkt nicht erreicht, bleibt die Flüssigkeit weingelb; so wie aber die Flüssigkeit zu kochen beginnt, färbt sie sich auch braun. Da bei diesem Versuche aller Zutritt von Sauerstoff ausgeschlossen ist, so ergiebt sich daraus, dass die Bildung brauner Zersetzungsprodukte lediglich von dem Temperaturgrade abhängig ist. Die



Flüssigkeit, welche während des Kochens abdestillirt farblos. Sie wurde mit Kochsalz gesättigt und destillirt, bis das Destillat geruchlos war. Dies wurde wieder mit Kochsalz gesättigt und so ein drittes Malen verfahren. Man erhielt so ein Tropfen einer Flüssigkeit, die nichts anderes als Aceton.

Der Inhalt des Kolbens wurde mit Kohlenoxyd behandelt und der kohlen saure Baryt durch ein Filter entfernt. Er war gefärbt und gab, mit schwefelsäurem Wasser behandelt, eine braune Flüssigkeit, die nach einigem Stehen eine braune Substanz absetzte.

Die von dem kohlen sauren Baryt abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit Schwefelsäure versetzt, der schwefelsäure Baryt durch ein Filter entfernt und das Filtrat der Schwefelsäure unterworfen. Das Destillat ist farblos, klar, saurer Reaction und starkem, eigenthümlich *Foenum graecum* erinnerndem Geruche. Dieser Geruch ist an dem Rohzucker der Colonien deutlich zu erkennen. Dieses süßriechende, saure Destillat wurde mit schwefelsaurem Baryt in Berührung gebracht, von dem es sich brausen sich eine ziemlich beträchtliche Menge Gas entwickelte. Die filtrirte, farblose Lösung wurde über Schwefelsäure Vacuo verdunstet. Es bleibt eine schwach süßlich sehr wenig gelblich gefärbte Masse von spröden Krystallen zurück. Im Wasser sind diese Krystalle sehr leicht löslich und fallen aus der concentrirten Lösung auf Zusatz von Alkohol als weisses Krystallmehl aus.

Im Vacuo getrocknet gaben 0,1619 des Salzes 0,1523 schwefelsauren Baryt oder 0,10002 Baryt. 0,7609 gaben 0,4196 Kohlensäure und 0,1327 Wasser.

Dieses entspricht nahezu folgender Formel:

		Berechnet.	Gefunden.
C <sub>6</sub>	=	36	14,94
H <sub>4</sub>	=	4	1,96
O <sub>6</sub>	=	48	19,90
2BaO	=	153,066	63,50
		241,066	100,00
			400,00

Das Salz, was offenbar nicht ganz rein war, hat die Zusammensetzung nach Ameisensäure Baryt.

süssriechende Säure ist keinesfalls ein Gemenge von Essigsäure und Ameisensäure, sondern eine Doppelsäure, weit verschieden von einem Gemenge der beiden Säuren.

Da nun beim Behandeln des Tannin mit Baryt, bei Ausschluss der Luft, sich Glucinsäure bildet und Spuren von Ameisenessigsäure sich auch durch den Geruch bemerkbar machen, so ergibt sich daraus, dass das Kohlenhydrat, welches bei Zersetzung des unreinen Tannin neben Gallussäure zum Vorschein kömmt, sich wie Traubenzucker gegen Alkalien verhält.

Herr Kawalier benützte den Destillationsrückstand von der Bereitung der Ameisenessigsäure, um daraus Glucinsäure darzustellen. Um die kleine Menge von Schwefelsäure, welche die Flüssigkeit enthielt, wegzuschaffen, wurden ein paar Tropfen Barytwasser zugesetzt, der schwefelsaure Baryt durch ein Filter entfernt und das Filtrat mit Bleiessig gefällt. Der Niederschlag wurde mit Wasser gewaschen, wobei sich nicht unbedeutende Mengen desselben lösen. Er wurde in Wasser vertheilt, durch Schwefelwasserstoff zersetzt, das Schwefelblei hinweggeschafft, der überschüssige Schwefelwasserstoff verjagt und die Lösung der Säure im Vacuo über Schwefelsäure eingedampft.

Auch hier blieb die Glucinsäure als weiche Masse zurück, die auch nach dem Trocknen bei 100° C. nicht hart oder pulverisirbar wurde.

Die angeführten Versuche des Herrn Kawalier beweisen, dass das Tannin frei von der Verunreinigung mit dem Körper erhalten werden kann, welcher bei der Behandlung mit Säuren Ellagsäure liefert. Allein es gelingt nach diesen Versuchen die Reinigung des Tannin nicht vollkommen von einem zweiten Körper, der bei der Zersetzung Zucker liefert, obwohl die Menge dieser Verunreinigung so weit herabgedrückt werden kann, dass die Menge des Zuckers nur 4 p. C. vom Gewichte des zur Zersetzung verwendeten Tannin beträgt.

Diese Versuche bestätigen die Resultate von W. Knop der bis auf 4 — 6 p. C. Verlust, der aus Ellagsäure und einem Kohlenhydrat bestand, alles Tannin in Gallussäure überführte.

Diese kleinen Mengen Zucker zeigen deutlich, dass das Tannin nicht in die Klasse von Körpern gehört, zu welcher werden kann, zu welchen wir das Salicin, Amygdalin, Phloridzin u. s. w. zählen.

Man müsste annehmen, dass bei der Spaltung des Tannin wenigstens eilf Aequivalente, von Gallussäure ein Aequivalent Zucker entstehen. Es bleibt somit noch ein Aequivalent übrig, als zuzugeben, dass Tannin und die Gallussäure demselben Verhältnisse zu einander stehen, wie Traubenzucker, oder in einem ganz ähnlichen Verhältnisse unter Aufnahme der Elemente des Wassers reinigt sich in Gallussäure umwandelt, wenn es mit Salicylalkalien bei Ausschluss der Luft einer höheren Temperatur eine Zeit hindurch ausgesetzt wird, und dass die kleinen Mengen von Zucker, die dabei entstehen, von Gallussäure herrühren, die zu entfernen bis jetzt noch nicht gelungen ist.

Es wird, um über das Tannin und seine Zusammensetzung Reine zu kommen, vor allem nöthig sein, Mittel zu finden, ausfindig zu machen, es frei von jeder Verunreinigung darzustellen und die Natur der Gallussäure zu untersuchen, die so viel wie unbekannt ist. Ob die Gallussäure eine Säure oder eine Aldehyd ist, und dergleichen Fragen sind bis jetzt unbeantwortet. Ob die Formel  $C_{14}H_{10}O_8$  14 Aequivalente Kohlenstoff enthält, oder 28 oder 42, ist aus den bis jetzt gemachten Versuchen nicht zu ersehen, aber so viel ist gewiss, dass die ältere und neuere Formel von Strecker falsch sind, dass die Kohlenstoff des Tannin weder 40 Aequivalente noch 42 Aequivalente beträgt, sondern 42 oder 56, wenn die Moleculargewicht des Tannin wirklich so hoch sein sollte. Weitere Versuche über das Tannin werde ich bald vorlegen, sie sind der Beendigung nahe.

## 2) Ueber Albumin der Hühnereier.

Herr Lorenz Mayer hat eine Untersuchung über das Albumin des Weissens der Hühnereier begonnen. Ich theile hier die von ihm erhaltenen Resultate mit. Die Beschreibung der Untersuchung, welche Herr Mayer

ausführen konnte, wird nachfolgen. Es sollen die  
e auf eine grössere Anzahl von sogenannten Pro-  
stanzen ausgedehnt und erst dann publicirt werden,  
alle diese in einander greifenden Arbeiten vollendet  
werden.

Die Weisse von 60 Hühnereiern wurde mit Wasser  
vermischt und nach dem Schlagen mit einem Glasstabe  
filtrirt durch ein Filter von feiner Leinwand so  
mit Alkohol versetzt, bis ein Niederschlag entstand;  
dieser wurde auf einem Leinwandfilter gesammelt und gut  
abgespült. Beim Filtriren des mit Wasser verdünnten  
Filtrates bleibt eine nicht unbedeutliche Menge einer  
schleimigen Masse auf dem Filter zurück, die  
abgewaschen wurde.

Die so erhaltene, etwas Weingeist zurückhaltende Al-  
buminlösung wurde in einen geräumigen Glaskolben gebracht  
und mit einem Gemisch von einem Volum concentrirter  
Salzsäure und fünf Volumen Wasser übergossen. Die Luft  
aus dem Gefässe durch einen Strom von Kohlen-  
säure ausgetrieben, der Inhalt desselben auf eine Tempe-  
ratur von 80° C. gebracht und durch drei Stunden bei  
dieser Temperatur erhalten.

Nach zwei Stunden hatte sich ein grosser Theil  
Albumin gelöst, der ungelöst gebliebene Theil war  
scheinend gelatinös; er veränderte während der dritten  
Stunde der Operation sein Aussehen nicht mehr, eben so  
wie die milchig gefärbte Flüssigkeit.

Die gelöste Theile wurden von dem nicht gelösten Theile  
durch Erkalten durch ein Filter getrennt. Nach Ent-  
fernung der salzsauren Lösung zeigte sich der unlösliche  
Theil in Wasser löslich, konnte aber durch Zusatz von  
Salzsäure aus seiner wässerigen Lösung wieder  
ausgefällt werden; er scheidet sich dabei in Form von gela-  
minösen Flocken aus. Um ihn zu reinigen, wurde er nach  
Ausspülen in Wasser und Ausfällung mit Salzsäure mit  
Wasser gewaschen und bei 100° C. getrocknet.

0,3601 Substanz gaben 0,6868 Kohlensäure und  
Wasser.

Der Aschengehalt betrug 0,74 p. C.

II. 0,1962 gaben 0,3725 Kohlensäure und 0,1

III. 0,2603 Substanz, die unmittelbar nach  
filtriren der Salzsäure haltenden Lösung mit A  
waschen und getrocknet worden war, gaben 0,4  
säure und 0,172 Wasser.

0,5695 davon gaben 0,058 schwefelsauren

0,3715 gaben 0,3352 Platin.

Es ist von selbst verständlich, dass die Sch  
Stickstoffbestimmung noch wiederholt werden

Getrocknet und zerrieben stellt dieser Kör  
Graue ziehendes, weisses Pulver dar, das mit W  
gossen aufquillt und beim Erhitzen sich wieder  
Im aufgequollenen Zustande erscheint die S  
zitternde Gallerte, vollkommen farblos in dünne  
lich-grau in dicken Schichten. Alle Eigenscha  
ben kommen mit denen des Knorpelleims übere  
die Klebkraft etwas geringer, wie dies auch be  
leim der Fall ist, wenn er mit Säuren behandelt

Ebenso stimmt der Kohlen- und Wass  
dieser Substanz nahe mit der Zusammensetzung  
drin überein. Der Stickstoffgehalt ist aber nie  
ein Fehler in der Bestimmung dieses Element  
ist noch zu eruiren.

Was die Reactionen dieser Substanz an  
wird ihre wässerige Lösung durch schwefelsa  
oxyd, Bleizucker, Bleiessig und Alaun weis ge  
mat und Zinnchlorid geben eine schleimige Fä  
so Kaliumeisencyanid. Das Kaliumeisencyan  
keine Fällung. Eisenchlorid giebt beim Erwärme  
gewöhnlicher Temperatur, einen rothbraunen N

Ich stelle hier die Analyse der fragliche  
neben die Analysen mehrerer Chemiker, die m  
leim angestellt worden sind.

Rippenknorpel. Scherer.	Knorpelleim. Mulder.	Knorpelleim. Schröder.	Zersetzungsprodukt nach Abzug der
C 50,9	C 49,9	C 49,9	C 52,02
H 6,9	H 6,6	H 6,6	H 7,31
N 14,9	N 14,5		N 12,89
O u. S 27,3	O u. S 29,0		O 26,30
100,0	100,0		S 1,42
			100,00

In der Lösung, welche von dem eben besprochenen Körper abfiltrirt worden war, ist weder Leucin noch Tyrosin, oder sonst eine von den Substanzen enthalten, welche man darin allenfalls vermuthen könnte, dagegen ziemlich viel *Salmiak* und eine stickstoffhaltige, schwefelfreie Säure, von deren Magnesiumsalz unten die Analyse mitgetheilt ist.

Die salzsaure Flüssigkeit wurde mit kohlensaurem Bleioxyd behandelt, so lange auf Zusatz einer neuen Menge des Salzes ein Aufbrausen eintrat, und hierauf mit reinem, frisch bereitetem Bleiweiss versetzt. Die Masse wurde auf ein Filter gebracht, um die unlöslichen Bleiverbindungen zu entfernen. Das Bleisalz der Säure bleibt im Wasser gelöst. Auf Zusatz von Alkohol fällt aus dem Filtrat das Bleisalz dieses Zersetzungsproduktes nieder.

Dieser Niederschlag wurde mit Schwefelwasserstoff zersetzt und das Schwefelblei durch ein Filter entfernt, das Filtrat aber im Wasserbade verdunstet. Die durch Verdunsten stark eingeeengte Flüssigkeit wurde, um Spuren von Salzsäure zu entfernen, mit etwas kohlensaurem Silberoxyd versetzt, wobei die Flüssigkeit etwas Silberoxyd löst, welches auf Zusatz von Magnesia sich zum Theil ausscheidet. Der letzte Rest von Silber wurde durch ein paar Tropfen Schwefelammonium entfernt. Die filtrirte Lösung des Magnesiumsalzes wurde im Wasserbade zur Trockne verdunstet. Die Masse wird anfangs zähe und fadenziehend, bei gänzlicher Entfernung des Wassers aber hart und spröde, lässt sich leicht zu einem weissen Pulver zerreiben, das in Wasser, wie auch in Alkohol löslich ist.

0,3681 bei 100° C. getrocknete Substanz liessen beim Glühen 0,0433 Magnesia.

0,2121 gaben 0,1697 Platin oder 11,34 p. C. Stickstoff.

0,3526 „ 0,5326 Kohlensäure und 0,1952 Wasser.

0,4185 „ 0,6383 „ „ 0,2259 „

Auf 100 Theile berechnet entsprechen diese Zahlen folgender Zusammensetzung:

C	41,19	41,22
H	6,15	6,01
N	11,34	
O	29,56	
MgO	11,76	
	<u>100,00</u>	

Diese Zusammensetzung stimmt ziemlich der folgenden Formel:

C <sub>32</sub>	=	312	41,28
H <sub>45</sub>	=	45	5,95
N <sub>5</sub>	=	84	11,12
O <sub>3</sub>	=	232	30,71
4MgO	=	82,684	10,94
		<u>755,684</u>	<u>100,00</u>

Es entsteht neben den beiden Substanzen eine schwefelfrei, die andere schwefelhaltig ist. Chlorammonium bei der Einwirkung der Salzsäure. Albumin noch Schwefelwasserstoff und eine kleine Menge einer flüchtigen, fetten Säure, die entweder Valeriansäure oder ein Gemenge beider ist.

Man sieht aus diesen Versuchen, dass dergleichen Substanzen erst durch Zersetzung der Spaltungsprodukte des Albumins zum Vorschein kommen.

### 3) Ueber Chinaroth.

Im Archiv der Pharmacie (2. Reihe, Band 1, Heft 2, pg. 156) kommt in einem Artikel des Herrn Dr. J. Chardart „die chemischen Bestandtheile der Chinarothe“ betitelt, folgende Stelle vor:

„Allein schon bei der sorgfältigen Vergleichung der Literatur über Chinaroth zeigte es sich, dass allgemein darunter ein Veränderungs-Oxyd der Chinagerbsäure verstanden, aber von so verschiedenen qualitativen Eigenthümlichkeiten, dass man sich nicht für einen Körper annehmen musste; denn das Chinaroth von Lettier und Caventou war in Aether unlöslich, das von R. Schwarz leicht löslich. Um derartige Eigenthümlichkeiten zu umgehen, glaubte ich dem Herrn Dr. Chardart das Recht vindiciren zu müssen, und nur dasjenige zu nennen, was genau die Eigenschaften nach Lettier und Caventou besass. Etwas qualitativ davon verschiedenes hat Niemand das Recht als Chinaroth zu bezeichnen.“

Die Bemerkung nöthigt mich, da Hr. Dr. R. Schwarz verhindert ist, es zu thun, eine Erwiderung zu geben.

Erstens sagen Pelletier und Caventou, dass das Chinarothe in Aether sehr wenig löslich ist, nicht aber dass es unlöslich ist.

Zweitens haben Pelletier und Caventou nie reines Chinarothe in den Händen gehabt.

Zieht man Chinarinden mit Alkohol oder mit Kali, Natron oder Ammoniak haltendem Wasser aus und dampft den weingeistigen Auszug ab, oder fällt die alkalische Lösung durch eine Säure, so erhält man nicht Chinarothe, sondern ein Gemenge von Chinarothe und Chinovasäure.

Schlägt man eine Lösung eines solchen Gemenges in Essigsäure, worin die Chinovasäure sich ebenfalls löst, mit Bleiessig nieder, zersetzt den Niederschlag mit Schwefelwasserstoff und zieht das Schwefelblei mit Weingeist aus, so erhält man wieder eine Lösung beider Bestandtheile, da beide durch Bleiessig gefällt werden, beide im Schwefelblei zurückbleiben und beide im Weingeiste löslich sind.

Dr. R. Schwarz hat das Chinarothe von Chinovasäure und anderen Stoffen getrennt und die reine Substanz Chinarothe benannt. Wollte man jede Substanz, die unreinigt erhalten wurde und in diesem unreinen Zustande einen Namen erhielt, nachdem es gelungen ist, sie reiner darzustellen, nach der Meinung des Herrn Reichardt mit einem neuen Namen belegen, so würde dadurch zwar eine grossartige Confusion in der Terminologie entstehen, aber kaum ein vernünftiger Zweck erreicht werden.

---

## LVII.

### Ueber die Chinarinden-Alkaloide.

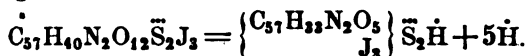
Als weitere Proben für die Erkennung der China-Alkaloide unter einander hat W. B. Herapath (*Chem. Gaz.* No. 368, pg. 70.) die schwefelsauren Jodverbindungen der-



selben untersucht. Wenn durch die bekannten und früher ihrem Werth nach beurtheilten Reactionen (s. dies. Journ. LXXII, 104) die Abwesenheit des Chinins und Chinidins dargethan ist, so lässt sich zwischen Cinchonin und Cinchonin das Cinchonidin sehr sicher erkennen, d. h. die von Pasteur so genannte Base, denn das Cinchonidin Wittstein's ist etwas ganz Verschiedenes.

Die chemischen Eigenschaften der sämtlichen Jod-Schwefelsäure-Verbindungen liefern keine Unterscheidungsmerkmale zwischen den verschiedenen Basen. Der Verf. hat die optischen Eigenschaften der Chinin und Cinchonin-Verbindung neben einander gestellt (wir verweisen auf die Abhandlung im Original) und meint, dass die letztere noch stärker das Licht absorbire als die Chininverbindung und noch besser als künstlicher Turmalin zu brauchen sei.

Die neuen Untersuchungen des Verf. haben zu folgender Zusammensetzung des schwefelsauren Jod-Cinchonins geführt.

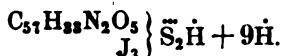


				Berechnet.	
C	34,936	35,73	35,792	—	35,367
H	4,321	4,301	—	—	4,147
J	39,727	39,462	39,246	38,488	39,297
S	8,390	8,673	8,882	8,593	8,294
N	—	—	—	—	2,884
O	—	—	—	—	10,052

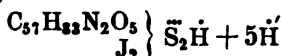
Wenn dieses Salz jedoch lange in der Mutterlauge bleibt und diese einen kleinen Ueberschuss (etwa 1 p. C.) an Schwefelsäure enthält, so verwandeln sich die Blätter in lange, goldige, seidenglänzende Nadelbüschel, die viel von ihrer Licht absorbirenden Kraft verloren haben. Luft-trocken bleiben sie gelb, aber über Schwefelsäure oder bei 100° C. verlieren sie 5,32 p. C. Wasser, werden grünlich-schwarz und bestehen dann aus  $\left\{ \text{C}_{57}\text{H}_{33}\text{N}_2\text{O}_5 \right\} \text{S}_2\text{H} + 3\text{H}$ .

Löst man diesen Rückstand in verdünntem Weingeist, so erhält man wieder die breiten Blätter oder wenn die Temperatur beim Trocknen anfangs nicht zu hoch war, auch

wohl die seidenglänzenden Nadeln. Diese letzteren bestehen aus



Da diese Formeln von der allgemein für das Cinchonin angenommenen so erheblich abweichen, so bereitete sich der Verf. das *schwefelsaure Jodsalz* aus völlig reinem und namentlich Cinchonidinfreien *Chinin*, um es mit dem obigen zu vergleichen. Die Analysen führten zu folgenden Resultaten: Wasserverlust bei 100° 2,49 p. C. = 2 Atomen. Zusammensetzung:



getrocknet über 'Schwefelsäure bei 15,5° C.

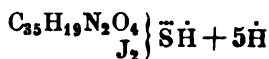
	Berechn.	Bei 100° getrockn.				
C	41,606	41,554	41,34	41,456	41,048	—
H	4,623	4,766	—	4,54	4,737	4,762
N	3,409	3,711	—	3,380	—	—
O	9,730	—	—	—	—	—
J	30,900	30,195	30,50	31,729	31,69	30,033
$\bar{\text{S}}$	9,732	10,246	—	9,631	9,854	9,352

Darnach unterscheidet sich die organische Base in der schwefelsauren Chinin-Jodverbindung von der des Cinchonidins gar nicht und es ist nur ein Unterschied im Jodgehalt. Wie aber überhaupt die Formeln des Chinins und Cinchonidins gleich sein und sich von dem bisher festgestellten so weit entfernen können, darüber kann man nach dem Bisherigen auch nicht einmal eine Vermuthung aussprechen.

Man hätte nun, vorausgesetzt die Richtigkeit der obigen Zusammensetzungen, annehmen sollen, dass durch Behandlung mit Jodtinktur das Chininsalz in das Cinchonidinsalz zu verwandeln sei. Dies glückte aber dem Verf. nicht; eben so wenig durch Behandlung des Cinchonidinsalzes mit schwelliger Säurelösung eine Ueberführung ins Chininsalz. Vielmehr krystallisirt jedes mit seiner eigenthümlichen Form wieder und dabei ist es sehr charakteristisch, dass durch Zusatz verdünnter Schwefelsäure das

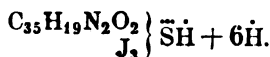
Cinchonidinsalz stets wieder die langen seidenen Büschel bildet.

Das *schwefelsaure Jod-Chinidin* krystallisirt in vierseitigen granatrothen Prismen von blauviolett purpurfarbigem Ansehen im reflectirten Licht. Es bildet es dünne lange Platten, die mit gelber Farbe dicker mit röthlichbrauner Farbe durchsichtig sind, kaum Licht absorbiren. Es löst sich dieses Salz in kochenden und 121 Th. kalten Weingeists und in Wasser als zimmtbraunes Pulver gefällt. Die Krystalle 100° getrocknet, decrepitiren an der Luft und zerfallen nach dem Verf. und Muspratt aus



	Berechn.	Herapath.	Muspratt
C	32,967	32,764	32,154
H	3,924	3,984	3,969
N	4,395	4,44	—
O	12,559	—	—
J	39,874	39,73	39,78
$\bar{\text{S}}$	6,274	6,339	6,263

Die entsprechende *Cinchoninverbindung* schmelzt in langen vierseitigen purpurschwarzen Nadeln, äusserst dünn mit gelber, weniger dünn mit blutrother Farbe durchsichtig sind und durchsichtig besehen, blaues Licht reflectiren. Sie besteht



	Berechnet.	Mittel aus drei Versuchen.
C	27,741	27,698
H	3,435	3,487
N	3,700	3,306
J	50,330	50,409
$\bar{\text{S}}$	5,284	5,232

Wenn die sauren Sulphate des Chinins, Cinchonins und Cinchonidins zusammen in verdünntem Weingeist gelöst sind und bis 27° oder 49° C. erwärmt werden,

idet sich bei allmählichem Zusatz von Jodtinktur das Chininsalz, dann das Cinchonidinsalz mit noch Chininsalz, hernach das Chinidinsalz und zuletzt das Cinchoninsalz aus. Die optischen Verschiedenheiten des Chinin- und Chinidinsalzes lassen beide wohl voneinander unterscheiden, aber schwierig ist es, das Chinin vom Cinchonidinsalz zu trennen, namentlich wenn es in überwiegender Menge vorhanden ist.

Am weitesten dieser Proben hat der Verf. gefunden, dass Grafton's Chinidin das Cinchonidin Pasteur's ist und dass Wittstein's Cinchonidin mit keiner der bekannten Chinabasen übereinstimmt, aber auch eine schwefelsaure Jodverbindung mit starkem Absorptionsvermögen und Dichroismus giebt.

Das Jod-Sulphat des Chinicins ist ein dunkel blutrother fester Körper, der sich während der Bereitung der Jod-Verbindung bildet. Ebenfalls harzig ist die Cinchonin-Verbindung, welche in fein vertheiltem Zustand purpurblau, dichter purpurschwarz aussieht. Sie unterscheidet sich gleichfalls bei der Darstellung der Cinchonidin-, aber reichlicher bei der Cinchonin-Verbindung.

Der Verf. zieht aus seinen Versuchen den Schluss, dass das Cinchonidin Pasteur's mehr Aehnlichkeit mit Chinin als mit Cinchonin habe, und ebenso das Cinchonin mit dem Chinidin; dass ferner im Chinin und Chinidin mehr Sauerstoff enthalten sei als im Cinchonin und Cinchonidin. Auch vermuthet er, dass Chinicin und Cinchonin mehr Kohlenstoff als die ursprünglichen Alkaloide enthalten, indem bei ihrer Bildung wahrscheinlich die Elemente des Wassers ausgeschieden seien.

## LVIII.

### Reactionen der Chinarinden-Alkaloide

P. Herapath (*Chem. Gaz. No. 367, pg. 56.*) auf's Besondere hinsichtlich ihrer Empfindlichkeit geprüft und theilt Folgendes mit:

1) Chinin und Chinidin (Pasteur's) zeigen 35000 fachen Gewicht Wasser gelöst Epipolismus resscenz, in 140,000 Th. noch Fluorescenz und innere Dispersion; in 3 — 10 Gallonen nur in Dispersion.

Chinicinlösungen besitzen nur schwache Epipolismus kaum Fluorescenz, absorbiren aber dennoch die Lichtstrahlen von hoher Brechbarkeit sehr stark.

Cinchonidin zeigt kaum  $\frac{1}{100}$  der Stärke der optischen Eigenschaften von denen des Chinins oder Chinidins; Cinchonicin nur ungefähr  $\frac{1}{100}$  davon. (Wird überschätzt, giebt der Verf. nicht an.)

Unter Epipolismus versteht der Verfasser die Erscheinung unter Fluorescenz die nächst niedrigere, unter Dispersion die schwächste Stufe der bekannten Erscheinung.

Wenn fluorescirende Lösungen mit löslichen Salzen gemischt werden, so verschwinden zwar die Erscheinungen für das Auge, nichts desto weniger absorbiren die Gemische noch die stark brechbaren Strahlen sehr stark und verhindern auch deren chemische Wirkung. Wenn das Licht durch eine mit Salmiak vermischte Lösung von hinlänglicher Concentration geht, so fängt das Objectiv eines photographischen Apparats fast gar nichts auf, die empfindliche Collodiumschicht keinen Niederschlag, obwohl das Bild des Objects auf der matten Seite völlig deutlich erscheint.

Da alle Cinchona-Alkaloide mehr oder weniger fluoresciren, so ist diese Eigenschaft natürlich kein specifisches Reagens mehr für Chinin.

2) Die Reaction mit Chlorwasser und Ammoniumchlorid. 1 Gran Chinin oder Chinidin in einer Gallone Wasser gelöst, aber ohne Unterscheidungsmerkmal; nur entsteht in concentrirten Chinidinlösungen Fällung, in Chininlösungen nicht. Uebrigens wird auch Chinicin durch diese Reaction angezeigt, wiewohl schwächer.

Ist Chinin oder Chinidin in 2000 Th. Wasser gelöst, so erhält man noch die Reaction

schuss von Chlorwasser und sehr wenig Ammoniak. Chinin wird unter diesen Umständen kaum angezeigt.

3) Pelletier's Chlorgas-Probe gelingt gut mit freiem Chinin und Chinidin, aber nicht mit deren Salzen.

Alle genannten Reactionen sprechen nicht an auf Cinchonin, Cinchonidin und Cinchonin, sie sind aber auch nicht charakteristisch bloß für Chinin.

4) Für Lösungen von 1 Th. Chinin in 800 — 350 Th. Wasser ist Heyningen's Probe mit oxalsaurem Ammoniak charakteristisch, aber concentrirte Cinchoninlösungen werden dadurch auch gefällt.

5) de Vry's Probe mit Jodwasserstoff oder Jodkalium spricht noch an bei 1 Th. Alkaloid in 1000 Th. Wasser, das neutrale jodwasserstoffsäure Chinin bildet citronengelbe, das gleiche Cinchoninsalz lange dicke farblose Prismen, die sehr leicht löslich sind.

6) Liebig's Aetherprobe löst Chinin, Chinicin und Cinchonin, auch einen Antheil Chinidin und Cinchonidin. Tritt Krystallisation ein, so scheidet sich Chinin in langen dünnen Nadeln, Cinchonidin in rhombischen Prismen, Cinchonin als amorphes Pulver aus. Aether zieht auch Cinchonidin von Cinchonin aus, aber man muss viel Aether und Wärme anwenden.

7) Leer's Aether-Probe, mit Brande's Chlorprobe vereinigt, kann zur Nachweisung kleiner Mengen Chinins, Chinidins oder Chinicins in Cinchonin und Cinchonidin dienen.

---

## LIX.

### Ueber die Anissäure.

Von

**A. Engelhardt.**

(*Bullet. de St. Pétersbourg. No. 379.*)

Die empirische Formel der Anissäure  $C_{16}H_8O_6$  unterscheidet sich von der Formel der Salicylsäure durch  $C_2H_2$ ;

jedoch die chemischen Eigenschaften der Anis-  
 statten es nicht, sie als homolog der Salicylsäure  
 nehmen. Obwohl der allgemeine Charakter der Verbin-  
 dungen, insbesondere des Anisaldehyds, einige  
 mit dem der Salicylverbindungen hat; obwohl die  
 Anissäure, unter dem Einflusse einiger Reagenzien  
 Produkte giebt, die den Produkten, welche aus der  
 Säure erhalten werden, homolog sind — die Anis-  
 giebt nämlich bei Einwirkung von rauchender  
 Säure Chrysanissäure (isomer dem Trinitro-Anis-  
 man als homolog der Trinitrophensäure betrachte  
 so kann man dennoch die Anissäure nicht als  
 der Salicylsäure annehmen, weil erstere bei andern  
 Reactionen Produkte erzeugt, welche mit den aus  
 Säure erzeugten Produkten nicht homolog sind.  
 bei der Destillation der Anissäure mit Aetzkali  
 erhalten, welches nicht homolog mit dem Phenol  
 unter denselben Umständen aus der Salicylsäure  
 diess wird dadurch bewiesen, dass das Anisol ein  
 geringeren Kochpunkt hat als das Phenol, und dass es  
 Nitroverbindungen giebt, während die Nitroverbin-  
 dungen des Phenols Säuren sind.

Zur Bestimmung der chemischen Eigenschaften  
 der Anissäure ist es unerlässlich, sowohl die Anissäure  
 als auch die aus ihr erhaltenen Produkte, in Verbin-  
 dung mit der Anis- in Beziehung zu untersuchen; besonders gilt dies  
 von der Chrysanissäure. Dann wird man einen voll-  
 ständigen Vergleich der Anisverbindungen mit den Salicylverbindungen  
 anstellen können, deren Basis, die Salicylsäure, besonders  
 durch die neuesten Arbeiten der Herren Gerhardt  
 und Limpricht erregt hat, welche ganz ganz neu  
 Eigenschaften dieser Säure hervorriefen

Indem ich die Anissäure in denselben Beziehung  
 zu untersuchen beabsichtige, in welchen die Salicylsäure  
 von den Herren Gerhardt, Piria und Limpricht  
 untersucht worden ist, begann ich mit der Untersu-  
 chung der Salze der Anis- und Nitranissäure und untersuchte  
 die Einwirkung der wasserfreien Schwefelsäure  
 auf diese Säuren.

e anissauren und nitranissauren Salze sind beinahe  
ht untersucht, und bis jetzt sind nur das anissaure  
iak, das anissaure und das nitranissaure Silber  
rt; ferner ist in neuester Zeit das anissaure Blei  
dmann (dies. Journ. LXXI, 207) untersucht worden.

### 1. Anissaure Salze.

*anissaures Kali*,  $C_{16}H_7KO_6$ . Die Säure wurde mit koh-  
em Kali neutralisirt, das erhaltene Salz getrocknet  
s 70 p. C. Weingeist umkrystallisirt. Es bildet feine  
en mit Perlmutterglanz. Es enthält kein Krystalli-  
wasser. 0,7128 Grm. lufttrockenes Salz gaben 0,3262

schwefelsaures Kali, welches 20,63 p. C. Kalium ent-  
Die Formel  $C_{16}H_7KO_6$  verlangt 20,60 p. C. Kalium.

*anissaures Natron*. Reine Anissäure wurde in kohlen-  
Natron gelöst; das erhaltene Salz wurde getrock-  
in kochendem Weingeist gelöst. Die weingeistige  
giebt beim Erkalten glänzende Blättchen des Sal-  
wenn jedoch diese Lösung, zugleich mit den darin  
niedenen Blättchen, einige Zeit hindurch in einer  
der Luft ausgesetzt wird, so verschwinden die  
en und an deren Stelle erscheinen prächtige, ziem-  
sse Krystalle des Salzes *b*.

$C_{16}H_7NaO_6 + HO$ . Durchsichtige, glänzende, rhom-  
Blättchen. 1,094 Grm. lufttrockenen Salzes, verloren  
rocknen bis  $130^\circ$  C. 0,056 Grm. Wasser oder 5,11  
Die Formel  $C_{16}H_7NaO_6 + HO$  verlangt 4,92 p. C.

1,038 Grm., bei  $130^\circ$  getrockneten Salzes, gaben  
Grm. schwefelsaures Natron. Dieses entspricht  
C. Natrium. Die Formel  $C_{16}H_7NaO_6$  verlangt 13,22  
atrium.

$C_{16}H_7NaO_6 + 10HO$ . Durchsichtige Krystalle, welche  
Luft sehr schnell verwitern, was für die Bestimmung  
krystallform hinderlich ist, welche jedoch dem An-  
nach, zum monoklinoëdrischen Systeme gehören  
[ $\infty Pm$ ;  $\infty P$ ;  $\infty Pm$ ; ( $\infty Pn$ ); ( $\infty P \infty$ )].

41 Grm. des Salzes, zwischen Fliesspapier gepresst  
von im Beginne zu verwitern, verloren beim Trock-  
s auf  $120^\circ$  — 0,081 Grm. Wasser oder 33,61 p. C.



Die Formel  $C_{16}H_7NaO_6 + 10HO$  verlangt 34,25 p. 0,16 Grm. des Salzes, getrocknet bei  $120^\circ$ , gaben schwefelsaures Natron, was 13,36 p. C. Natrium. Die Formel  $C_{16}H_7NaO_6$  verlangt 13,22 p. C. Na. einer zweiten Bestimmung wurden in demselben das bei  $120^\circ$  getrocknet war, 13,10 p. C. Natrium.

*Anissaure Baryt*,  $C_{16}H_7BaO_6$ . Er wird beim Verdampfen der wässrigen Lösung in Form farbloser, glänzender, dicker, rhombischer Tafeln erhalten. Diese enthält kein Krystallwasser, es ist in Wasser löslich und kann daher auch erhalten werden, wenn Ammoniak durch Chlorbaryum zersetzt wird.

0,574 Grm. des bei  $160^\circ$  getrockneten Salzes gaben 0,303 Grm. schwefelsauren Baryt, was 31,09 p. C. entspricht. Die Formel  $C_{16}H_7NaO_6$  verlangt 13,22 p. C. Natrium. Die Formel  $C_{16}H_7BaO_6$  verlangt 13,22 p. C. Baryum.

*Anissaure Strontian*,  $C_{16}H_7SrO_6 + HO$ . Er wird durch die Präcipitation einer starken und heissen Lösung des Salzes in saurem Ammoniak, mittelst salpetersauren Strontiums erhalten. Das Salz bildet glänzende Blättchen. 0,574 Grm. des Salzes, verloren beim Trocknen bis  $140^\circ$ , 0,303 Grm. Wasser oder 4,38 p. C. Die Formel  $C_{16}H_7SrO_6$  verlangt 4,41 p. C. Wasser. 0,279 Grm. des bei  $140^\circ$  getrockneten Salzes, gaben 0,13 Grm. schwefelsauren Baryt, was 22,22 p. C. Strontium entspricht. Die Formel  $C_{16}H_7SrO_6$  verlangt 22,48 p. C. Strontium.

*Anissaure Kalk*,  $C_{16}H_7CaO_6 + HO$ , wurde durch die Lösung der Anissäure mit kohlen-saurem Kalk erhalten. Das Salz setzt sich beim Erkalten der kochenden Lösung in Form durchsichtiger, verlängerter Blättchen ab, bei langsamer Verdampfung der wässrigen Lösung aber flache, prismatische, durchsichtige, kleine Blättchen. 0,8662 Grm. des lufttrockenen Salzes, welches bei Abkühlen einer kochenden Lösung erhalten wurde, gaben beim Trocknen bei  $170^\circ$  0,0462 Grm. Wasser oder 5 p. C. Die Formel  $C_{16}H_7CaO_6 + HO$  verlangt 5 p. C. Wasser. 0,82 Grm. des Salzes, bei  $170^\circ$  getrocknet, gaben 0,13 Grm. schwefelsauren Baryt, was 11,53 p. C. Calcium entspricht. Die Formel  $C_{16}H_7CaO_6$  verlangt 11,69 p. C. Calcium.

Bei der Behandlung des anissauren Baryts und des reinen Kalks, nach der Methode, welche Piria bei der Darstellung der basischen salicylsauren Salze befolgte, erhielt man keine entsprechenden basischen anissauren Salze. Die *anissaure Magnesia*,  $C_{16}H_7MgO_6 + 4HO$ , wurde durch Behandlung mit Anissäure mit kohlensaurer *Magnesia (alba)* erhalten. Dieses Salz ist sehr leicht löslich in Wasser und Weingeist. Aus der weingeistigen Lösung krystallisiert es in biegsamen, sternförmig gruppirten Nadeln. 0,1 Grm. des Salzes, aus Weingeist umkrystallisiert, verliert beim Trocknen bis  $110^\circ$ , 0,037 Grm. Wasser oder 0,37 p. C. Die Formel  $C_{16}H_7MgO_6 + 4HO$  verlangt 16,41 Wasser. 0,1815 Grm. des bei  $110^\circ$  getrockneten Salzes gaben 0,0665 Grm. schwefelsaure Magnesia, was 0,36 p. C. Magnesium entspricht. Die Formel  $C_{16}H_7MgO_6 + 4HO$  verlangt 7,36 p. C. Magnesium.

Die *anissaures Blei*,  $C_{16}H_7PbO_6 + HO$ , wurde durch Präcipitation des anissauren Ammoniaks mit essigsaurem Blei erhalten, es ist ein weißes, schweres Pulver, das sich in kaltem Wasser löst und beim Erkalten der Lösung in feinen, dünnen, perlmutterglänzenden Blättchen absetzt. Beim Erwärmen bis auf  $70^\circ$  verändert es sich nicht, beim Erhitzen bis  $80^\circ$  und  $90^\circ$  verliert es sein Krystallwasser, es backt zusammen und schmilzt zuletzt zu einer glasartigen, gelben Masse. 0,5603 Grm. des krystallisirten Salzes verloren beim Erhitzen bis auf  $100^\circ$  0,191 Grm. Wasser oder 3,40 p. C.; 0,6 Grm. des Salzes, welches beim Vermischen von essigsaurem Blei mit anissaurem Ammoniak als Niederschlag erhalten wurde, verloren beim Trocknen bis auf  $128^\circ$  0,021 Grm. Wasser oder 0,35 p. C. Die Formel  $C_{16}H_7PbO_6 + HO$  verlangt 0,5476 Grm. Wasser — 0,5476 Grm. des krystallisirten Salzes gaben 0,314 Grm. schwefelsaures Blei, was 39,19 p. C. Blei entspricht. 0,5603 Grm. des krystallisirten Salzes gaben 0,314 Grm. schwefelsaures Blei, was 39,21 p. C. Blei entspricht. 0,6 Grm. des niedergeschlagenen Salzes gaben 0,314 Grm. schwefelsaures Blei, was 39,19 p. C. Blei entspricht. Die Formel  $C_{16}H_7PbO_6 + HO$  verlangt 39,32 p. C. Blei.

*Basisches anissaures Blei*,  $C_{16}H_6Pb_2O_6 + HO$ . Eij  
 Lösung von anissaurem Blei gab mit einer  
 basisch-essigsauerm Blei einen weissen, schwe  
 schlag, welcher durch Abgiessen der Flüssigk  
 mit Wasser gewaschen und unter einer Glocke  
 kali getrocknet wurde. Dieser Niederschlag,  
 Mikroskop betrachtet, besteht aus kleinen Täfel  
 Grm. des Salzes verloren beim Trocknen bis 14  
 Wasser oder 2,48 p. C. Die Formel  $C_{16}H_6Pb_2O_6$   
 langt 2,4 p. C. Wasser. 0,3925 Grm. des bei 1  
 neten Salzes gaben 0,246 Grm. Bleioxyd, was  
 Blei entspricht. Die Formel  $C_{16}H_6Pb_2O_6$  verlang  
 Blei.

*Anissaures Kupfer*. Eine Auflösung von  
 Ammoniak oder Natron erzeugt mit einer Au  
 essigsauerm oder schwefelsauerm Kupfer eine  
 blauen Niederschlag. Dieser Niederschlag ist n  
 artig: er besteht aus einem Gemisch von An  
 einem basischen Salz, so dass unter dem Mik  
 Nadeln der Anissäure von dem amorphen basi  
 leicht unterschieden werden können. Beim  
 mit Aether löst sich die Anissäure und das b  
 bleibt zurück. Bei Bestimmung des Kupfers  
 basischen, mit Aether gewaschenen Salz, erhie  
 übereinstimmenden Resultate (23,41 und 26,82  
 in dem bei 120° getrockneten Salz).

Der Niederschlag, welcher durch Vermisch  
 saurem Natron mit essigsauerm Kupfer erhalte  
 sich in kochender Essigsäure; nach dem Erka  
 sung setzt sich jedoch die Anissäure in Form  
 ab, während das Kupfer in Lösung bleibt.

## 2. Nitro-anissaure Salze.

*Nitro-anissaures Kali*,  $C_{16}H_6(NO_4)KO_6 + 2HO$   
 durch Sättigen von Nitro-Anissäure mit kohlen  
 erhalten. Die erhaltene Lösung wird zur T  
 dampft und der Rückstand aus kochendem A  
 krystallisirt, wobei das Salz in Form glänzender  
 ter Tafeln abgeschieden wird.

0,407 Grm. des lufttrockenen Salzes verloren beim Trocknen bis 130° 0,027 Grm. über 6,63 p. C. Wasser. 0,664 Grm. des Salzes verloren beim Trocknen bis 140° 0,045 Grm. oder 6,77 p. C. Wasser. Die Formel  $C_{16}H_6(NO_4)KO_6 + 2HO$  verlangt 7,1 p. C. Wasser. 0,38 Grm. des bei 130° getrockneten Salzes gaben 0,137 Grm. schwefelsaures Kali, was 16,18 p. C. Kalium entspricht. 0,619 des bei 140° getrockneten Salzes gaben 0,229 Grm. schwefelsaures Kali, was 16,62 p. C. Kalium entspricht. Die Formel  $C_{16}H_6(NO_4)KO_6$  verlangt 16,62 p. C. Kalium.

*Nitro-anissaures Natron*,  $C_{16}H_6(NO_4)NaO_6 + 2HO$ . Dieses Salz wurde durch Sättigen der Nitro-Anissäure mit kohlen-saurem Natron erhalten. Es krystallisirt beim Erkalten der heissen wässrigen Lösung, in Form gelber, platter Nadeln; aus der heissen weingeistigen Lösung krystallisirt es in Form feiner gelber Nadeln.

0,818 Grm. des aus Wasser umkrystallisirten und luft-trockenen Salzes verloren beim Trocknen bis 130° 0,0595 Grm. oder 7,27 p. C. Wasser. 0,5797 Grm. des aus Wein-geist krystallisirten lufttrockenen Salzes verloren beim Er-wärmen bis 160° 0,043 Grm. oder 7,42 p. C. Die Formel  $C_{16}H_6(NO_4)NaO_6 + 2HO$  verlangt 7,59 p. C. Wasser. 0,7585 Grm. des aus Wasser krystallisirten und bei 130° getrock-neten Salzes gaben 0,2353 Grm. schwefelsaures Natron, was 10,04 p. C. Natrium ausmacht. 0,5367 Grm. des aus Weingeist krystallisirten und bei 160° getrockneten Salzes gaben 0,1727 Grm. schwefelsaures Natron, was 10,42 p. C. Natrium entspricht. Die Formel  $C_{16}H_6(NO_4)NaO_6$  verlangt 10,5 p. C. Natrium.

*Nitro-anissaure Baryt*,  $C_{16}H_6(NO_4)BaO_6 + 4HO$ , wird durch Vermischen von nitro-anissaurem Ammoniak mit salpetersaurem Baryt, in Form eines weissen, flockigen Niederschlags erhalten. Er ist in kaltem Wasser fast un-löslich, jedoch bedeutend löslicher in kochendem. Aus der kochenden Lösung setzen sich Flocken ab, die aus mikro-skopischen Nadeln bestehen. 0,4401 Grm. des lufttrockenen Salzes verloren beim Erhitzen bis 150° 0,0518 Grm. oder 11,77 p. C. Wasser. Die Formel  $C_{16}H_6(NO_4)BaO_6 + 4HO$  verlangt 11,9 p. C. Wasser. 0,3883 Grm. des bei 150° ge-

trockneten Salzes gaben 0,1697 Grm. schwefelsäure, was 25,74 p. C. Baryum entspricht. Die Formel  $C_{16}H_6(NO_4)SrO_6$  verlangt 25,89 p. C. Baryum.

*Nitro-anissaure Strontian*,  $C_{16}H_6(NO_4)SrO_6 + 4H_2O$  dem vorigen ähnliches Salz. 0,5841 Grm. des Salzes verloren beim Erhitzen bis  $142^\circ$  0,073 12,5 p. C. Wasser. Die Formel  $C_{16}H_6(NO_4)SrO_6$  verlangt 13,05 p. C. Wasser. 0,5111 Grm. des trockneten Salzes gaben 0,1944 Grm. schwefelsäure, was 17,89 p. C. Strontium entspricht.  $C_{16}H_6(NO_4)SrO_6$  verlangt 18,22 p. C. Strontium.

*Nitro-anissaure Kalk*,  $C_{16}H_6(NO_4)CaO_6 + 4H_2O$  Vermischen von nitro-anissaurem Natron mit Calcium erhält man dieses Salz in Form eines krystallinischen Niederschlags; aus Wasser umkrystallisirt als mikroskopische biegsame Nadeln. 0,3063 Grm. des Salzes, getrocknet, verloren beim Erhitzen bis auf  $150^\circ$  oder 9,4 p. C. Wasser. Die Formel  $C_{16}H_6(NO_4)CaO_6$  verlangt 10,3 p. C. Wasser. 0,2775 Grm. des trockneten Salzes gaben 0,0867 Grm. schwefelsäure, was 9,19 p. C. Calcium entspricht.  $C_{16}H_6(NO_4)CaO_6$  verlangt 9,25 p. C. Calcium.

*Nitro-anissaures Blei*, krystallisirt aus Wasser als Nadeln, welche kein Krystallisationswasser enthalten und beim Glühen heftig explodiren, wesshalb die Gewinnung des Bleis wahrscheinlich ein Verlust war, weil ich nur 33 p. C. Blei erhielt, während  $C_{16}H_6(NO_4)PbO_6$  34,63 p. C. Blei verlangt.

### 3. Einwirkung der wasserfreien Schwefelsäure auf Nitro-Anissäure.

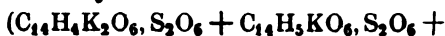
Anissäure wurde in einen Kolben geschüttelt, mit einer Retorte verbunden, worin nordhäufige Schwefelsäure befindlich war, und aus letzterer nun Nitro-Anissäure abdestillirt. Das im Kolben befindliche Rückstand wurde einige Zeit hindurch schwach erwärmt. Die Einwirkung der wasserfreien Schwefelsäure vorzunehmen; darauf wurde die erhaltene zähe, braune Masse in Wasser gelöst und filtrirt, um die unzerlegte

iden, die Lösung mit kohlen saurem Baryt ge-  
 und eingedampft. Dabei nahm sie eine saure  
 an und setzte eine geringe Menge eines unlös-  
 sauren Stoffes ab, der abfiltrirt, und die Lösung  
 willigen Verdampfen an der Luft überlassen wurde.  
 niger Zeit setzte sich aus der Lösung eine in  
 unlösliche, gelatinöse Masse ab, welche abge-  
 wurde; die Lösung aber wurde mit kohlen saurem  
 kocht und filtrirt. Ein Theil dieser Lösung wurde  
 geringen Menge Weingeist vermischt, die dabei  
 edene braune, zähe Masse entfernt und die Mutter-  
 t einem Ueberschusse von Weingeist behandelt,  
 ein flockiger, weisser Niederschlag erhalten wurde.  
 vusch ich mit Weingeist, presste ihn zwischen  
 ier und brachte ihn sofort unter die Glocke der  
 e über Schwefelsäure, weil er an der Luft be-  
 chtigkeit anzieht und zu einer braunen Flüssig-  
 esst, die beim Trocknen über Schwefelsäure eine  
 tige, braune, amorphe Masse giebt.

5 Grm. des durch Weingeist abgeschiedenen  
 bei 180° getrocknet, gaben 0,2275 Grm. schwefel-  
 baryt, welche Menge 37,08 p. C. Baryum entspricht.  
 nel  $C_{16}H_6Ba_2O_6, S_2O_6$  verlangt 37,32 p. C. Baryum.  
 dieses Salz, seiner Eigenschaften wegen, zur Unter-  
 nicht geeignet ist, so versuchte ich, mit dem an-  
 eile der Lösung des Barytsalzes neutrale Natron-  
 salze zu bereiten, erhielt jedoch keine *krystallisir-*  
*ze* von bestimmter Zusammensetzung. Zur Dar-  
 des sauren Barytsalzes wurde ein Theil des neu-  
 rytsalzes vollständig mit Schwefelsäure präcipitirt,  
 mit dem anderen Theile des neutralen Salzes ver-  
 und abgedampft, wobei sich das Barytsalz in Form  
 ssen, körnigen Masse absetzte. Bei Bestimmung  
 ts in diesem Salze von verschiedenen Bereitungs-  
 n denen das eine aus einer Lösung erhalten  
 ie einen grossen Ueberschuss von Säure enthielt),  
 in dem bei 170° getrockneten Salze 30,34 — 30,72 —  
 C. Baryum. Die Formel  $C_{16}H_7BaO_6, S_2O_6$  verlangt  
 C. Baryum.

Nach der Menge des Baryums zu urtheilen die Formel des analysirten Salzes viel eher  $(C_{16}H_8Ba_2O_6, S_2O_6 + C_{16}H_7BaO_6, S_2O_6)$ ; diese Formel enthält 30,8 p. C. Baryum.

Herr Mendius\*) hat unlängst ein ähnl. Salz der Sulpho-Salicylsäure erhalten



Die Nitro-Anissäure wird beim Behandeln mit freier Schwefelsäure vollständig zersetzt.

## LX.

### Ueber die Einwirkung des Chlorbenzoyls auf schwefelsaures Argent-Diammonium

Von

A. Engelhardt.

(*Bullet. de St. Pétersbourg. No. 379.*)

Chlorbenzoyl wirkt sehr energisch auf schwefelsaures Argent-Diammonium [ $S_2O_8(N_2H_4Ag)_2$ ]\*\*) wenn man ein trockene gepulverte Salz mit Chlorbenzoyl versetzt. Es erfolgt nach einiger Zeit die Reaction unter gleichzeitiger Entwicklung weisser Dämpfe.

Zur Untersuchung dieser Reaction wurde ein Kölbchen des trockenen Salzes  $S_2O_8(N_2H_4Ag)_2$  mit Chlorbenzoyl einige Zeit sich selbst überlassen, und als die Reaction begann, wurde das Kölbchen, in welchem sich das Salz befand, mit Wasser abgekühlt, damit die Temperatur des Gemisches nicht zu hoch gesteigert werde. Das erhaltene Produkt wurde zuerst mit Aether und dann mit Wasser behandelt. Die ätherische Lösung g

\*) Dies. Journ. LXXII, 223.

\*\*\*) Schwefelsaures und Silberoxyd-Ammoniak,  $NH_4Ag_2O$ , nach Gmelin's Handbuch, 5. Aufl. III. Bd. S. 627.

fen, einen krystallinischen Körper, welcher aus sehr r Ammoniakflüssigkeit umkrystallisirt wurde. Der sch absetzende krystallinische Körper ist *Benzamid*. wässrige Lösung enthält kein Silber, sofern Chlor- m Ueberschuss angewandt wurde, enthält jedoch *saures Ammonium*.

nach dem Behandeln mit Aether und Wasser übende Körper ist reines *Chlorsilber*.

Grm. schwefelsaures Argent-Diammonium gaben, andeln mit einem Ueberschuss von Chlorbenzoyl, n. geschmolzenes Chlorsilber; der Berechnung usste 3,60 Grm. erhalten werden.

Grm. schwefelsaures Argent-Diammonium wurden benzoyl behandelt und das erhaltene Produkt zu Aether und dann mit Wasser ausgezogen. Die Lösung, mit salpetersaurem Baryt präcipitirt, gab n. schwefelsauren Baryt; der Berechnung zufolge 71 Grm. erhalten werden.

Reaction, welche bei der Einwirkung von Chlor- auf schwefelsaures Argent-Diammonium vorgeht, endermaassen ausgedrückt werden:



Argent- Chlorbenzoyl. Schwefelsaures Benzamid.  
ium. Ammoniak.



man ein Gemisch von Chlorbenzoyl mit schwefel- Argent-Diammonium erwärmt, so erfolgt die äusserst stürmisch und man erhält dabei sehr nzamid; es bildet sich jedoch dabei *Benzonitril*, n diesem Falle wahrscheinlich in Folge der Ein- eines Ueberschusses von Chlorbenzoyl auf das ende Benzamid entsteht, wobei, wie bekannt, il und Benzoësäure erhalten wird.

Einwirkung der Chlorverbindungen auf die Ar- moniumsalsze kann möglicherweise für den Fall ein, wenn man Amidverbindungen darzustellen welche denjenigen Chlorverbindungen entsprechen Ammoniak nicht einwirken, jedoch auf Silbersalze kung äussern.



## LXI.

Ueber das ätherische Oel der Samen  
Wasserschierlings (*Cicuta virosa*)

Von

Julius Trapp.

(Aus d. *Bullet. de St. Pétersbourg. No. 37*)

Die Samen der *Cicuta virosa*, im Herbst getrocknet, gaben bei der Destillation mit Wasser ein farbloses ätherisches Oel, welches dünnflüssig im Wasser, den Geruch und Geschmack des römischen Kümmelöls (*Oleum Cumini Cymini*) hatte. Aus 10 Pfd. Samen wurden gegen 2 Unzen ätherisches Oel erhalten.

Die grosse Aehnlichkeit dieses Oels mit dem Kümmelöl veranlasste mich, eine kleine Quantität desselben mit einer concentrirten Lösung von saurem Natron, nach der Bertagnini'schen Methode zu behandeln. Schon nach wenigen Stunden begann die Mischung milchig zu werden und nach etwa 12 Stunden stand die ganze Mischung zu einer weissen krümeligen Masse: es hatte sich die *Natronverbindung des Cicuta-Oels* gebildet.

Die krystallinische Masse wurde von dem sauren schwefligsauren Natron abfiltrirt und mit Wasser gewaschen, zwischen Löschpapier gepresst und getrocknet. Das getrocknete Salz war schneeweiss, perlmutterartig verwitterte an der Luft, bestand aus sehr kleinen Schüppchen, roch nach Römischkümmelöl, löste sich in kaltem Wasser, zersetzte sich aber beim Erwärmen in Wasser, indem sich ein weisses Pulver abschied. Die Flüssigkeit milchig-trübe blieb. In verdünnter Salzsäure von 60 p. C. löste es sich beim Erwärmen vollständig, die Lösung erstarrte beim Erkalten zu schuppiger Krystallblättchen. In absolutem Wasser und in Aether ist die Verbindung wenig löslich.

\*) Dies. Journ. LVIII, 222.

Um die Natronverbindung des *Cicuta*-Oels in grösserer Menge darzustellen, wurde die ganze Quantität des ätherischen Oels auf obige Weise mit frischbereiteter, sehr concentrirter Lösung von saurem schwefligsauren Natron behandelt, das Gemisch 2 Tage hindurch stehen gelassen, die gebildeten Krystalle vom Ueberschuss der schwefligsauren Natronlösung durch Filtration getrennt, gewaschen und zwischen Löschpapier scharf ausgepresst. Die Löschpapierstücke wurden alle sogleich in eine Retorte gelegt, mit Wasser übergossen und destillirt, um den Kohlenwasserstoff auf diese Weise zu erhalten, denn es gelang nicht, aus so geringer Menge des *Cicuta*-Oels, wie ich sie hatte, den Kohlenwasserstoff auf andere Art abzapressen. Uebrigens ist jene Art, d. h. die mit Oel getränkten Löschpapierstücke mit Wasser zu destilliren, eine sehr gute, da man den Kohlenwasserstoff bis auf den letzten Tropfen in der Vorlage erhält und nachher vom Wasser trennt.

Die ausgepresste krystallinische Masse der Natronverbindung wurde mehrere Male aus verdünntem Weingeist umkrystallisirt, um sie rein zu erhalten.

0,5872 Grm. der lufttrockenen Substanz wurden geglüht, der Rückstand mit Schwefelsäure behandelt und nachher wiederholt mit kohlensaurem Ammoniak geglüht, bis das Gewicht constant blieb. Es wurden 0,1571 Grm. schwefelsaures Natron erhalten, was in 100 Theilen 8,67 p. C. Natrium ausmacht.

Der gefundene Procentgehalt an Natrium deutet darauf hin, dass der analysirte Körper eine Verbindung des Cumin-Aldehyds mit saurem schwefligsauren Natron ist, denn die Formel  $C_{20}H_{15}NaS_2O_{10}$  verlangt 8,52 Natrium.

Um die Cuminsäure aus dieser Verbindung zu erhalten, fehlte es an Material; jedenfalls bleibt diese Arbeit so wie eine specielle Beschreibung derselben, bis auf Weiteres vorbehalten.

---

Das auf obige Weise abgepresste und aus dem Löschpapier abdestillirte Oel, von welchem etwa  $\frac{1}{2}$  Unze erhalten wurde, hat den Geruch des Cymens aus dem Römisch-

kümmelöl. Es destillirt bei 176° C. über (Oel kleine Stückchen von Platin gelegt wurde) der Retorte verblieb nur eine sehr geringe braunen Rückstandes.

Das überdestillirte, ganz farblose und Oel wurde mit nordhäuser Schwefelsäure be- erhaltene braune Flüssigkeit mit Wasser verdü- kohlensaurem Bleioxyd neutralisirt. Der Nieder- schwefelsaurem Bleioxyd wurde abfiltrirt und gelbe Filtrat bis beinahe zur Trockne verd. Rückstand wurde in einer geringen Menge Wassers gelöst und die Lösung filtrirt. Bei krystallisirte das *Bleisalz* in Form von Blättchen etwas gelblich gefärbt waren und wegen Material nicht gereinigt werden konnten.

0,3579 Grm. dieses Bleisalzes, bei 123° C. gaben 0,1705 Grm. schwefelsaures Blei; dieses 0,116545 Grm. oder 32,56 p. C. Blei.

Das sulfocymensaure Blei,  $C_{20}H_{13}PbS_2O_6$ , p. C. Blei.

Die Mutterlauge von dem abgeschiedenen wurde mit Weingeist verdünnt, mit Schwefel geschlagen, filtrirt, mit kohlensaurem Baryt gewaschen. Neue filtrirt und stark eingedampft. Beim Eintrocknen krystallisirte das *Barytsalz* in Form von Blättchen. Wasser gewaschen wurden.

0,4794 Grm. des bei 130° C. getrockneten 0,2018 Grm. schwefelsauren Baryt; dieses entsprach 24,75 p. C. Baryum.

Der sulfocymensaure Baryt,  $C_{20}H_{13}BaS_2O_6$ , 24,33 p. C. Baryum.

Aus Vorstehendem folgt, dass das von abgepresste Oel Cymen ist, und dass das ätherische Samen des Wasserschieflings (*Cicuta virosa*) identisch mit dem Oele der Samen von *Cuminum Cyminum* ist.

Die fächerige Wurzel der *Cicuta virosa* wurde auf die verschiedenste Weise bearbeitet, um den giftigwirkenden Bestandtheil derselben abzusondern, jedoch ist es bis jetzt nicht gelungen, ihn zu erhalten.

## LXII.

## Ueber einige Salze.

Von

Carl Ritter v. Hauer.

## I. Schwefelsaures Manganoxydul-Kali mit 4 Aequivalenten Wasser.

Pierre machte zuerst Erwähnung, eine Verbindung dieser Form erhalten zu haben (Dies. Journ. Bd. XXXVII, p. 488). Die Existenz dieser Verbindung, welche eine merkwürdige Ausnahme von den zahlreichen schwefelsauren Doppelsalzen der Mangangruppe bildet, kann ich bestätigen. Ich erhielt sie zu wiederholten Malen durch freiwillige Verdunstung von Lösungen, welche schwefelsaures Kali und Manganoxydul zu gleichen Aequivalenten enthielten. Es bildet bis 1 Zoll lange, rosenrothe, flache Säulen, die vollkommen durchsichtig und luftbeständig sind.

Die Analyse gab folgende Resultate, welche auf das lufttrockene Salz zu beziehen sind:

2,364 Grm. verloren durch Erhitzen 0,433 Grm. = 18,31 p. C. Wasser, und gaben 2,776 Grm. schwefelsauren Baryt = 40,31 p. C. Schwefelsäure.

2,210 Grm. gaben 0,436 Grm. Manganoxidoxydul = 18,32 p. C. Manganoxydul.

		Theorie.	Versuch.
1 Aeq.	KaO	47	23,67
1	„ MnO	35,5	17,88
2	„ SO <sub>3</sub>	80	40,30
4	„ HO	36	18,14
KaO, SO <sub>3</sub> + MnO, SO <sub>3</sub> + 4HO		198,5	99,99
			100,00

## 2. Essig-Salpetersaurer Strontian.

Es sind bekanntlich bereits mehrere Verbindungen von essigsauren Salzen mit Salzen anderer Säuren dargestellt worden. So unter anderem ein würdige Doppelsalz von essigsaurem Kalk und Strontium, welches Fritzsche beschrieben hat. M. Lucius\*) eine Verbindung von essig- und salpetersaurem Baryt erhalten, welche nach der Formel  $\text{BaO}, \text{NO}_3 + 8\text{HO}$  zusammengesetzt war.

Ein ähnliches Doppelsalz von essig- und salpetersaurem Strontian erhält man durch freiwilliges Verdampfen einer Flüssigkeit, welche die beiden Verbindungen in gleichen Aequivalenten enthält. Es bildet sich wasserhelle, luftbeständige Tafeln. Die Krystallbildung erfolgt am leichtesten, wenn die Lösung etwas über Sättigung mit Essigsäure enthält, eine Eigenschaft, welche allen essigsauren Salzen gemein hat. Bemerkenswerth ist die Intensität der Verwandtschaft zur Bildung dieses Doppelsalzes. Es wurde z. B. in gleicher Weise erhalten durch Vermengen der Lösungen von essigsaurer Magnesia und salpetersaurem Strontian, indem eine Umsetzung zwischen essig-salpetersaure Magnesia in der Mutterlauge stattfand. Auch lassen sich die Krystalle beliebig oft umkrystallisiren, ohne eine Zersetzung zu erleiden. Nur ist es dann stets etwas freie Essigsäure zuzusetzen. In Lösungen, die, keine freie Essigsäure enthaltende Lösungen, abgekühlt und lässt erkalten, so erstarrt oft die ganze Flüssigkeit zu einer nicht krystallinischen weissen Masse. Durch Erwärmen nach Zusatz von etwas Essigsäure löst sich die Masse und man erhält wieder Krystalle.

Die Analyse gab folgende Resultate:

1,470 Grm. verloren durch mässiges Erhitzen  
Grm. = 10,88 Grm. Wasser.

2,170 Grm. verloren durch mässiges Erhitzen  
Grm. = 12,82 Grm. Wasser.

---

\*) Dies. Journ. LXXII, 459.

2,974 Grm. gaben 2,282 Grm. schwefelsauren Strontian  
= 43,29 p. C. Strontian.

1,000 Grm. gab 0,773 Grm. schwefelsauren Strontian  
= 43,69 p. C. Strontian.

	Theorie.	Versuch.
2 Aeq. SrO	104	43,33
1 „ C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	51	21,25
1 „ NO <sub>3</sub>	58	24,16
3 „ HO	27	11,25
C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> SrO <sub>4</sub> + SrO.NO <sub>3</sub> + 3HO	240	99,09
		100,00

Da nur die Menge des Strontians und Wassers bestimmt wurde, konnte es noch zweifelhaft sein, ob wirklich die beiden Salze zu je einem Aequivalente zugegen sind. Allein diess ist der Fall, da die nach jenem Verhältniss dargestellten Lösungen bei wiederholtem Eindampfen bis fast zur Trockne, stets dieselben Krystalle gaben. Das Salz verliert bei der Temperatur des Wasserbades sein Wasser vollkommen. Bei stärkerem Erhitzen verpufft es ziemlich heftig und zeigt hierbei die prachtvolle Flammenfarbenreaction des Strontians.

### 3. Ueber die Löslichkeitsverhältnisse der schwefelsauren Doppelsalze von Kobalt- und Nickeloxydul mit Ammonium und Kali.

Die Beobachtung, dass eine Lösung von schwefelsaurem Nickeloxydul-Kali oder Ammonium, welche etwas von dem analogen Kobaltsalze beigemischt enthält, bei wiederholtem Eindampfen und Krystallisirenlassen, endlich eine rothe Mutterlauge liefert, liess vermuthen, dass der Unterschied in der Löslichkeit dieser Salze nicht unbedeutend sein müsse. Rasches Eindampfen und Erkaltenlassen begünstigt die Spaltung der sich so nahe verwandten Salze, die unter günstigen Umständen sonst leicht zusammenkrystallisiren, während auf diese Art vorwiegend das schwerer lösliche Nickelsalz zuerst anschießt.

Wenn zahlreiche physikalische wie chemische Eigenschaften die Nickel- und Kobaltverbindungen sehr ähnlich erscheinen lassen, so war es nicht ohne Interesse, einen so erheblichen Unterschied, wie er sich in der Löslichkeit

der schwefelsauren Doppelsalze ergab, genau nachzuweisen.

Da der Hauptzweck hierbei die Erforschung der relativen Löslichkeit, nicht jene der absoluten, war, so war die Wahl nicht schwer sein, welcher Weg eingeschlagen sei. Es geschah diess nämlich nach dem Verfahren des Erkaltenlassens der bei höherer Temperatur gelösten Lösungen auf einen bestimmten niedrigeren Thermometerscala.

Die Lösungen wurden während der Dauer des Erkaltenlassens stets in Berührung mit überschüssiger Flüssigkeit gelassen, und es wurde sodann die Flüssigkeit abgelaufen und kalten zu wiederholten Malen mit einem Glasstab umgerührt.

Trotz dieser angewandten Vorsichtsmaassnahmen aber die erhaltenen Resultate doch der Lösungsvermögens etwas übersättigter Lösungen entsprechen. Wenn nämlich die gesättigte Lösung eines Doppelsalzes wie sie durch mehrtägiges Stehen und Schütteln in übersättigten Krystallen bei gewöhnlicher Temperatur erhalten, mit einer durch Erkalten auf die gleiche Temperatur erhaltenen, verglichen wurde, so ergab sich, dass die erstere eine geringere Menge Salz enthält.

Die Ermittlung der aufgelösten Salzmenge wurde durch Fällung der Schwefelsäure mit Chlorbarium bewirkt.

Im Folgenden sind die Resultate zusammengefasst.

#### I. $\text{H}_4\text{NO} \cdot \text{SO}_3 + \text{NiO} \cdot \text{SO}_3$ .

Temper. Grade C.	Lösung. Grm.	$\text{BaO} \cdot \text{SO}_3$ . Grm.	$\text{SO}_3$ in 100 Th. der Lösung.
20	4,655	0,698	5,147
20	3,818	0,597	5,366
40	2,691	0,601	7,666
40	2,727	0,586	7,378
40	4,413	0,904	7,033
60	4,033	1,225	10,428
60	4,325	1,321	10,485
60	3,134	0,944	10,341
80	3,196	1,202	12,913
80	3,235	1,218	12,927

II.  $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{SO}_3 + \text{NiO} \cdot \text{SO}_3$ .

Temperatur. in C.	Lösung. Grm.	$\text{BaO} \cdot \text{SO}_3$ Grm.	$\text{SO}_3$ in 100 Th. der Lösung.	Mittel.
0	3,901	0,463	4,075	4,253
0	4,075	0,526	4,431	
0	4,355	0,760	5,991	5,978
0	4,015	0,698	5,967	
0	4,044	1,025	8,701	8,553
0	4,243	1,039	8,406	
0	3,697	1,151	10,687	10,729
0	3,474	1,090	10,771	

III.  $\text{H}_4\text{NO} \cdot \text{SO}_3 + \text{CoO} \cdot \text{SO}_3$ .

0	3,580	0,900	8,606	8,293
0	4,091	0,951	7,981	
0	3,144	1,066	11,641	11,546
0	3,531	1,178	11,452	
0	3,631	1,523	14,401	14,211
0	2,867	1,171	14,021	
0	3,752	2,024	18,520	18,327
0	3,517	1,858	18,135	

IV.  $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{SO}_3 + \text{CoO} \cdot \text{SO}_3$ .

0	3,739	0,757	6,951	6,771
0	3,482	0,718	7,079	
0	3,782	0,692	6,282	9,353
0	4,095	1,146	9,606	
0	4,093	1,085	9,101	11,791
0	3,674	1,272	11,886	
0	3,490	1,189	11,696	15,408
0	2,873	1,283	15,332	
0	4,545	2,050	15,485	

0 Theile der Lösungen enthielten sonach an wasser-Salzen:

r.	$\text{H}_4\text{NO} \cdot \text{SO}_3$ + $\text{NiO} \cdot \text{SO}_3$	$\text{K}_2\text{O} \cdot \text{SO}_3$ + $\text{NiO} \cdot \text{SO}_3$	$\text{H}_4\text{NO} \cdot \text{SO}_3$ + $\text{CoO} \cdot \text{SO}_3$	$\text{K}_2\text{O} \cdot \text{SO}_3$ + $\text{CoO} \cdot \text{SO}_3$
	9,395	8,729	14,927	13,968
	13,153	12,270	20,782	19,539
	18,622	17,555	25,579	24,372
	23,094	22,021	32,988	31,816

aus dieser Uebersicht ergibt sich, dass der Unterschied der Löslichkeit zwischen den respectiven Kali- und Nickelsalzen nicht beträchtlich ist, dass aber dennoch



die Ammoniumsalze die leichter löslichen sind. Der Unterschied der Löslichkeit hingegen zwischen je einem Nickel- und analogem Kobaltsalz ist beträchtlich und es zeigt sich, dass beim Verdampfen gemischter Lösungen die Ammoniumsalze früher anschiessen müssen. Es beträgt

	den Nickel- u. Kobalt- Ammoniahsalzen	den Ni- Kobaltsalzen
bei 20° C.	5,532 Th.	3,117 "
" 40° "	7,629 "	7,629 "
" 60° "	6,957 "	6,957 "
" 80° "	9,894 "	9,894 "

um welche das respective Nickelsalz weniger anschiessen muss.

---

## LXIII.

### N o t i z e n .

#### 1) *Neues Vorkommen von Honigstein*

A. Ouchakof theilte der Petersburger Kaiserl. Wissensch. am 18. Decbr. v. Jahres mit, dass er in der Petersburger Mineraliensammlung ein als Reales Mineral gefundenes Mineral gefunden habe, was sich bei der Analyse als Honigstein auswies. Dasselbe stammte aus dem Distrikt Dmitrirwsk (Distrikt Nertschinsk) und war an einem Holze aufgewachsen.

---

#### 2) *Krystallisirte Caseinverbindung.*

(Briefliche Mittheilung des Hrn. Apotheker O. Maschke vom 14. Aug. d. J.)

In nächster Zeit hoffe ich eine Arbeit über die Krystallisation von Casein und Chlorophyllbläschen zu veröffentlichen.\*

\*) Dieselbe wird wegen ihres vorwiegend pflanzenphysiologischen Charakters in Pringsheim's Jahrbüchern der wissenschaftlichen Botanik erscheinen, ein Auszug des chemischen Theils in d. J. mitgetheilt werden.

ersende ich Ihnen als eins der wichtigsten Resultate meiner fast zweijährigen Arbeit eine *krystallisirte Casein-Verbindung*. Die Natur der Säure, die in jener Verbindung enthalten ist, habe ich noch nicht mit Sicherheit bestimmen können; ich behalte mir das Studium derselben vor. Es ist es mir noch nicht gelungen, die Substanz durch Erhitzen von allen anorganischen Stoffen zu erhalten, da bei Verbrennen grösserer Quantitäten derselben ein geringerer Rückstand bleibt. Die mikroskopischen Krystalle zerlegen das Licht sehr stark, wesshalb man sie auch im Dunkeln mit blossem Auge blitzen sieht; sie bilden vornehmlich sechsseitige dicke Tafeln und gehören, da sie das Licht nicht afficiren, dem regulären System an. Sie entstehen wohltheils aus den Kernen der *Paranuss (Carya excelsa)*, können jedoch aus allen Samen gewonnen werden, die Caseinbläschen (Klebermehl-Aleurone, Hartig's) enthalten.

Hinzu füge nur noch hinzu, dass alle Hauptreactionen derselben bei jenen Krystallen in vollkommenster Weise stattfinden, und dass auch ihre sehr schwach alkalische Lösung mit Milchzucker und Labflüssigkeit versetzt, nach Verlauf von etwa 2 Tagen ganz ausgezeichnet, wie Milch, färbt.

### 3) Ueber das Aequivalent des Aluminiums.

Tissier hat möglichst reines Aluminium dargestellt, indem er Fluoraluminium mit gut gereinigtem Natrium in einem Kohlentiegel reducirte und das erhaltene Metall mehrereremals umschmolz, um es von etwas eingetragenen Flussmittel zu befreien (*Compt. rend. 1858. t. No. 23.*) p. 1105).

Das so erhaltene Metall bestimmte er die Verunreinigungen auf folgende Weise.

Das Metall wurde in Königswasser gelöst, die Lösung mit einem grossen Ueberschuss von Salpetersäure verdünnt, die Flüssigkeit verdampft, der Rückstand gegläht, die Thonerde vollkommen weiss; sie wurde durch Zusatz einer

Flüssigkeit, welche nur wenige Tausendtheile hielt, sehr stark roth gefärbt.

*Silicium.* Die Auflösung des Metalls in Salpetersäure gab keine Spur Kieselsäure.

*Natrium.* Ein Gramm Thonerde, aus welcher in Königswasser und Salpetersäure durch Verweilen erhalten, wurde mit siedend gesättigter Lösung salpetersaurem Ammoniak digerirt, die filtrirte Flüssigkeit gab 0,005 Grm. Trockenrückstand. Daraus berechnet man aus salpetersaurem Natron und giebt auf 100 Grm. Thonerde berechnet einen Gehalt von 0,00135 Grm. Natrium.

Das Aequivalent des Aluminiums bestimmte er auf folgende Weise. 1,935 Grm. Metall wurden in Salpetersäure gelöst und die Flüssigkeit mit überschüssiger Salpetersäure verdampft, bis alles Chlor entwichen war, dann wurde der Rückstand zur Vertreibung der Salpetersäure genügend mit Salpetersäure digerirt. Die erhaltene Thonerde wog 1,375 Grm. Sie müsste bei 13,75 als Aeq. des Aluminiums wägen.

Und wenn man 14 für das Aeq. annimmt

Der Verf. schliesst daraus, dass das Aequivalent des Aluminiums unter 14 liege.

Dumas nimmt bekanntlich für das Aequivalent des Aluminiums ein Multiplum vom Viertel des Wasseräquivalents an, multiplicirt man aber 0,25 mit 55 so erhält man 13,75, welche aller Wahrscheinlichkeit nach die richtige Zahl ist.

#### 4) Die Darstellung des Calciums

ist von Gobin und Liès Bodart (*Compt. Rend. Acad. Sci. Paris* XLVII. (No. 1.) p. 23) auf die Weise versucht worden, dass sie Natrium auf Chlorcalcium bei hoher Temperatur wirken liessen; es war dies Verfahren aber nicht geeignet, weshalb sie statt des Chlorürs Jodcalcium benutzten. Dabei gelang die Reaction und sie erhielten eine bestimmte rechnerische Menge Calcium. Ihr Verfahren ist folgendes:

Man bringt in einen eisernen Tiegel gleiche Mengen von Natrium und Jodcalcium, welches

nde Weise bereitet wird. Man löst weissen Marmor  
 wasserstoffsäure, verdampft rasch und schmilzt das  
 r bei abgehaltener Luft, es hat das Ansehen von was-  
 siem Chlormagnesium.

Der angewendete Tiegel war ein 15 Centm. hoher und  
 2 Centm. weiter mit einer Schraube verschlossener Cy-

Man erhitzt denselben allmählich bis zum lebhaften  
 röthlichen Glühen, ohne bis zur Hellrothglühhitze zu steigern,  
 das Feuer nach einer Stunde ein und lässt erkalten.  
 Auf der Oberfläche der Schmelze lag ein fast 3 Grm.  
 schwerer Regulus von Calcium; das angewendete Natrium  
 betrug 4 Grm.

Der Regulus war matt und mit einer sehr dünnen  
 Schicht einer schwärzlichen Substanz überzogen, welche  
 wahrscheinlich ein Suboxyd des Calciums ist. Diese schwarze  
 Schicht kann leicht entfernt werden, das Metall ist dann  
 gelblich, im reflectirten Lichte röthlich. Es zersetzt das  
 Wasser, verbrennt aber an der Luft dennoch nur wenn es  
 zum Rothglühen erhitzt wird unter Funkensprühen  
 von Magnesium; die Flamme ist gelb.

0,106 Grm. wurden mit Wasser behandelt (das Metall  
 löste sich vollkommen ohne Rückstand) und der Kalk  
 durch Zusatz einiger Tropfen Essigsäure gelöst, dann mit  
 saurem Ammoniak gefällt. Der getrocknete reichliche  
 Niederschlag wog in schwefelsauren Kalk verwandelt  
 0,106 Grm. Calcium müssten 0,360 Gyps ge-  
 bildet haben. Die filtrirte Flüssigkeit enthielt auch Spu-  
 ren von Jodnatrium, die an dem Metall adhärirt haben  
 können.

Die Verf. werden auf ähnliche Weise das Baryum und  
 Strontium darzustellen versuchen.

---

### 5) Die Darstellung des Nickels

Speisnickel und Kupfernichel hat S. Cloëz (*Compt. rend.*  
*t. XLVI. (No. 1.) p. 41*) vereinfacht, indem er die be-  
 merkenswerthe Reaction der schwefeligen Säure auf Arseniksäure

und die vollständige und rasche Ausfällung der arsenigen Säure durch Schwefelwasserstoff.

Das gepulverte Rohmaterial wird zur Entfernung des Schwefels und des grössten Theils des Arsens mit Salzsäure und dann in warmer concentrirter Salzsäure in einer unvollständigen Röstung bleibt hierbei am Boden des Gefässes ein Theil ungelöster Substanz, den man durch Filtration trennt. Zur Flüssigkeit setzt man ein wenig einfach-schwefligsaures Natron, dass die schweflige Säure im grossem Ueberschuss vorhanden ist, erhitzt und kocht, um die Reduction der Arseniksäure zu bewirken und verjagt die überschüssige Schweflige Säure.

Durch die noch lauwarme und saure Flüssigkeit lässt man einen Strom von Schwefelwasserstoff durchgehen, bis Arsenik, des Kupfers, Antimons, Blei und Zinn vollständig während 12 Stunden absetzen, filtrirt ab und wäscht die klare Flüssigkeit, welche ausser Nickel, Kobalt und Eisen enthält, zur Trockne.

Der Verdampfungsrückstand giebt mit Wasser verdünnt eine klare fast neutrale Lösung, man versetzt mit Salzsäure und chlorsaures Kali zu oder besser mit Salpetersäure, Chlor, wodurch Eisen und Kobalt in Sesquioxid übergeführt werden und fällt beide durch kohlensaures Ammonium als kohlensauren Kalk; die Fällung ist in der Regel vollständig.

Die Flüssigkeit enthält gewöhnlich noch etwas freie Schweflige Säure, (aus der schwefligen Säure durch die Arsenik-Verbindungen) um allen Baryt oder Kalk in unlösliche Carbonate zu wandeln zu können, ausserdem setzt man ein wenig Ammonium zu und filtrirt die Sulfate ab.

Das Filtrat enthält nur Nickel, man versetzt mit der Lösung eines kohlensauren Alkalis, filtrirt ab, wäscht und glüht ihn. Aus dem Rückstand chemisch reinen Nickeloxyd kann leicht Metall erhalten werden.

Die beschriebene Methode ist auch anwendbar auf die Lösung der Speisse oder des käuflichen Nickeloxids in Königswasser oder in Salpetersäure, natürlich

dem Falle vor Anwendung der schwefligen Säure alle Arsensäure vertrieben sein, da ausserdem die Fällung Arseniks, Antimons, Kupfers etc. durch Schwefelwasserstoff verhindert wird.

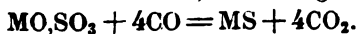
Der Verf. hat sich vor Ausführung dieser Methode der Genauigkeit der Hauptreaction überzeugt, auf die sie sich stützt. Er mischte eine Chlornickellösung, die 1 Grm. Oxyd enthielt, mit Arseniksäurelösung, welche die Oxydation von 1 Gram arseniger Säure mittelst Salzsäure, Abdampfen zur Trockne und Aufnahme in Wasser erhalten worden war.

Nach Zusatz der Lösung von zweifach-schwefligsaurem Nickel wurde zum Sieden erhitzt und die Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff behandelt. Das auf einem Filter gefällte Schwefelarsenik wog nach dem Waschen und Trocknen bei 110° 1,264 Grm., nahe äquivalent der Menge des angewendeten Arseniks. Vom Nickeloxyd dagegen wurden 5 Milligramm. weniger gefunden als angewendet worden waren, was gleichfalls beweist wie vollkommen Arsenik ausgefällt wird.

*Über die Wirkung des Wasserdampfes und des Kohlenoxyds auf einige Sulfate.*

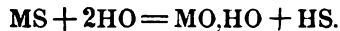
Jacquemin hat darüber die folgenden Versuche angestellt (*Compt. rend.* 1858. t. XLVI. (No. 24.) p. 1164). Lässt man in der Rothgluth einen Strom von Wasserdampf und Kohlenoxyd über die Sulfate von Kali, Natron, Magnesia, Zinn, Baryt streichen, so entwickelt sich Kohlensäure, Schwefelwasserstoff und die Basen der Salze bleiben zurück. Wasserdampf führt den Schwefel in feinsten Zertheilung ab, denn der Schwefelwasserstoff zersetzt sich theilweise bei der angewendeten Temperatur.

Das Endresultat ist Folge zweier nacheinander einander Reactionen. Das reducirende Agens wandelt das Sulfat in Sulfür um, nach folgender Gleichung:



Es wurde auch wirklich Schwefelnatrium erhitzt. Der Verf. über erhitztes schwefelsaures Natron trocknet es bei höherer Temperatur leitete. Auf diese Weise erhielt der Verf. auch sehr weisses Schwefelnatrium aus schwefelsaurer Magnesia.

Der nach der ersten Reaction wirkende Schwefelwasserstoff erzeugt Schwefelwasserstoff und das Hydrat des



Eine derartige Zersetzung ist in der Praxis zu führen, man braucht nur die Verbrennung des Schwefels dem Ofen über die Sulfate zu leiten. Würde man z. B. technische Anwendung finden, so wäre es einfacher, als denselben nach dem beschriebenen Verfahren darzustellen. Die bis jetzt übliche Methode des Glühens aus salpetersaurem Baryt zu gewinnen ist spielig und wegen der dabei auftretenden salpetersauren Produkte unzweckmässig. Die neue Methode bietet den Vortheil, aus dem entstehenden Schwefelwasserstoff durch Verbrennen schweflige Säure zu gewinnen, welche wieder zur Darstellung von schwefligsaurem Natrium von Schwefelsäure benutzt werden könnte.

Der Verf. hebt diese Verwerthung des Schwefels hervor und erinnert daran, dass z. B. bei der Darstellung von Soda nach Leblanc's Verfahren aller Schwefel werthlose Calciumoxysulfuret übergeht, welches durch den Einfluss der Kohlensäure und der feuchten Dampfdünstungen Veranlassung giebt, welche in den wohnenden Gegenden sehr störend sind. Bei dem beschriebenen Verfahren bleibt aller Schwefel dem Fabrikanten erhalten, er kann ihn zur Erzeugung von Schwefelsäure verwenden und dieses wieder zur Darstellung von Soda verwenden und ist insofern von grossem Nutzen. Quellen des Schwefels, welche möglicherweise erschöpft werden können, unabhängig.

7) Ueber eine neue Verbindung der Schwefelsäure mit Natrium theilen Liès Bodart und E. Jacquemin (Ann. Chem. Phys. 1858. t. XLVI. (No. 21.) p. 990.) das Folgende mit:

Der Aether verhält sich gegen die Schwefelsäure, wie sich das Wasser gegen diese Säure verhält, und wahrscheinlich gilt dies auch vom Alkohol.

Wenn man zu concentrirter Schwefelsäure Aether zusetzt, so wird Wärme frei und dadurch ein Theil des Aethers verdampft, während sich ein anderer Theil mit der Säure verbindet. Die Eigenschaften des Aethers werden gänzlich verdeckt, sein durchdringender Geruch verschwindet vollständig, während ein schwach aromatischer Geruch auftritt. Ein Aequivalent Schwefelsäure nimmt auf solche Weise 1 Aeq. Aether auf, versucht man, noch mehr davon aufnehmen zu lassen, so bleibt, noch ehe das zweite Aequivalent vollständig zugesetzt ist, der Geruch des Aethers wahrnehmbar. Während sich der Aether mit der Säure verbindet, fällt er die etwa in der Säure gelösten Salze aus. So fällt aus käuflicher Schwefelsäure sehr vollständig das schwefelsaure Bleioxyd aus.

Die äthylirte Schwefelsäure (*acide sulfurique ethylé*) ist eine ölige Flüssigkeit, unkrystallisirbar bei 0° und in Folge secundärer Reactionen schwach gefärbt. Sie giebt auf Lakmuspapier einen öligen Fleck, welcher zuerst an den Rändern, später aber auf der ganzen Fläche roth wird, da Wasserdampf an die Stelle des Aethers tritt und die Säure dann in ihrem Normalzustande und mit ihren Reactionen zurückbleibt.

Die Verbindung ist entzündbar, weil sie durch Wärme zersetzt wird und dann der eine Bestandtheil, der Aether, brennt. Sie beginnt bei 70° zu kochen, das Thermometer stieg langsam auf 100°, wo alsdann die Verf. den Versuch unterbrachen; es destillirte vollkommen reiner Aether über, in der Retorte blieb ein schwach braunroth gefärbter Rückstand, der noch Aether und Schwefelsäure enthielt.

Wasser zersetzt die Verbindung sehr energisch, es tritt an die Stelle des Aethers und dieser entweicht unter lebhaftem Sieden und Verbreitung seines penetranten Geruches.

Ebenso wirkt absoluter Alkohol, jedoch weniger lebhaft.



8) *Ueber den Zucker aus Sorghum saccharatum*

Aus einem Briefe von Ch. T. Jackson Beaumont (*Compt. rend.* 1858. t. XLVI. (No. 1.) p. 100) nehmen wir über diese neue Zuckerpflanze nähere Angaben in Anschluss an das früher (LXXIII. p. 508.) Mitgetheilte.

Sämmtlicher Zucker ist vor der Reife als Glykose oder Traubenzucker darin enthalten, aber, wenn die Samen vollkommen reif sind, fast ausschliesslich aus löslichen und färbbaren Rohrzucker. Der ausgepresste Saft enthält ungefähr 9 p. C. Rohrzucker, die ganz ausgezogenen Zuckers beträgt 12—18 p. C. Glykose, Stärke und Dextrin in der Melasse.

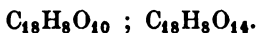
Der Verf. hat auch Versuche mit anderen Varietäten des Sorghum gemacht, welche im Süden der Vereinigten Staaten im Sommer gedeihen können, glaubt aber, dass die chinesische Varietät die reichste ist und die meisten Zuckers enthält. Er wird in einer späteren Nummer die Analyse der Asche und des zur Anpflanzung dienenden Boden veröffentlichen.

9) *Ueber die Cochenille.*

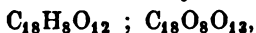
Die bekannte Erscheinung, dass Cochenille bei Behandlung mit wässrigem Ammoniak wenige Tage überlassen, eine schöne violette Farbe annimmt, ist noch nicht erklärt. Man kann nicht annehmen, dass diese violette Substanz eine Verbindung der Cochenille mit Ammoniak, denn sie wird durch Säuren zerstört und ändert und nimmt die rothe Farbe des Cochenillpulvers wieder an. Schützenberger hat deshalb, um die hierbei eintretenden Umwandlungen aufzuklären, die Carminsäure, welche mit der grössten Sorgfalt dargestellt worden war und durch Ammoniak veränderte, analysirt (*Compt. rend.* 1858. t. XLVI. (No. 1.) p. 100).

Durch Vergleichung der beiden Resultate glaubt der Verf., dass die färbende Substanz der ammoniakalischen

Cochenille ein Amid der Carminsäure ist. Die Analysen von Carminsäure, welche auf verschiedene Weisen dargestellt worden war, führten immer zu verschiedenen Resultaten, die aber alle ausgedrückt werden können durch Formeln, welche sich nur in ihrem Sauerstoffgehalt unterscheiden. Der Verf. schloss daraus, dass wenigstens zwei Oxydationsstufen der Carminsäure existiren und hat dieselben auch getrennt dargestellt, indem er als Lösungsmittel mit mehr oder weniger Alkohol gemischten Aether anwandte. Er erhielt zwei krySTALLisirte Produkte, deren Zusammensetzung durch die Formeln ausgedrückt ist:



Ferner zwei intermediäre Oxydationsstufen:



welche man entweder als specielle Körper betrachten kann, oder als Verbindungen aus den beiden vorhergehenden.

Durch Erhitzen von carminsaurem Natron mit Jodäthyl in einer zugeschmolzenen Röhre auf  $125^{\circ}$  erhielt der Verf. die Aether der beiden Säuren, in Form von rothen Körpern, die unlöslich in Wasser und löslich in Alkohol sind.

Ferner machte er die Beobachtung, dass Wasserstoff im Entstehungsmomente die Lösung der Carminsäure entfärbt und die Farbe an der Luft, wie bei reducirtem Indig wieder erscheint.

#### 10) Das Trocknen und Wägen der Niederschläge bei analytischen Versuchen.

Ch. Mène (*Compt. rend.* 1858. t. XLVI. (No. 26.) p. 1268.) wendet dazu folgendes Verfahren an. Er decantirt, nachdem der Niederschlag vollständig gebildet ist, die Flüssigkeit vorsichtig und bringt den Niederschlag mit Wasser in ein Fläschchen zur Bestimmung des specifischen Gewichts. Die Differenz zwischen dem Gewichte des Fläschchens voll reinem Wasser und gefüllt mit dem Niederschlage giebt das gesuchte Resultat.

Der Verf. hat die Vortheile dieser Methylysen von Broncen aus Kupfer und Zinn erp

In Fällen, wo das Wasser verändernd au schlag einwirkt, ersetzt es der Verf. durch unschädliche Flüssigkeit, z. B. durch Alkohol stimmung von Chlornatrium, schwefelsaurem salmiak etc.

### 11) *Türrende Bestimmung der Salpeters*

Die Unzuverlässigkeit der Methode Pelou Journ. XL, 324) hat Fresenius (Ann. d. Ch. CVI, 217) durch Anwendung gewisser Vorsichts beseitigt und man erhält genaue Resultate, w fährt wie folgt:

In eine etwa 200 C. C. fassende tubu deren Hals nach oben gekehrt und mit e welches Wasser enthält, verbunden ist, bring 1,5 Grm. Claversaitendraht mit 30—40 C. C chender Salzsäure. Durch den Tubulus wir eines etwa 2 Centim. einreichenden Glasroh lauge gewaschenes Wasserstoff eingeleitet, im Wasserbad bis zur Lösung des Eisens dann im Strom erkalten lässt. Hierauf bring einem Röhrchen befindliche Nitrat (mit nic 0,2 Grm. Salpetersäuregehalt) in die Retorte, erst im Wasserbad etwa  $\frac{1}{4}$  Stunde dann über bis zur Gelbfärbung der Lösung und trägt sich an der Retortenwand kein trocknes Auch muss im verstärkten Wasserstoffstrom lassen werden, damit nicht durch das URohr Nach der Verdünnung mit viel Wasser wird Versuche mit reinem Salpeter gaben in p. C. 100,03; 100,57.

Die Ursachen, warum die meisten Exp mit Pelouze's Methode unbefriedigende Res ten, waren:

Einwirkung von Luft auf das im Kolben neben Wasserdampf vorhandene Stickoxydgas, wodurch Salpetersäure wieder entsteht.

Nicht vollständige Entfernung des Stickoxyds aus der Flüssigkeit, wodurch Uebermangansäure reducirt wird — nur in verdünnten Lösungen zu befürchten.

Entweichen von Salpetersäure, ehe sie auf Eisenchlorür gewirkt hat — bei zu raschem Kochen nach Zusatz des Nitrats und zu geringem Ueberschuss des Eisensalzes.

Zuweilen Verlust an Eisen bei unvorsichtigem Kochen, wenn sich ein fester Antheil oberhalb der Flüssigkeit angesetzt hat.

---

### 12) Die Säuren des diabetischen Harns.

Sowohl die Angabe Neubauer's, dass bei der Gährung des diabetischen Harns nur Essigsäure sich bilde (s. dies. Journ. LXVIII, 191) als die Fonberg's über die dabei entstehende Buttersäure hielt A. Klinger' (Ann. d. Chem. u. Pharm. CVI, 18) von vornherein nicht für wahrscheinlich, da während ähnlicher Gährungsprocesse sich auch die andern höhern, niedern und Zwischen-Glieder jener homologen Reihe zu bilden pflegen. Er setzte daher eine grosse Quantität diabetischen Harns in Gährung unter zeitweiliger Absättigung mit kohlen-saurem Natron, dampfte die Salzlösung auf  $\frac{1}{4}$  Volum ein und destillirte sie mit Weinsäure, so lange noch Saures überging. In der Kühlröhre schieden sich glänzende Schüppchen aus, von denen der Verf. es nicht zu behaupten wagt, ob sie Benzoëssäure waren, da sie verbrennend brenzlich rochen wie stickstoffhaltige Substanzen.

Das saure Destillat, mit kohlen-saurem Natron gesättigt, wurde zur Trockne gedampft und mit Phosphorsäure destillirt. Das klare Destillat roch stechend sauer und ranzig, reducirte die Lösung salpetersauren Silberoxyds (Ameisensäure) und gab nach dem Entwässern mittelst Chlorcalciums ein in drei Antheilen aufgefangenes Destillat,

nämlich bei 110—125°, bei 140—145° und  
Das erste betrug am Meisten und wurde  
verwandelt.

Die Lösung dieses Natronsalzes lieferte z  
dem Umkrystallisiren nadelförmig anschie  
welches 36,4 p. C. Natron enthielt, also am  
essigsäuren Salz stand (dieses verlangt 37,9  
Mutterlauge davon gab ein nadelförmiges  
Säure an Silberoxyd gebunden ein Silbersalz  
beim Kochen sich etwas schwärzte (propion  
oxyd), sonst aber in weissen Blättchen si  
Diese enthielten 68,88 p. C. Silberoxyd, das e  
langt 69,4 p. C.

Die dritte warzige Krystallisation des  
gab mit salpetersaurem Silberoxyd im Koch  
trächtlichen schwarzen Niederschlag und dar  
die bei 80° sich schwärzten (propionsaures S

Das Destillat von 145° lieferte ein unde  
linisches Barytsalz mit 54,89 p. C. Baryt, der  
Baryt verlangt 54,1 p. C.

Das Destillat von 150° gab ein schwer  
krystallisirendes Barytsalz mit 50,12 p. C. Bar  
saure Baryt verlangt 49,23 p. C.

### 13) *Das Laurostearin und die Laurinsäure*

welche Marsson aus dem *Oleum lauri* un  
rein erhalten konnte, gewinnt man nach B  
Chem. u. Pharm. CVI, 229) farblos, wenn die  
in dünnen Schichten der Sonne ausgesetzt  
geschmolzenen klaren Substanz scheiden sich  
Bröckchen aus, welche durch Filtration en  
können. Das Laurinfett lässt sich durch Löse  
und Krystallisiren oder Fällen durch Wass  
gewinnen.

## LXIV.

er die Zusammensetzung der rhombo-  
sch und regulär krystallisirten natürlichen  
Eisenoxyde.

Von

**Rammelsberg.**

(Aus den Ber. d. Berl. Akademie.)

Während das *Eisenoxydoxydul*, das Magneteisenerz, in  
n des regulären Systems krystallisirt, gehören die  
lle des *Eisenoxyds*, des Eisenglanzes, der rhombo-  
nen Abtheilung des sechsgliedrigen an. Allein es  
reguläre Octaëder, welche nur aus Eisenoxyd be-  
sollen, und andererseits finden wir die rhombo-  
ne Form des Eisenglanzes bei einer Reihe von  
allen, welche den allgemeinen Namen *Titaneisen* führen  
elche bei der Analyse Eisenoxydul geben. Denn es  
erst von G. Rose an den Krystallen vom Ilmen-  
e, dem Ilmenit, welche er als Titaneisen erkannte  
elche Mosander dann analysirte, sowie an den  
isen von Tvedestrand und Krageröe die Ueberein-  
ung der Form mit dem Eisenglanz nachgewiesen  
n, und v. Kobell hat in Mohs's axotomem Eisen-  
n Gastein eine titanreiche Abänderung gefunden.

eit die Untersuchungen H. Rose's über die Titan-  
Mittel zur genaueren Analyse dieser Erze kennen  
t hatten, haben sich, ausser diesem Chemiker selbst,  
lich Mosander und v. Kobell mit dem Titan-  
beschäftigt. Diese Arbeiten, so wie einige spätere  
en lassen die grössten Differenzen in der Zusammen-  
g der Titaneisen wahrnehmen. Von den drei Haupt-  
dtheilen, welche die Analyse liefert, der Titansäure,  
Eisenoxyd und dem Eisenoxydul, geht die erstere  
0 p. C. bis auf 10 p. C. herab, und wenn auch die  
che Abänderung zwei Untersuchern fast die gleiche

Menge Titansäure gab, so differirten sie oft g in dem Verhältniss von Eisenoxyd und Oxy

Es ist kein Grund zu der Annahme von wenigstens in einem krystallisirten Titaneisen Mengen der Bestandtheile veränderlich sein so schien eine neue Untersuchung aller dies dringend nothwendig, wobei sowohl auf Trennung der Titansäure vom Eisen als a möglichst angenäherte der beiden Oxyde achten war. Es sind die Resultate einer s welche ich der Akademie hiermit vorlege, v Abänderungen, darunter 6 krystallisirte, un Methode der Analyse, eine Combination derer und Mosander, nimmt gleichzeitig auf d gehalt dieser Erze Rücksicht; sie bestimmt Eisenoxydul direct nach zwei unabhängig nämlich: 1) durch eine voluminometrische Chamäleon, und 2) durch eine Modifikation metrischen Methode Bunsen's, nachdem ein älteren, durch Natriumgoldchlorid und durch Baryt, diese als unzureichend erwiesen hatte

In der Mittheilung des Materials unterst Herren G. Rose, Hörnes, Kranz, Senff Roth und Ewald, welche aus der K. Sa aus dem K. Cabinet in Wien und den eigenen die wünschenswerthen Exemplare hergaben, gende Titaneisen untersuchen können: der Kobell's oder das axotome Eisenerz Mohs berg bei Hofgastein; eine Abänderung Farm in Nordamerika; den Ilmenit; das T. in Connecticut, welches Shepard Washing hat; die Eisenrose vom St. Gotthardt; einen Eisenglanz von Krageröe, sämmtlich krystal die derben Titaneisen von Egersund, Krager Snarum, aus dem Binnenthal, von Unkel, v und den Iserin. Die Zahlenresultate finden stehender Tabelle zusammengestellt.

Vergleichende Uebersicht der Analysen von Titanisen.

A. Von normaler Zusammensetzung.

1.	2.	3.	4.	5.	6.		7.	8.	9.	10.
Gastein. Kryst.	Layton's Farm. Kryst.	Egersund. Kryst.	Krageröe. Kryst.	Ilmøng. Kryst.	Iserwiese. a. b.		Lichtfeld. Kryst.	Eisenach. Kryst.	Saerum. Kryst.	Binnenthal. Kryst.
Spec. Gewicht	4,689	4,84—4,79	4,701	4,81—4,87	4,676—4,752		4,986	5,060	4,943	5,150
Titansäure	53,03	51,30	46,92	45,93	42,40 37,13		23,72	16,20	10,47	9,18
Eisenoxyd	2,66	8,87	11,48	14,30	23,36 28,40		53,71	69,91	80,53	81,92
Eisenoxydul	38,30	39,83	39,82	36,52	30,57 29,20		22,39	12,60	8,90	8,60
Manganoxydul	4,30	—	—	2,72	1,74 3,01		0,25	0,77	—	—
Talkerde	1,65	0,40	1,22	0,59	1,57 2,97		0,50	0,55	—	—
	99,94	100,06	99,50	100,06	99,44 100,71		100,57	100,03	100.	99,70

B. Von abnormer Zusammensetzung.

Spec. Gewicht	11.		12.	
	St. Gothardt. (Eisenrose.) Kryst.	5,187—5,209	Krageröe. (Eisenglanz.) Kryst.	5,24
Titansäure	9,10	—	3,55	—
Eisenoxyd	83,41	—	93,03	—
Eisenoxydul	7,63	—	3,26	—
Manganoxydul	0,44	—	—	—
Talkerde	Spur	—	—	—
	100,58	—	100,44	—

Iserwiese.	Unkel.	Muggelsee.
4,400	4,905	5,075
57,19	8,27	5,20
15,67	51,81	61,36
26,00	37,22	30,25
—	2,03	1,23
1,74	0,78	0,48
100,60	100,11	98,52



Die entsprechenden Formeln sind,  
Mosander's und H. Rose's gemäss:

A.

1.	$\dot{\text{Fe}}\ddot{\text{Ti}}$	$\ddot{\text{Fe}}\ddot{\text{Ti}}$
2.	$\dot{\text{Fe}}\ddot{\text{Ti}} + \text{Mg}\ddot{\text{Ti}}$	$\ddot{\text{Fe}}\ddot{\text{Ti}}$
3. 4.	$9\dot{\text{Fe}}\ddot{\text{Ti}} + \ddot{\text{Fe}}$	$\ddot{\text{Fe}}_{11}\ddot{\text{Ti}}$
5.	$6\dot{\text{Fe}}\ddot{\text{Ti}} + \ddot{\text{Fe}}$	$\ddot{\text{Fe}}_4\ddot{\text{Ti}}$
6.	$3\dot{\text{Fe}}\ddot{\text{Ti}} + \ddot{\text{Fe}}$	$\ddot{\text{Fe}}_5\ddot{\text{Ti}}$
7.	$\dot{\text{Fe}}\ddot{\text{Ti}} + \ddot{\text{Fe}}$	$\ddot{\text{Fe}}_3\ddot{\text{Ti}}$
8.	$\dot{\text{Fe}}\ddot{\text{Ti}} + 2\ddot{\text{Fe}}$	$\ddot{\text{Fe}}_5\ddot{\text{Ti}}$
9. 10. 11.	$\dot{\text{Fe}}\ddot{\text{Ti}} + 4\ddot{\text{Fe}}$	$\ddot{\text{Fe}}_9\ddot{\text{Ti}}$
12.	$\dot{\text{Fe}}\ddot{\text{Ti}} + 12\ddot{\text{Fe}}$	$\ddot{\text{Fe}}_{25}\ddot{\text{Ti}}$

B.

1.	$4\dot{\text{Fe}}\ddot{\text{Ti}} + \ddot{\text{Fe}}\ddot{\text{Ti}}_3$	
2.	$2\dot{\text{Fe}}\ddot{\text{Ti}} + 3\dot{\text{Fe}}_3\ddot{\text{Fe}}_2$	$\dot{\text{Fe}}\ddot{\text{Ti}}$
3.	$\dot{\text{Fe}}\ddot{\text{Ti}} + 6\dot{\text{Fe}}\ddot{\text{Fe}}$	$\ddot{\text{Fe}}\ddot{\text{Ti}}$

Wir verdanken Mosander die erste  
die Constitution der Titaneisen und ihre  
dem Eisenglanz. Als derselbe vor 30 Ja  
vom Ilmengebirge, von Tvedestrand und  
untersuchte, zog er aus seinen Analysen de  
in allen gegen 1 At. Titansäure 1 At. Ei  
handen, und dass diess titansaure Eiseno  
Eisenoxyd der Erze in variirenden Verhältni  
sei; dass beide gleiche Form hätten, we  
Metall und 3 At. Sauerstoff beständen. Al  
seinen Analysen das Sauerstoffverhältniss vo  
Eisenoxydul und Titansäure nicht sicher h  
bemerkte selbst schon, dass seine indirec  
Bestimmung beider Eisenoxyde deren relati  
sicher ergebe.

Diese Ansicht Mosander's steht jed  
spruch mit späteren Analysen v. Kobell  
fand, dass in dem Titaneisen von Gastein a  
oxydul 3 At. Titansäure kommen, und da

nannten Eisenrose gar das Sauerstoffverhältniss 1 : 5 bei beiden Körpern herrscht.

Eine andere Ansicht von der Constitution des Titaneisens ist in neuerer Zeit von H. Rose aufgestellt worden, und hat durch ihre Einfachheit fast allseitige Zustimmung gefunden. Danach sind Titansäure und Eisenoxydul Produkte der Analyse, die Titaneisen sind isomorphe Mischungen aus Eisenoxyd und Titanoxyd, welches letztere beim Auflösen des Erzes sich auf Kosten des ersteren oxydirt. Nur Berzelius und Hermann haben sich gegen diese Ansicht erklärt.

H. Rose's Ansicht verlangt, dass bei der Analyse eines jeden Titaneisens gleiche Atome Titansäure und Eisenoxydul gefunden werden müssen, und dass nur, wenn  $n$  At.  $\overline{\text{Ti}}$  gegen 1 At.  $\overline{\text{Fe}}$  vorhanden sind, mehr Titansäure, natürlich aber kein Eisenoxyd vorhanden sein wird.

Deshalb musste v. Kobell's Analyse des Gasteiner Titaneisens bisher als ein Beweis *gegen* diese Ansicht betrachtet werden, insofern sie zwar auf 2 At. Eisenoxydul 3 At. Titansäure, allein ausserdem noch etwas *Eisenoxydul* gab. Indessen haben meine eigenen Analysen dieses Titaneisens immer nur 1 At. Eisenoxydul gegen 1 At. Titansäure gegeben, und dieses Verhältniss hat sich mit voller Schärfe bei 12 Titaneisen, worunter sämtliche krystallisirte, herausgestellt, so dass von dieser Seite der Ansicht H. Rose's kein Einwurf zu machen ist.

Allein ein anderer Umstand ist nach meiner Ansicht geeignet, diese so einfache Theorie zu erschüttern. Mosander hatte schon ausser Zinnsäure, welche Titansäure vertritt, ausser Mangan, welches die Function des Eisens hat, einen stetigen Gehalt der Titaneisen an *Talkerde* gefunden. Die Menge dieser Erde, die auch ich fast in allen nachweisen konnte, hält sich zwar in der Regel unter 1 p. C., steigt indessen zuweilen auch höher, und ist in jedem Fall ein wesentlicher Bestandtheil. *In dem krystallisirten Titaneisen von Layton's Farm aber sind 13¼ p. C. Talkerde enthalten; es ist dieses Mineral ganz einfach so zusammengesetzt, dass 1 At. titansaures Eisenoxydul mit*

1 At. titansaurer Talkerde eine isomorphe Mischung. Bei seiner Analyse findet man *kein Eisenoxyd*.

Dieser Umstand, das Vorhandensein der eines Monoxyds, mit Mosander's Theorie klang, würde sich nach der von H. Rose lassen, wenn man annehmen wollte, *dass auch ein in der Thonerde und dem Eisenoxyd entspre-* oxyd vorhanden sei, welches sich gleich dem Kosten von Eisenoxyd höher oxydire. Alle nahme würde zur Zeit jedes experimentel ermangeln, und ist, so viel ich weiss, durch weitige Thatsache bisher veranlasst worden.

Zwei Titaneisen sind mir ausserdem bei Zusammensetzung eine ganz eigenthümliche, Unter dem *Iserin* herrscht eine grosse Verschiedenheit spec. Gew. und in dem Titangehalt. Während eines grösseres Korn, so wie mehrere kleinere, zwar etwas abweichend, doch im Ganzen sich Eisenoxyd und 3 At. titansaures Eisenoxyd hatten, fand ich in solchen Körnern, die, obgleich gerundet, doch octaëdrische Umrisse erkennen neben dem ungewöhnlich geringen Gew. von 4 Menge von 57 p. C. Titansäure, so wie der sämmtlicher Basen gleich der Hälfte von der Säure, den des Eisenoxyds und Oxyduls = man hier eine Verbindung von 1 At. titansaures Eisenoxyd und 4 At. titansaurem Eisenoxydul hat, welche keine Deutung im Sinne von H. Rose zulässt.

Umgekehrt ist in dem *derben Titaneisen* des *Unkel*, welches ich schon einmal vor 17 Jahren suchte, ein Ueberschuss von Eisenoxydul enthalten.

Dagegen ergab sich der feinkörnige *mag* sand vom *Müggelsee*, in welchem kleine Octaëder sind, als 1 At. titansaures Eisenoxydul gegen 6 Eisen, und ist wohl ein Gemenge von Titan- Eisen.

Der *krystallisirte Eisenglanz* ist zwar im Eisenoxyd; doch hat schon Berzelius darin

gefunden. Von zwei Proben des Elbaer Erzes enthielt die eine höchstens  $\frac{1}{4}$  p. C., die andere gar keine Titansäure, wohl aber fand sich in beiden etwas Eisenoxydul und Talkerde. Krystallisirter E. vom *Vesuv*, von spec. Gew. = 5,30, verlor in Wasserstoffgas weniger als 30 p. C. am Gewicht, und gab 3 p. C. Eisenoxydul und  $\frac{1}{4}$  p. C. Talkerde. Als er zerrieben und unter Wasser mit dem Magnet ausgezogen wurde, fand sich, dass dieser magnetische Theil nur  $28\frac{1}{4}$  p. C. bei der Reduction verlor, so dass er aus 2 At. Oxydul und 3 At. Oxyd bestehen würde. Entweder ist hier gleichzeitig entstandenes Magneteisen beigemischt, oder es ist, da eine solche ansehnliche Beimischung in so guten Krystallen nicht wahrscheinlich ist, einer früher von mir geäußerten Ansicht gemäss, Eisenoxyd mit Eisenoxydul unter Umständen isomorph.

Was nun die *octaëdrisch* krystallisirten Eisenerze betrifft, so habe ich durch Anwendung der voluminometrischen Methoden in dem krystallisirten *Magneteisen* aus dem *Zillerthal*, von *Traversella*, von *Balmj* und dem derben von *Norberg* in Westmanland die von Berzelius gegebene Zusammensetzung bestätigt, so dass die früher gefundenen Abweichungen auf Rechnung der Methoden kommen. Hierbei liess sich kein Titangehalt auffinden, den *Karsten* in einigen Magneteisen angegeben hat. Nur in dem krystallisirten M., welches den Basalt der Stopfelskuppe bei Eisenach bekleidet, war 0,1 p. C. Titansäure. Indessen liess sich dieses Erz nicht ganz frei von Basalt erhalten, und zeigte sich auch schon ein wenig in Brauneisenstein verwandelt.

Die regulären Octaëder von rothem Strich, welche *Haidinger* beschrieb, *Breithaupt Martit* nannte, werden häufig für Pseudomorphosen nach Magneteisen erklärt, wogegen schon v. *Kobell* eine Dimorphie des Eisenoxyds für wahrscheinlich hielt. Nach meinen Versuchen mit brasilianischen Krystallen ist das spec. Gew. (5,155) niedriger als beim Eisenglanz. Auch hier fanden sich 2 p. C. Eisenoxydul.

Ganz besondere Aufmerksamkeit verdienen die am genauesten von *Scacchi* beschriebenen und gemessenen

regulären Octaëder von Eisenglanz vom Vesuv rhomboëdrischem Eisenglanz begleitet und sind. Scacchi, welcher sie wegen ihrer Fein- und starken Magnetismus anfänglich für Magnetkieserlith verwarf diese Ansicht, weil er darin keinen Eisengehalt fand, und weil man bis jetzt Magneteisen noch nicht aus den Sublimaten der vesuvischen Fumarolen erhalten habe. Er warf schliesslich, wie schon v. Schmalz, die Frage auf, ob das Eisenoxyd etwa dimorph

Ich habe zunächst die kleinen glänzenden Krystalle dieser Art, welche sich aus den Fumarolen des Vesuvkegel im Jahre 1855 gebildet haben, sorgfältig untersucht und sehr überraschende Resultate erhalten. Diese Krystalle, die mengt mit Eisenglanz, haben sie doch nur ein Gewicht von 4,66, also ein weit geringeres, als Eisenmagneteisen. In Wasserstoffgas reducirt, verlor sie 25½ p. C.; Eisenoxydul enthalten sie nur in einer geringen Menge, wohl aber 12½ p. C. Talkerde; und als sie mit Hülfe des Magnets von den rhomboëdrischen Eisenglanzblättchen annähernd getrennt worden, zeigten sie darin gegen 84 p. C. Eisenoxyd, 16 p. C. Talkerde, der Sauerstoff beider sich = 4 : 1. verhält. Diese Octaëder sind auch früher schon am Vesuv beobachtet worden. Ein Eisenglanz aus der K. Sammlung, dem Herrn Dr. Rose verdanke, zeigt sie, neben rhomboëdrischem Eisenglanz, auf zersetzter röthlicher Lava. Auch diese Krystalle sind stark magnetisch, und enthielten gleichfalls 84 p. C. Eisenoxyd und 15½ p. C. Talkerde.

Endlich wurde ein grösseres, aber nicht so glänzendes, sondern nur in den Conturen erkennbares Octaëder aus dem *Fosso di Cancherone* stammend, von Herrn Dr. Rose mir mitgetheilt. Gleichfalls stark magnetisch, zeigte dieser Krystall im spec. Gew. (5,235) schon einen geringen Eisenglanz, dessen rhomboëdrische Krystalle mit ihm verwachsen waren. Er verlor in Wasserstoffgas 25½ p. C. und enthielt aber 6 p. C. Eisenoxydul, neben 0,8 p. C. Talkerde.

Hieraus folgt, dass diese Octaëder keine Eisenkrystalle sind. Im Gegentheil bestehen sie aus einer Verbindung von Eisen gleichen oder analogen Verbindung, wie

mit Eisenoxyd gemengt sein muss. Scacchi hätte seine erste Ansicht gewiss nicht verlassen, wenn er den grossen Talkerdegehalt der einen, oder den nicht zu übersehenden Eisenoxydulgehalt der anderen gefunden hätte. Ist es nun zwar richtig, dass gewöhnliches Magneteisen bisher unter den neueren Bildungen des Vesuvus nicht bemerkt wurde, so sind doch die zu seiner Entstehung nöthigen Bedingungen vorhanden; neben Eisenchlorid hat man Eisenchlorür beobachtet, und auch Chlormagnesium fehlt nicht; beide werden in der Hitze durch Wasserdämpfe zersetzt.

Es kann, wie ich glaube, nur zwei Ansichten über die Natur dieser Krystalle geben. Man kann sie als bestehend aus 1 At. Monoxyd ( $\dot{M}g$  oder  $\dot{F}e$ ) und 1 At. Eisenoxyd, als Magneteisen oder eine ihm analoge Verbindung, der Spinellgruppe ( $\dot{R}\dot{R}$ , regulär krystallisirt) ansehen, welche sich neben Eisenglanz gebildet hat, und die, so weit sie aus  $\dot{F}e\dot{F}e$  bestand, wie bei den Octaëdern aus dem *Fosso di Cancherone*, vielleicht später grossentheils in Eisenoxyd verwandelt wurde.

Allein ich habe gezeigt, dass auch die reinen scharf ausgebildeten Eisenglanzhomboëder immer Eisenoxydul und Talkerde enthalten; ich habe diese beiden Körper auch, wiewohl in geringer Menge, in den viel weniger magnetischen schönen Eisenglanzkristallen von Elba gefunden. Ich glaube nicht, dass hier an eine Beimengung von  $\dot{R}\dot{F}e$ , oder an eine Umbildung von ursprünglichem Magneteisen in Eisenglanz zu denken ist. Deshalb erkläre ich mich für die Ansicht: das Eisenoxyd ist dimorph, regulär und rhomboëdrisch, und in beiden Formen isomorph mit Eisenoxydul und Talkerde. Es ist diess dieselbe Ansicht, welche ich aus den Untersuchungen der eisenoxydhaltigen Augite und Hornblenden in einer früheren Arbeit (dies. Journ. LXXIII. p. 418.) abgeleitet habe.

## LXV. Ueber das Niob.

Von

**H. Rose.**

(Aus d. Ber. d. Berl. Akademie.)

Die Verbindungen, welche Niob enthalten der Natur verbreiteter zu sein, als die des Tantal sind vom Verf. vorzüglich nur die Columbiten in Bayern und von Nordamerika, so wie der Ural benutzt worden, um die Säuren davor ihnen darzustellen.

Während beim Tantal nur eine Oxydation als Säure auftritt, dargestellt werden konnte, die Existenz von Oxyden mit weniger Sauerstoff als Tantalsäure, nicht bezweifelt werden kann, so hat Verf. beim Niob zwei Oxydationsstufen, die welche zwar verschiedene Mengen von Sauerstoff enthalten, aber so viele und so auffallende Aehnlichkeiten zeigen, dass der Verf. nur sehr schwer und spät zu ihrer Zeugung gelangen konnte, dass zwei Oxyden mit ähnlichen Eigenschaften ihrer atomistischen Zusammenfassung nach zu zwei ganz verschiedenen Abtheilungen gehören.

Das Niob wurde im metallischen Zustande in verschiedener Weise dargestellt. Am besten erhalten es aus den Verbindungen der Niobfluoride mit den Fluormetallen vermittelt Natrium auf eine Art, die wie das Tantal.

Das metallische Niob unterscheidet sich in Hinsicht von dem Tantal, mit welchem es eine schwarze Farbe theilt. Es wird aber leichter durch Oxidation als dieses angegriffen.

Kocht man dasselbe nach dem Trocknen mit wasserstoffsäure, so kann aus der Säure durch Abdampfen eine kleine Menge von Unterniobsäure ge-

Wird indessen das Niob unmittelbar nachdem es dargestellt nach dem Auswaschen im feuchten Zustande mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure erhitzt, so findet eine Wasserstoffgas-Entwicklung statt, und es löst sich gänzlich in der Säure auf; die farblose Lösung giebt mit Ammoniak einen starken voluminösen Niederschlag von schwach bräunlicher Farbe, der aber aufs Filtrum gebracht beim Auswaschen sich nach und nach in ein Oxyd von rein weisser Farbe verwandelt.

In Salpetersäure ist das Niob nicht löslich, auch nicht beim Erhitzen. Auch Königswasser scheint weniger davon aufzulösen als Chlorwasserstoffsäure.

Durch längeres Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure löst sich das metallische Niob auf. Die Lösung hat eine bräunliche Farbe. Vermischt man sie mit vielem Wasser, so wird sie farblos; wenn man dieselbe aber mit Ammoniak übersättigt, so erhält man einen voluminösen Niederschlag, der einen starken Stich ins Bräunliche hat.

Durch Schmelzen des Niobs mit saurem schwefelsauren Kali oxydirt sich dasselbe, und nach Behandlung der geschmolzenen Masse mit Wasser bleibt Unterniobsäure ungelöst zurück.

Fluorwasserstoffsäure erwärmt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur mit metallischem Niob; beim Erwärmen findet eine Wasserstoffgas-Entwicklung statt, und das Niob löst sich auf. Leichter und schon bei gewöhnlicher Temperatur erfolgt eine Auflösung durch eine Mischung von Fluorwasserstoffsäure und von Salpetersäure.

Auch durch Kochen mit einer Lösung von Kalihydrat wird das metallische Niob nach und nach aufgelöst, indem sich unterniobsaures Kali bildet. Schneller aber geschieht die Umwandlung des Niobs in unterniobsaures Kali, wenn man das metallische Niob mit kohlen-saurem Kali mengt und schmilzt.

Das auf die angegebene Weise erhaltene Niob zeigte ein verschiedenes specifisches Gewicht. Es rührt diess theils davon her, dass es nicht im höchsten Zustand der Reinheit dargestellt werden konnte; theils davon, dass es durch schwächeres oder stärkeres Glühen bei der Bereitung von



verschiedenen Zuständen der Dichtigkeit e  
Bei einem Versuche war dasselbe, aus dem  
Natriumniobfluorid dargestellt, 6,297. Eine  
Dichtigkeit, nämlich 6,272, zeigte ein me  
das aus dem Niobchlorid mittelst Natriu  
den war. Andere Proben des metallischen  
aus dem Kaliumunterniobfluorid erhalten  
hatten das specifische Gewicht 6,300 und s

Wird das metallische Niob beim Zutritt  
glüht, so oxydirt es sich unter lebhafter Fe  
leichter und schneller, als das metallische  
verwandelt sich in Unterniobsäure. Wird  
kung des Chlorgases ausgesetzt, so findet be  
Temperatur zwar noch keine Einwirkung s  
sehr geringen äussern Erwärmung erglüht s  
im Chlorgas, und es bilden sich gewöhnlic  
verbindungen des Niobs, das gelbe flüchtige  
und das weisse minder flüchtige volumin  
chlorid.

Das metallische Niob lässt sich aus  
säure mittelst Phosphor darstellen, ein  
bei der Reduction der Tantsäure nur sehr  
gelingt. Aus der reinen Säure indessen ver  
dampf beim Rothglühen die Säure nicht  
wohl aber aus dem unterniobsauren Natron  
sicherer von aller Einwirkung von kohlen  
und daher das Niob rein von Kohle zu erha  
als saures unterniobsaures Natron angewen  
wurde zum Rothglühen gebracht, und sod  
dampf mittelst eines Stromes von troc  
stoffgas darüber geleitet. Schon durch die  
kung des Phosphors wurde das Salz schwa  
sodann eine intensiv schwarze Farbe, die  
Erkalten behielt. Die Masse wurde mit h  
ausgewaschen, das pyrophosphorsaures N  
und metallisches Niob ungelöst zurückliess,  
was unzersetztes Salz, aber nicht durch  
Natron oder durch Phosphor, (oder nur du  
wahrnehmbare Spur desselben) verunreinigt

Niob ist von grösserer Dichtigkeit; beim Glühen an der Luft oxydirt es sich langsam, und es findet dabei nur ein schwaches Erglühen statt. Nur durch stundenlanges Glühen an der Luft kann man endlich eine vollständige Oxydation bewirken.

---

## LXVI.

### Ueber das Niobchlorid.

Von

H. Rose.

(Aus den Ber. der Berl. Akademie.)

Während nicht mehr als eine Chlorverbindung des Tantals dargestellt werden kann, giebt das Niob zwei Chloride, welche wie die aus ihnen dargestellten metallischen Säuren sich nicht wie Chloride und Oxyde eines und desselben Radicals zu erkennen geben, sondern sich mehr wie Verbindungen zweier Metalle verhalten. Das eine Chlorid ist gelb und leichter flüchtig als das andere, das von weisser Farbe ist. Es gelang indessen dem Verf., unter bestimmten Umständen, das eine oder das andere Chlorid aus einer und derselben Säure zu erhalten.

Der Verf. nannte früher die Säure, welche aus dem leichter flüchtigen gelben Chloride vermittelst Wasser erzeugt wird, Pelopsäure, und die, welche aus dem minder flüchtigen weissen Chloride dargestellt werden kann, Niobsäure. Diese Namen sind von ihm jetzt so umgeändert worden, dass er die Säure aus dem gelben Chloride, welche mehr Sauerstoff enthält, *Niobsäure*, und die aus dem weissen Chlorid, *Unterniobsäure* benennt. Nur letztere ist bis jetzt in den in der Natur vorgekommenen niobhaltigen Mineralien gefunden worden.

Das gelbe Chlorid des Niobs hat Aehnlichkeit mit dem Tantalchlorid; seine Farbe ist jedoch etwas reiner und tiefer gelb. Es erzeugt sich durch Behandlung eines Ge-

menges aus Kohle und einer Säure des Niobs bei einer etwas niedrigeren Temperatur als Niobchlorid und ist etwas flüchtiger als dieses.

Die Untersuchung des Niobchlorids ist schwieriger als die des Tantalchlorids, und die ganz genaue Resultate geben. Denn wenn Wasser zersetzt wird, so bleibt eine geringe Menge Niobsäure in der zugleich entstandenen Chlorwasser- säure gelöst, und kann aus dieser Lösung nicht so leicht wie die Tantalsäure durch Ammoniak gefällt werden. Die Resultate der Analysen, welche in der Literatur ausführlich beschrieben sind, stimmen desshalb nicht mit einander überein, so dass sie kaum eine genaue Bestimmung des Atomgewichts des Niobs zum Grunde legen können. Das Mittel aus mehreren Analysen des Niobchlorids giebt folgende Zusammensetzung:

Niob	40,77
Chlor	59,23
	<hr/>
	100,00

Die der Niobsäure ist daher:

Niob	75,32
Sauerstoff	24,68
	<hr/>
	100,00

Da die Niobsäure in ihren Verbindungen eine große Aehnlichkeit mit der Tantalsäure hat, so hat auch Niob die beiden dieselbe atomistische Zusammensetzung. Ist dieselbe aber  $NbO_2$ , so ist das Atomgewicht gegen Sauerstoff 610,37 oder gegen Wasserstoff 152,59. Das der Niobsäure ist dann 810,37 und das des Niobchlorids 1496,93.

Das Niobchlorid enthält, wenn es mit Sauerstoff befeuchtet worden ist, keine Spur von Sauerstoff. Es enthält desshalb auch kein Schwefelniober, wenn das Niobchlorid mit Schwefelkohlenstoffdampf sublimirt. Es löst sich in concentrirter Schwefelsäure unter Entwicklung von Wasserstoffgas auf; die Lösung trübt sich durch Erhitzen und bildet beim Erkalten eine Gallerte. In Salpetersäure löst sich das Niobchlorid auf. Auf Wasserlösung von Kalihydrat wird es grösstentheils durch Erhitzen gelöst. Mit Alkohol bildet es eine

er Destillation unterworfen, nach Verflüchtigung von  
 ol, Chlorwasserstoffsäure und von Chloräthyl, eine  
 syrupartige Flüssigkeit zurücklässt, welche aus niob-  
 Aethyloxyd besteht.

gt man zu der chlorwasserstoffsäuren Lösung des  
 chlorids Wasser hinzu, und dann metallisches Zink,  
 ält man eine schöne blaue Farbe, welche noch  
 r wird, wenn man Schwefelsäure angewandt hat.

---

## LXVII.

### Ueber die Chloride des Schwefels.

e Widersprüche, welche bis heute noch über die  
 Constitution des sogenannten Einfach-Chlorschwefels herr-  
 und die Absicht, das Verhalten der beiden Chloride  
 Schwefels gegen organische Verbindungen zu studiren,  
 sssten L. Carius (Ann. d. Chem. u. Pharm. CVI, 291)  
 en Untersuchungen über Darstellung und Eigen-  
 n jener Verbindungen, und haben ihn zu andern  
 en über die Constitution derselben geführt.

e constante Zusammensetzung des Halbchlorschwe-  
 t 47,5 p. C. Schwefelgehalt und dessen unveränder-  
 depunkt von 138—139° C. sind unzweifelhafte Merk-  
 ür die Homogenität dieser Verbindung  $S_2Cl$  oder  
 Aber trotz der Angaben Dumas' und Marchand's  
 angebliche Verbindung  $SCl$  nach des Verf. Ver-  
 ein Gemenge, wie diess auch schon H. Rose an-  
 et hatte. Denn die vermeintliche Krystallisation des  
 -Chlorschwefels, die nach Millon auch Marchand  
 Journ. XXII, 507) erhalten hatte, ist nichts anders  
 Oxychlorid, welches sich bildet, wenn feuchtes Chlor  
 bchlorschwefel einwirkt, und welches Millon an-  
 ür den Einfach-Chlorschwefel hielt, später aber aus  
 zusammengesetzt fand. Da nun diese Formel  
 C. Schwefel verlangt und Marchand in den Krys-

tallen 30,9 p. C. fand, d. i. sehr nahe die M in der Verbindung SCl enthalten sein muss, scheinlich Marchand ein mit Chlorschwefeltes Oxychlorid untersucht. So wenig wie M der Verf. durch Einwirkung ganz trocknen Chlorschwefel eine krystallisirte Verbindung selbst wenn die Temperatur auf  $-14^{\circ}$  er aber sogleich bildeten sich Krystalle, wenn d der Luft in Berührung kam. Die braun welcher Dumas den constanten Siedepunkt die Formel SCl zutheilt, verhält sich indess Verf. anders. Sie besitzt weder bei  $64^{\circ}$ , noch Marchand behauptet, bei  $78^{\circ}$  einen constanten sondern ist ein Gemenge von Halbchlorschwefel höheren nicht isolirbaren Chlorverbindung die beim Erwärmen in freies Chlor und Halb zerfällt. Nach Dumas' Bestimmung der D den angeblichen ClS = 3,67 könnte man auch dass die Substanz aus einem Gemenge von Chlorschwefeldampf und 1 Vol. Chlorgas, auch rechnet  $\frac{4,6728 + 2,4543}{2} = 3,5635$  bestände.

Verhalten dieser Substanz gegen Salze macht die erstere Ansicht wahrscheinlicher. jedenfalls ein Gemenge sei, zeigten des V Wenn nämlich der bei  $0^{\circ}$  mit Chlor gesättigte aus der Kältemischung genommen und in Feuchtigkeit geschütztem Apparat destillirt wickelt sich bis  $+20^{\circ}$  ein dunkles Gas, welches geschüttelt in Schwefelsäure, Chlorwasserstoffgas zerfällt, und bei weiterem Erwärmen steigt d ununterbrochen bis  $138-139^{\circ}$ . Nimmt man Destillats zwischen  $20-30^{\circ}$ ,  $45-70^{\circ}$ ,  $70-80^{\circ}$  jeden für sich, so erhält man aus den beiden kleine Mengen Flüssigkeit von  $20-30^{\circ}$  Siedepunkt diese geben im Anfange wieder ein Gas, Wasser in Schwefel, Chlor und Schwefelchlorid. Eben so wie bei der Destillation verhält sich Chlorschwefel beim Durchleiten eines trocknen

und allmählichem Erhitzen bis  $100^{\circ}$ , ohne dass er je ins Kochen kommt. Er wird allmählich immer heller und bekommt alle Eigenschaften des Halbchlorschwefels.

Die Einwirkung des braunen Chlorschwefels auf essigsaures und benzoësaures Natron fand der Verf. übereinstimmend mit Heintz, nur erhielt er nicht aus dem essigsauren Salz die gelbliche schwefelhaltige Substanz, welche Heintz für Schwefelacetyl hält. Dagegen war das durch die Einwirkung auf das benzoësaure Natron erhaltene Chlorbenzoyl mit einer schwefelhaltigen Substanz verunreinigt, aber in sehr geringer nicht abscheidbarer Menge.

Auch bei der Einwirkung des Halbchlorschwefels auf benzoësaures Natron bildeten sich dieselben Produkte, aber die Menge des entstehenden schwefelsauren Natrons war viel geringer und der Verf. glaubte sie ganz vermeiden zu können durch Mässigung der Einwirkung der Substanzen. Er löste daher den Halbchlorschwefel zuvor in Schwefelkohlenstoff und trug in das abgekühlte Gemenge das benzoësaure Natron in kleinen Portionen ein. Dadurch blieb bei der späteren Destillation in der That fast nur Chlornatrium, mit Schwefel gemengt, im Rückstand, es entwich schweflige Säure, Schwefelkohlenstoff, Halbchlorschwefel und bei  $196^{\circ}$  ein Chlorbenzoyl, welches gelb gefärbt und stärker als früher mit der schwefelhaltigen Substanz verunreinigt war.

Trocknes Benzoësäurehydrat löst sich bei  $20-30^{\circ}$  in Halbchlorschwefel und beim stärkern Erwärmen entweicht Salzsäuregas und schweflige Säure, später das überschüssige Schwefelchlorür und bei  $196^{\circ}$  das gelbe Chlorbenzoyl, noch reicher an der Schwefelverbindung als früher. — Brauner Chlorschwefel wirkt schon bei gewöhnlicher Temperatur auf Benzoësäure; mässigt man die Einwirkung, so hört die Gasentwicklung auf, wenn die braune Farbe verschwunden, und die des Halbchlorschwefels eingetreten ist. Bei weiterem Erwärmen tritt dann dieselbe Reaction ein wie beim Halbchlorschwefel. Der Verf. vermuthet daher, dass der braune Chlorschwefel zuerst in  $S_2Cl_4$  und  $S_4Cl_2$  gespalten wird, und dass dann  $S_2Cl_4$  so wirkt:  $(C_{14}H_6O_4)_2 + S_2Cl_4 = HCl, S_2O_4$  und  $C_{14}H_5O_2Cl$ . Ob diess aber wirklich

der Fall sei, lässt sich durch den Versuch nicht entscheiden, da eine Trennung der Produkte durch Mittel, wie Benzin oder Schwefelkohlenstoff wegen der Löslichkeit nicht ausführbar ist und eben so Abdestilliren, da beim Erwärmen der Halbschwefelsäure auf die andern Substanzen zersetzend einwirkt. Um 3 Atome  $S_2Cl_2$  nur 1 Atom  $C_{14}H_6O_4$  genommen, der Absicht, nur das der schwefligen Säure entsprechende leicht zersetzbare Chlorid  $S_2Cl_4$  zur Wirkung zu lassen, so verschwindet die braune Farbe des Chlorschwefels nicht völlig und man erhält bei weiterer Destillation ein nach einfacher Rectification reines Chlorbenzoyl, frei von der Schwefelverbinding. Diese ist also augenscheinlich das Resultat der Reaction des Halbchlorschwefels auf Benzoësäure.

Nimmt man auch das Auftreten der schwefeligen Säure als secundäre Reaction an, so muss man unter den Produkten auch das von Schiff mit dem Namen Thionylchlorid belegte Oxychlorid (s. dies. Journ. LXXI, 2)  $SOCl$  oder  $S_2O_2Cl_2$ . Der Verf. analysirte daher die bei  $78-83^\circ$  destillirten Flüssigkeit, indem er kohlensaurem Natron und Quecksilberoxyd gegen die Schwefelsäure bestimmte und den Verlust an Schwefelstoff berechnend dem Chlorthionyl zutheilte. Er erhielt das Destillat 73,67 Chlorschwefel und 26,33 Thionyl.

Wenn schwefelsaures Bleioxyd mit einem Ueberschuss von Chlorschwefel im Ueberschuss in sehr dickwarmer Flüssigkeit bis  $160^\circ$  erhitzt und das Produkt der Einwirkung nach dem Abdunsten der schwefligen Säure destillirt wird, so erhält man unter  $100^\circ$  eine rothe Flüssigkeit, die sich nach der Analyse als Gemenge von 27,44 Halbchlorschwefel und 72,56 Chlorsulphuryl ( $SO_2Cl$  oder  $S_2O_4Cl_2$ ) ausweist. Bei  $100^\circ$  nur Halbchlorschwefel. — Am zweckmäßigsten ist man zur Darstellung des Chlorsulphuryls durch Destillation des Schwefels, weil sich das bei  $73^\circ$  siedende Chlorbenzoyl leichtesten von dem überschüssigen Chlorschwefel durch Destillation abscheiden lässt.

Das Verhalten gegen die schwefelsauren Salze zeigt, dass der sogenannte Einfach-Chlorschwefel kräftig einwirkt, indem Halbchlorschwefel entsteht, und dass die oben beschriebenen Reactionen ihre befriedigende Erklärung finden durch die Annahme, dass im braunen Schwefelchlorid die Stufe  $S_2Cl_4$  mit enthalten sei. Denn nimmt man an, der Einfach-Chlorschwefel zerfalle erst bei seiner Einwirkung auf andere Stoffe in Halbchlorschwefel und Chlorgas, der Halbchlorschwefel trete in Wechselwirkung mit dem angewandten Salz etc. und der hierbei abgeschiedene Schwefel vereinige sich mit dem Chlorgas zu Halbchlorschwefel u. s. w., so ist es doch auffallend, dass bei der stürmischen Einwirkung des Einfach-Chlorschwefels nie eine Spur Chlorgas mit übergerissen wird, dass das mit dem Gas geschüttelte Wasser keine Spur Schwefelsäure enthält, und dass bei der Einwirkung auf gewisse Körper keine Substitutionsprodukte des Chlors entstehen. Das letztere hat der Verf. durch die Einwirkung auf Alkohol dargethan.

In einem Apparat, über dessen Construction wir auf das Original verweisen, wurde zweimal über Aetzkalk rectificirter absoluter Alkohol (46 Th.) in bei  $+6-8^\circ$  völlig mit Chlor gesättigten Chlorschwefel (309 Th.), der in einer Kältemischung stand, eingetröpfelt. Die röthlichgelbe Flüssigkeit, aus welcher während dieser Zeit viel Chlorwasserstoff, ein wenig schweflige Säure, aber keine Schwefelsäure entwichen waren, wurde allmählich steigender Wärme ausgesetzt. Sogleich entwickelte sich wieder Chlorwasserstoff und diess dauerte bis zu  $+20^\circ$ . Die nun hellgelbe Flüssigkeit gelangte erst bei  $139^\circ$  zu einem constanten Siedepunkt. Das Destillat unter  $100^\circ$  enthielt noch viel Halbchlorschwefel und lieferte bei der Rectification bis  $50^\circ$  sehr reichlich Chloräthyl mit etwas Chlorthionyl und Halbchlorschwefel und zwischen  $50-100^\circ$  Chlorthionyl nebst Halbchlorschwefel. Das Auftreten von schwefliger Säure und der Rückstand von Schwefel in der Retorte beweisen secundäre Reaction, während nur Chlorwasserstoff, Chloräthyl und Chlorthionyl sich hätten bilden sollen, vorausgesetzt nämlich, der Einfach-Chlorschwefel hätte sich in

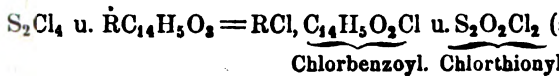


$\text{SCl}_2$  und  $\text{S}_2\text{Cl}$  zerlegt und es hätte nur die  $\text{SCl}_2$  auf den Alkohol gewirkt.

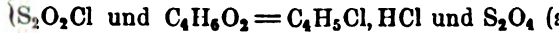
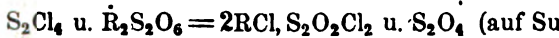
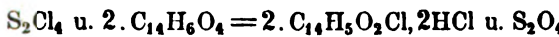
Wurde Alkohol mit Halbchlorschwefel imdestillirt, so gab das Uebergegangene bei der bis  $45^\circ$  Chloräthyl nebst etwas Chlorthionyl und schwefel, bei  $60-90^\circ$  Chlorthionyl und Halb zwischen  $100-140^\circ$  Halbchlorschwefel und bei saures Aethyloxyd, während viel Chlorwaschwefelige Säure während der Mischung sich und Schwefel am Ende der Destillation im Rühr

Wird Halbchlorschwefel mit Alkohol im zusammengebracht, so trennt sich die Flüssigkeit in Schichten, es scheidet sich viel weicher und haltiger Schwefel ab und Ströme von Chlorwaschwefeliger Säure entwickeln sich. Destillirt man die Schicht der Flüssigkeit für sich, so erhält man wesentlich Chloräthyl, bis  $80^\circ$  Alkohol, Chlorwaschwefelige Säure und Mercaptan, dessen Verweilungszeit Quecksilberoxyd dargestellt wurde. Zwischen  $100-140^\circ$  stieg der Siedepunkt sehr schnell und bei  $140^\circ$  schwefligsaures Aethyloxyd über.

Die Zersetzungen, welche der sogenannte Chlor Schwefel mit Salzen und dergleichen erlitten sich unter der Voraussetzung, dass derselbe aus  $\text{S}_2\text{Cl}_4$  bestehe, nach dem bisher Angeführten so beschreiben

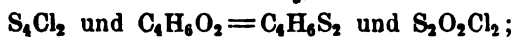
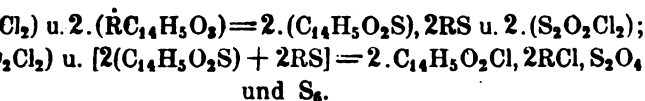


Durch secundäre Reaction tritt dann schwefelsaures oder auch schwefelsaures Salz auf:



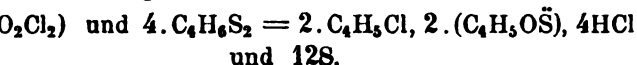
Die Zersetzungen des Halbchlorschwefels sind dem Einfach-Chlorschwefels ähnlich, nur wird

chieden und beim Alkohol entsteht schwefligsaures L.

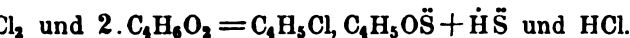


Mercaptan.

Chlorthionyl zersetzt aber sogleich das Mercaptan und bilden sich folgende Produkte:



Die Einwirkung des Chlorthionyls auf überschüssigen Alkohol ist diese:



Aethylschweflige Säure.

Die Zersetzung des Halbchlorschwefels durch Wasser, schwefeliger oder Pentathionsäure ist eine secundäre Reinigung, insofern zuerst Chlorthionyl oder schweflige Säure und Schwefelwasserstoff und aus den letztern beiden sich Schwefel und unterschweflige oder Pentathionsäure bilden: S<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> und 4H = 2HCl, 2HS und S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; S<sub>2</sub>O<sub>4</sub> und 2H = S<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 2H und 2S.

Die stete Bildung von schwefelhaltigen Körpern und die Abcheidung von Schwefel bei der Zersetzung des Halbchlorschwefels hat den Verf. zu der Ansicht geführt, dass dieser Chlorschwefel eine dem Phosphorsulphochlorid analoge Verbindung sei und sich deshalb auch so darstellen lassen. In Bezug auf die Darstellung hat derselbe folgende Versuche angestellt, welche zeigen sollen, dass der Halbchlorschwefel das Chlorid des Radicals sei, welches aus S<sub>2</sub>S<sub>2</sub> bestehe, so wie das Chlorthionyl das Chlorid des Radicals S<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sei. Demnach soll der Halbchlorschwefel Sulphochlorthionyl zu nennen

Die Darstellung des Phosphorsulphochlorids gelingt am besten, wenn 14 Th. (= 5 Atome) Phosphoroxid mit 30 Th. (22 Th. = 1 Atom) Phosphorsuper-

sulphid in zugeschmolzenen Röhren auf  $150^{\circ}$  den. Die gelbe Flüssigkeit, in welcher sich e gestaltete Schwefelkrystalle ausschieden, von Phosphorsäure abgegossen, beginnt bei  $120^{\circ}$  und destillirt bei  $125^{\circ}$  grösstentheils über, der Siedepunkt bis  $130^{\circ}$  und im Gefäss bl zurück. Die farblose Flüssigkeit, welche über besteht aus reinem *Phosphorsulphochlorid*  $PS_2Cl_3$

		Berechnet.
Cl	63,31	62,85
P	17,88	18,29
S	18,69	18,88

Um auf Phosphorsupersulphid Chlorthion zu lassen, musste letzteres zuvor rein gewor Der Verf. schlägt als sichersten Weg fol schwefligsaurer Kalk (der sich am leichtest erhalten lässt) wird mit Ueberschuss von l chlorid (wenigstens gleiche Atome beider) be ten und dann die Flüssigkeit durch Destillatio Bei  $80^{\circ}$  geht das Chlorthionyl über. Alle ar den, die man wohl zur Gewinnung von Chl eignet halten möchte, geben negatives Result

Etwas weniger als 1 Atom Phosphorsupe 5 At. Chlorthionyl, längere Zeit bei  $150^{\circ}$  erh eine mit Schwefelkrystallen und einer flockig angefüllte gelbe Flüssigkeit, die bei  $80^{\circ}$  zu si wobei das überschüssige Chlorthionyl wegging punkt stieg schnell bis  $138^{\circ}$  und nun ging chlorschwefel über. In den Röhren und dem gefäss blieben Schwefel und Phosphorsäure z

Der Verf. hofft, analoge Verbindungen a Chloriden organischer Radicale darstellen zu

## LXVIII.

# Ueber die Anwendung der unterschwefligsauren Salze in der Analyse, sowie insbesondere zur Trennung der Thonerde von dem Eisenoxyd.

Von  
G. Chancel.

(*Compt. rend. 1858. t. XLVI. (No. 21.) p. 987.*)

Die unterschwefligsauren Alkalien geben mit mehreren Salzen sehr bestimmte Reactionen, die bis jetzt wenig studirt wurden, obwohl sie sehr nützlich für die Analyse sind. Ich habe mich mit einigen dieser Reactionen in der neuern Zeit beschäftigt, meine Arbeit ist aber noch nicht weit genug vorgerückt, wesshalb ich in Gegenwärtigem nur eine einfache und genaue Methode zur Trennung des Eisens vom Aluminium beschreiben werde.

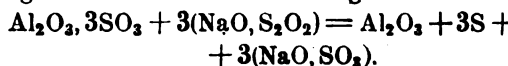
Die neue Methode gründet sich auf folgende Reactionen:

Wenn man zu einer Eisenoxydlösung (Sulfat oder Chlorid) unterschwefligsaures Natron in Ueberschuss setzt, so nimmt die Flüssigkeit eine violette Farbe von ausserordentlicher Intensität an; die Farbe ist selbst noch bei einem Gehalt von  $\frac{1}{2}$  p. Mille sichtbar. Diese Färbung ist aber sehr vorübergehend, sie verschwindet nach einigen Augenblicken vollständig und alles Eisen ist in der klaren und farblosen Flüssigkeit im Zustand des Oxyduls entweder als tetrathionsaures Salz oder unterschwefligsaures Doppelsalz vorhanden. Diese Erscheinung ist schon von Fordos und Gélis beobachtet worden, sie haben gleichfalls gefunden, dass sich dabei keine Schwefelsäure, sondern nur Tetrathionsäure,  $S_4O_5$ , bildet.

Bei einem Eisenoxydulsalz und überschüssigem unterschwefligsauren Natron bleibt alles Eisen als Eisenoxydul-Natron-Doppelsalz in der Flüssigkeit.

Da das Eisen unter diesen Umständen kein Sulfid zeigt, sich zu schwefeln, so conserviren sich die Flüssigkeiten sehr gut und können filtrirt, verdampft und abgedunstet werden.

Die sehr schwachen Basen, wie Thonerde, Eisenoxyd, bilden mit der unterschwefligen Säure ausserordentlich unbeständige Verbindungen, wenn solche überflüssig existiren. Wenn man z. B. überschüssiges unterschwefligsaures Natron zu einer möglichst neutralen Lösung, etwa zu Alaun, bringt, so bleibt die Flüssigkeit der Kälte völlig klar, trübt sich aber bei 60° C. durch die Entwicklung von schwefliger Säure und Ausfällung eines Gemenges aus Thonerde und freigewordenem



Die Salze der Thonerde, so wie die des Chroms, werden also ihre Säure an das unterschwefligsaure Alkali abgeben; dieses zersetzt sich alsdann wie durch eine freie Schwefelwasserstoffgasentwicklung.

Die Concentration der Flüssigkeit ist nicht von Einfluss auf die Fällung der Thonerde; damit sie vollständig eintrete, ist es nöthig, eine genügend verdünnte Flüssigkeit anzuwenden, die höchstens etwa 2 Grm. Alaun pro Liter enthält und die Flüssigkeit so lange sieden zu lassen, bis sie nicht mehr nach schwefliger Säure riecht. Die Flüssigkeit schlag enthält alsdann alle Thonerde; wenn es nöthig ist, zu waschen und Trocknen allmählich bis zum völligen Trocknen erhitzt wird, so entweicht der Schwefel und die Flüssigkeit bleibt in Form einer pulvrigen, undurchsichtigen, schön weissen Masse zurück.

Besonders vortheilhaft ist es, dass die Thonerde in sehr compactem, nicht gelatinösem Zustande abfällt; sie scheidet; sie ist deshalb leicht auf einem Filter abzufiltriren, und nimmt trotz des beigemengten Schwefels nur ein Sechstel des Raumes ein, den die durch die Thonerde gefällte ausfüllen würde, auch ist sie durch Auswaschen mit kochendem Wasser von den beigemengten löslichen Verbindungen leicht zu befreien.

Um nun die Trennung des Eisenoxyds von der Thonerde selbst auszuführen, löst man beide in Salzsäure, Schwefelsäure, sättigt, wenn es nöthig ist, fa

mit kohlensaurem Natron und fügt so viel Wasser  
 es die Flüssigkeit nicht mehr als 1 Decigrm. Thon-  
 50 C. C. Flüssigkeit enthält. Zu dieser Flüssigkeit  
 kalt sein muss, fügt man einen Ueberschuss von  
 schwefligsaurem Natron und wartet bis sie vollständig  
 ist. Diese Vorsichtsmaassregeln sind nöthig.  
 man das unterschwefligsaure Salz der warmen Lö-  
 u, so kann sich mit der ausfallenden Thonerde auch  
 Eisenoxyd, das noch nicht vollständig reducirt war,  
 eiden. Bei Anwendung warmer Flüssigkeiten muss  
 etwas schweflige Säure zusetzen, um das Eisen in  
 zu verwandeln.

n nun die Thonerde vollständig auszufällen, erwärmt  
 e mit unterschwefligsaurem Natron versetzte Lösung  
 hält sie so lange im Sieden, bis sie keine schweflige  
 mehr entwickelt. Die Lösung, welche ganz farblos  
 thält alles Eisen. Man sammelt den Niederschlag  
 em Filter und wäscht ihn mit kochendem Wasser  
 as sehr rasch und mit wenig Wasser gelingt. Darauf  
 t man denselben und erhitzt das Filter sammt  
 schlag in einem Porcellantiegel anfangs nur so stark,  
 ch der Schwefel verflüchtigt, dann bei abgenommenen  
 bis das Filter eingeäschert ist und wiegt nach dem  
 n. Die so dargestellte Thonerde ist stets vollkom-  
 eiss.

e Bestimmung des Eisens ist nicht schwierig. Man  
 pft das Filtrat und setzt, wenn es auf ein kleines  
 reducirt ist, überschüssige Salzsäure zu, erwärmt  
 rieder, ohne bis zur Siedehitze zu gehen und streut  
 it zu Zeit etwas chlorsaures Kali ein. Hat sich der  
 el mit schön gelber Farbe und in zusammengeball-  
 assen abgeschieden, so verdünnt man mit Wasser,  
 wäscht aus und fällt das Eisenoxyd durch Ammoniak.  
 h habe nach dieser Methode die verschiedensten  
 ge von Thonerde und Eisenoxyd untersucht und  
 ute Resultate erhalten, sie scheint mir desshalb in  
 ällen ausführbar zu sein, um so mehr als das unter-  
 ligsäure Natron leicht in einem Zustande grosser  
 it im Handel zu haben ist.

## LXIX.

## Ueber die Zuckersäure.

In der Sitzung der Berl. Akad. vom 22. J. Herr H. Rose über eine Arbeit des Herrn *neue Verbindungen der Zuckersäure* und eine Menge Säure in möglichst grosser Menge aus einer Quantität Zucker zu erhalten. Letztere besteht nur geringen Modification der schon früher Heintz beschriebenen Methode. Zwei Theile den in einer geräumigen Schale mit 7 Theile *petersäure* vom spec. Gew. 1,27 gemischt und ginnenden Gasentwicklung erhitzt. Dann nimmt die Schale sogleich vom Feuer. Die Temperatur durch die Energie der Einwirkung der Salpeter etwa 90° C. Hat sie sich bis auf 60° C. erniedrigt, setzt man die Schale über eine Lampe und erhöht die Temperatur von 60° C., bis die bis dahin gelbe Flüssigkeit sich bräunt. Dann ist die fast bis auf die letzte Spur zersetzt. Die erhaltene wird mit wenig Wasser verdünnt, die etwa an Oxalsäure abgepresst, die abgeschiedene Flüssigkeit mit kohlen-saurem Kali schwach übersättigt, und mit Essigsäure versetzt, dass sie stark nach dieser riecht. So lässt man sie noch mehrere Wochen oder Monate stehen. Das abgeschiedene unreine saure zuckersäure wird abgepresst und mehrmals unter Zusatz von Kohle umkrystallisirt. Aus den Mutterlaugen wird durch Abdampfen noch mehr des Salzes herausgebracht, aber schießt ein Gemisch von saurem oxalsäurem zuckersauren Kali an. Um daraus Oxalsäure zu gewinnen, wird die Mischung in Essigsäure gelöst, mit Wasser heiss gelöst und mit überschüssiger Kalkerde gemischt, bis kein Niederschlag mehr fällt. Die filtrirte Flüssigkeit enthält dann keine Oxalsäure. Sie wird im Wasserbade eingedunstet und geglättet mit Ammoniak übersättigt. Dadurch schlägt die zuckersäure Kalkerde nieder. Sie wird abfiltrirt.

wenig Wasser gewaschen. Durch Kochen mit kohlensaurem Kali entsteht dann kohlensaurer Kalk, der von dem neutralen zuckersauren Kali, das in der Lösung bleibt, durch Filtration geschieden wird. Das Filtrat giebt auf Essigsäurezusatz eine Krystallisation von saurem zuckersauren Kali, das durch Umkrystallisiren mit Beihülfe von Thierkohle gereinigt werden kann. Auf diese Weise hat Herr Heintz aus 3 Pfund Zucker 10½ Loth, also fast 11 p. C. des angewendeten Zuckers an saurem zuckersauren Kali erhalten.

Herrn Heintz war es früher nicht gelungen, einen Zuckersäureäther darzustellen, weil er vorausgesetzt hatte, dass derselbe, wie alle bis dahin bekannten Aetherarten in Wasser nicht, oder doch nur wenig löslich sein könne. Seitdem sind aber in Wasser leicht lösliche Aetherarten bekannt geworden. Deshalb hat Herr Heintz die Versuche einen solchen Aether darzustellen wieder aufgenommen, und konnte sich bald von der Existenz eines solchen überzeugen. Leitet man nämlich durch eine Auflösung der Zuckersäure in absolutem Alkohol salzsaures Gas, neutralisirt die Flüssigkeit mit einem kohlensauren Salz und mischt sie mit Aether, so bleibt nach dem Verdunsten der filtrirten Lösung eine syrupartige, bitter schmeckende, aber selbst dann sauer reagirende Substanz zurück, wenn die Verdampfung bei niederer Temperatur, ja selbst meist, wenn sie über Schwefelsäure im leeren Raume geschieht. Die Masse ist ferner nicht ganz klar in Wasser löslich. Löst man sie in Wasser, filtrirt das Unlösliche ab, und dampft das Filtrat unter der Luftpumpe ein, so reagirt der Rückstand stärker sauer, und löst sich wieder nicht vollkommen in Wasser. Es ist nicht möglich, auf diese Weise einen reinen Zuckersäureäther zu gewinnen. Das im Wasser nicht Lösliche ist eine sehr leicht schmelzbare Substanz. Es kann daraus eine schön krystallisirbare, in Wasser nicht lösliche Substanz abgeschieden werden, die ohne Zersetzung flüchtig ist, die aber Herr Heintz, weil er davon trotz der vielen angestellten Versuche eine nur sehr kleine Quantität erhielt, nicht näher untersuchen konnte. Bei einem Versuche, bei welchem die Salzsäure



mit kohlensaurem Kalk abgestumpft worden. Die trübe Flüssigkeit durch Verdunsten bei Wärme zu concentriren, schieden sich aus, welche Herr Heintz als eine Verbindung des Zuckersäureäthers mit Chlorcalcium erkannte. Diese Verbindung sehr leicht, wenn man Zucker in absolutem Alkohol vertheilt und salzsaure die Mischung leitet. Die Verbindung scheidet sich als weisser Krystallchen aus. Um sie zu reinigen, presst sie ab, vertheilt sie noch einmal in absolutem Alkohol, presst sie nochmals stark ab. Dann kann man sie mit Schwefelsäure und Kalk unter der Luftpumpe abwaschen. Sie löst sich im Wasser leicht auf, und durch die Lösung über Schwefelsäure verdunsten lässt sich die Verbindung in schönen, luftbeständigen Krystallen bis auf den letzten Tropfen. In zu viel Wasser, namentlich in heissem Wasser, darf man sie nicht auflösen, wenn man nicht Gefahr laufen will, dass sie zersetzt. Es entsteht dann Alkohol, Zucker und Chlorcalcium. In Alkohol ist diese Verbindung unlöslich. Bringt man kleine Krystalle vorsichtig auf Wasser, so lösen sie sich rasch und heftig nach allen Seiten auf der Oberfläche hin- und herfahren. Die Form der Krystalle ist eine rhombische Säule, deren Winkel etwas größer als ein Recht sein scheint, auf deren scharfe Kante eine ebene Fläche unter  $95 - 100^\circ$  aufgesetzt ist, deren Anwesenheit die Krystalle tafelartig erscheinen lässt. Durch die Analyse haben wir selbst erhalten, dass sie nach der Formel  $\text{CaCl}$  zusammengesetzt sind, dass sie also die Calciumverbindung des Zuckersäureäthers darstellen. Diese Verbindung ist der des Milchsäureäthers mit Chlorcalcium ganz analog, welche von Streckeisen beschrieben ist. Beide Säuren sind sehr reich an Wasserstoff. In der Erwartung, andere sauerstoffreiche organische Säuren möchten ähnliche Verbindungen geben, haben wir Weinsteinsäure, Apfelsäure und Citronensäure in absolutem Alkohol gemischt und Chlorcalcium hindurch geleitet, aber keine Abscheidung

beobachtet. Die Aetherarten dieser Säuren verbinden sich also nicht mit Chlorcalcium, wenigstens nicht zu einer in Alkohol schwer löslichen Verbindung.

Die Chlorcalciumverbindung des Zuckersäureäthers hat Herr Heintz benutzt, um letzteren rein darzustellen. Zu dem Ende löst man sie in möglichst wenig Wasser, fügt etwas Alkohol hinzu und mischt nun eine concentrirte Lösung von schwefelsaurem Natron hinzu. Die Mischung wird unter der Luftpumpe neben Schwefelsäure möglichst schnell verdunstet, der Rückstand in wenig absolutem Alkohol gelöst und nun viel Aether hinzugesetzt. Die abfiltrirte Lösung wird dann unter der Glocke der Luftpumpe wieder möglichst schnell verdunstet. Es bleibt eine vollkommen farblose, dicke, syrupartige Flüssigkeit, die, wenn sie möglichst von allem Wasser, Alkohol und Aether frei ist, krystallinisch geseht. Da wo sie in dünner Schicht die Oberfläche des Gefäßes überzieht, bildet sie oft sehr lange, concentrisch gruppirte Nadeln, die dem Wawellit ausserordentlich ähnlich sind. Deutliche Krystalle zu erhalten gelang Herrn Heintz nicht. Der Geschmack des Zuckersäureäthers ist bitter. Erhitzt man ihn, so schmilzt er leicht, fängt sehr bald an zu kochen, bräunt sich aber dann und zersetzt sich. Er ist nicht unzersetzt flüchtig. Die Dämpfe, welche sich beim Erhitzen desselben entwickeln, haben einen eigenen Geruch, der mit dem Geschmack der Wallnüsse einzig zu vergleichen ist. In Wasser und Alkohol löst er sich leicht, in Aether ebenfalls, aber doch schwerer, namentlich, wenn dieser alkohol- und wasserfrei ist. Löst man ihn in möglichst wenig absolutem Alkohol und fügt eine eben solche Lösung von Chlorcalcium hinzu, so entsteht, namentlich wenn man die Mischung unter Zusatz von etwas salzsäurehaltigem Alkohol kocht, ein Niederschlag der Chlorcalciumverbindung des Zuckersäureäthers.

Versuche, um Aetherzuckersäure darzustellen, haben bis jetzt zu keinem günstigen Resultate geführt. Einmal erhielt Herr Heintz allerdings eine Aethersäure, als er saures zuckersaures Kali mit absolutem Alkohol angeschüttelt der Einwirkung des Chlorwasserstoffgases aus-

setzte, die filtrirte Lösung über Schwefelsäurekalk verdunstete, die rückständige Masse misch von absolutem Alkohol und Aether filtrirte Lösung verdunstete und mit absolutem Alkohol übergoss. Nach 48 Stunden bildeten sich Krystalle von der Aetherlösung getrennt und in absolutem Alkohol heiss gelöst, beim Erkalten wieder zum grob geschossen. Diese Krystalle waren vollkommen durchsichtig. Ihre Form war eine schmale, unsymmetrische, sechsseitige Säule mit Winkeln von ungefähr  $60^\circ$ ,  $140^\circ$ ,  $160^\circ$ . Als Endigung erscheint ein stumpfes Winkelpaar, das auf die scharfe Kante gerade auftritt. Das nach wiederholten Messungen unter  $90^\circ$  sowohl mit einander, als mit den beiden scharfen Winkeln Winkel von nahe  $120^\circ$  bildet. In Wasser und Alkohol lösen sie sich sehr leicht, schwerer in absolutem Alkohol. Erkalten die concentrirte heisse Lösung in einem gut bedeckten Glase, so bleiben die Krystalle kommen unverändert. Lässt man aber dann einen Krystall der festen Substanz hineinfallen, so tritt Krystallbildung plötzlich statt. Dieser Körper löst sich in mit Alkohol übersättigte Lösungen. Die wässrige Lösung reagirt deutlich sauer. Die Krystalle schmelzen bei  $100\text{--}110^\circ\text{ C.}$ , scheinen aber nicht zu zerfallen. Setzt man sie zu werden. Durch Behandeln mit Kaliumpermanganat Essigsäure können sie in saures zuckersaures Salz umgewandelt werden. Ihre Zusammensetzung, die vollkommen in den Resultaten übereinstimmt, ist ermittelt ist, kann durch die empirische Formel ausgedrückt werden. Diese Formel ist nur die Formel der Zuckersäure in Uebereinstimmung zu bringen, wenn man sie verdoppelt. Sie ist dann  $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_{12}$ . Der Körper ist gleich zusammengesetzt mit Citronensäure, die man freilich noch nicht als Citronensäure kennt. Die Aetherzuckersäure müsste die Zuckersäure bis jetzt ertheilten Zusammensetzung 2 Atome Wasser mehr enthalten. Da es trotz der Versuche Herrn Heintz nicht gelungen ist, die Krystalle in etwas grösserer Menge darzustellen, so

schieden bleiben, ob sie wirklich die Aethersäure einer zwei Atome Wasser weniger als die Zuckersäure enthaltenden Säure ist, oder die Aetherzuckersäure selbst. In letzterem Falle würden freilich die früher von Herrn Heintz untersuchten Salze der Zuckersäure alle noch zwei Atome Wasser chemisch gebunden enthalten müssen. Auch würde die Analogie der Zusammensetzung der Chlorcalciumverbindung des Milchsäure- und des Zuckersäureäthers weniger vollkommen sein. Letztere müsste noch zwei Atome Wasser enthalten.

## LXX.

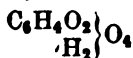
## Ueber die Milchsäure.

Von  
Ad. Würtz.

(*Compt. rend. 1858. t. XLVI. (No. 25.) p. 1228.*)

Ueber die Constitution und das wahre Aequivalent der Milchsäure herrschen noch Zweifel. Die meisten Chemiker nehmen für sie, nach Gerhardt, die Formel  $C_{12}H_{12}O_{12}$  an und betrachten sie als zweibasische Säure, während ihre Bildung auf Kosten der Elemente des Alanins,  $C_6H_7NO_4$ , zu beweisen scheint, dass sie nur 6 Aeq. Kohlenstoff enthält. Strecker sprach die Ansicht aus, dass die gewöhnliche, durch die Gährung erhaltene Milchsäure die Formel  $C_{12}H_{12}O_{12}$  habe, dagegen die Fleischmilchsäure nach der Formel  $C_6H_6O_6$  zusammengesetzt sei.

Ich habe mich mit der gewöhnlichen Milchsäure näher beschäftigt und gefunden, dass sie nach der Formel



zusammengesetzt ist, dass sie eine zweibasische und eine der einfachsten organischen Säuren ist. Folgende That- sachen mögen meine Ansicht bestätigen.

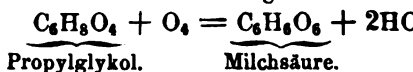
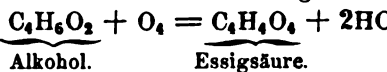
Vor einiger Zeit habe ich nachgewiesen, dass Milchsäure ein Produkt der langsamen Propylglykols,  $C_6H_8O_4$ , unter dem Einflusse der Luft, schwarz, ist (s. dies. Journ. LXXIII, 173). Bei der Ausführung dieses Versuchs konnte ich mehr als ein milchsaures Zinkoxyd darstellen. Die erhaltenen Salze efflorescirten und verloren an der Luft 17,5 p. Das lufttrockene Salz gab bei  $100^\circ$  18,7 p. 3 Aeq. ab. Eine andere Probe von nicht efflorescirenden Salze verlor nichts an der Luft, gab aber bei dem Abdestilliren Wasser ab. Ein Theil dieses Salzes erfordert 100 Theile Wasser zur Lösung. Kochender Alkohol löst das Salz. Bei Erkalten setzte sich ein Theil des Salzes ab. Das trockne Salz gab bei der Analyse folgende Resultate:

0,408 Grm. Zinksalz gaben 0,438 Kohlenstoff, 0,153 Wasser.

	Gefunden.	Berechnet für
		$C_6H_8O_4$
Kohlenstoff	29,4	29,4
Wasserstoff	4,1	4,1

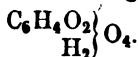
Es ist also milchsaures Zinkoxyd, das seinen Eigenschaften mehr dem gewöhnlichen Zinkoxyd,  $C_6H_5ZnO_6, 3HO$ , nähert, als dem der Fleischsäure, doch war es mir wegen Mangel an Material nicht möglich, diese Frage zu entscheiden. Die Mangelhaftigkeit des Salzes, das ich liefert, und welche ich in meiner Arbeit näher beschreiben werde, ist schon durch die Glykole näher beschreiben werde, ist schon durch die Oxydation des Propylglykols durch Platinschwärze bewiesen, und man erhält an Stelle der Milchsäure Zinkoxyd oder selbst Kohlensäure.

Diese Bildungsweise ist sehr einfach und lässt sich durch die Oxydation des Alkohols zu Essigsäure:



Wenn der Alkohol sich in Essigsäure umwandelt, nehmen wir an, dass der Sauerstoff auf das  $C_4H_5$ , wirkt, das durch Substitution in Acetyl-

delt wird. Ebenso kann man sich vorstellen, dass Oxydation des Propylglykols  $\left. \begin{matrix} C_6H_6 \\ H_2 \end{matrix} \right\} O_4$  das zweiatomige Radical,  $C_6H_6$ , durch Substitution in Lactyl,  $C_6H_4O_2$ , geht, und es folgt hieraus, dass die Constitution der Säure durch die Formel ausgedrückt würde:



Wenn ich diese Formel annehme, werde ich beweisen, dass sie gerechtfertigt ist durch die Umbildungen, welche die Milchsäure erleidet.

Wenn man gut getrockneten milchsauren Kalk mit dem doppelten Gewicht Phosphorchlorid destillirt, so erhält man eine farblose Flüssigkeit, ein Gemisch aus Chloroxyd und Lactylchlorür,  $C_6H_4O_2, Cl_2$ , über; es ist schwer, dieses Gemisch in reinem Zustande zu erhalten, denn es zersetzt sich bei der Destillation zum Theil. Jedoch lassen die nachfolgenden Analysen keinen Zweifel über seine Existenz und seine Zusammensetzung:

	Gefunden.			Berechnet.
	I.	II.	III.	
Kohlenstoff	27,6	27,5	29,3	28,3
Sauerstoff	3,3	3,1	3,3	3,1
Chlor	—	—	50,4	55,9

Das Lactylchlorür ist im Augenblicke seiner Darstellung eine farblose Flüssigkeit, die sich aber bald unter Einwirkung von Chlorwasserstoff schwärzt (die Analyse III. ist mit einer etwas veränderten Substanz gemacht). Sein Siedepunkt liegt höher als der des Chloroxyds. Mit Wasser zerfällt es sich in Chlorwasserstoffsäure und Milchsäure.

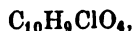
Das Lactylchlorür reagirt sehr energisch auf absoluten Alkohol, es bildet sich Chlorwasserstoffsäure, Chloroform und ein Chlormilchsäureäther, dessen Analyse ich später angeben werde. Wasser fällt den Aether aus der alkoholischen Flüssigkeit, in welcher er sich gebildet hat. Man kann den Aether leicht in grosser Menge abdestilliren, wenn man das Gemenge aus Lactylchlorür und Phosphorchloroxyd, welches durch Einwirkung von Chlor auf milchsauren Kalk entsteht, mit Alkohol befeuchtet und der alkoholischen Flüssigkeit Wasser zusetzt,

wodurch der entstandene Phosphorsäureäther  
Chlormilchsäureäther aber gefällt wird.

Letztere Verbindung ist eine sehr angenehm  
riechende Flüssigkeit, deren Dichte bestimmt  
ist. Sie destillirt ohne Veränderung bei 150° über.

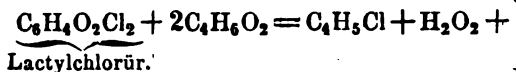
	Gefunden.		
	I.	II.	
Kohlenstoff	43,8	44,0	C <sub>10</sub>
Wasserstoff	6,7	6,6	H <sub>9</sub>
Chlor	—	25,6	Cl
Sauerstoff	—	—	O <sub>4</sub>

Diese Zahlen führen zu der Formel:

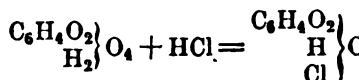


welche durch die Dampfdichte der Verbindung  
bestimmt wird, diese ergab 4,9; berechnet auf 4 Volum

Der Milchsäureäther entsteht also nach  
folgender Gleichung:



Die diesem Aether entsprechende Säure  
Chlormilchsäure sein, eine Verbindung von  
Milchsäure mit Chlorwasserstoffsäure:

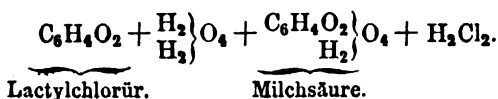


In dieser Säure, wie in ihrem Aether  
Chlormilchsäure, sind die Hydroxyl-Gruppen  
HO<sub>2</sub> durch Cl vertreten.

Wie dem auch sei, so beweist doch die  
Analyse des Chlormilchsäureäthers, dass die darin enthaltenen  
nur 6 Aeq. Kohlenstoff wie der Aether selbst.

Die Art der Bildung dieses Chlorids, seine  
Eigenschaften und die Einwirkung des Wassers auf dasselbe  
sind mir ein deutliches Licht auf die Constitution der  
Milchsäure selbst zu werfen. Die Milchsäure ist  
denn sie derivirt von einem zweiatomischen Radical, welches  
enthält das zweiatomische Radical Lactyl, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>,  
in diesem Chlorür enthalten ist. Sie enthält  
Chlorwasserstoff ausserhalb dieses Radicals, die durch

ersetzt werden können\*). Es wird dies ganz deutlich, bei Betrachtung der Reaction des Lactylchlorürs auf Wasser, welche durch folgende Gleichung ausgedrückt ist:



## LXXI.

## Ueber eine neue Milchsäure.

Von  
Ad. Würtz.

(Compt. rend. 1858. t. XLVI. (No. 25.) p. 1232.)

Ich habe durch Einwirkung von Salpetersäure auf Amylglykol eine neue Säure erhalten, welche zur Milchsäurereihe gehört, und die ich *Butylmilchsäure* nennen will. Sie wird folgendermaassen dargestellt: 14 Grm. Amylglykol erhitzt man gelinde mit einem Gemenge aus 30 Grm. Salpetersäuremonohydrat und 42 Grm. Wasser. Es tritt eine sehr lebhaft Reaction ein. Die in der Leere über Kalk verdampfte Flüssigkeit ist syrupdick, farblos und sauer; sie wird mit Baryhydrat neutralisirt und die Lösung des Barytsalzes verdampft.

Dieses Salz krystallisirt nicht, es löst sich in Wasser in jeder Menge und eben so leicht in schwachem Alkohol, nicht aber in absolutem Alkohol, Aether fällt die alkoholische Lösung.

\*) Ich erinnere hier, dass Brünning vor einigen Monaten (a. die. Journ. LXXIII, 151) milchsaure Salze beschrieb, welche 4 Aeq. Metall nach seiner Angabe enthalten und das Aeq. der Milchsäure durch die Formel  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_{12}$  ausdrückte. Diese Thatsache unterstützt meine Ansichten über die Constitution und die Basicität der Milchsäure.

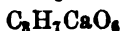


Bei 120° getrocknet enthält das Salz 39,9 p. C. ryum. Die Formel



erfordert 39,9 p. C.

Das Kalksalz, dargestellt mit der aus dem Milchsaure abgeschiedenen Säure ist sehr löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol, unlöslich in Aether. In der wässrigen Lösung so willig verdunstenden wässrigen Lösung so willig verdunstenden Kalksalz in Würzchen ab. Der bei 120° getrocknete milchsaure Kalk enthält 16 p. C. Calcium,



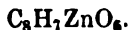
erfordert 16,2 p. C.

Das butylmilchsaure Zinkoxyd krystallisiert in Blättchen, bei 15° in ihrem 160 fachen Wasser löslich, beinahe unlöslich in absolutem Alkohol. Die Blättchen sind an der Luft unveränderlich und bei 100° 11,9 p. C. Krystallwasser; ein Verlust von 2 Aeq. entspräche genau 2 Aeq.

Das trockne Salz enthält:

	Gefunden.	Berechnet.
Kohlenstoff	34,7	C <sub>8</sub>
Wasserstoff	5,1	H <sub>7</sub>
Zink	—	Zn
Sauerstoff	—	O <sub>6</sub>

Diese Zahlen entsprechen der Formel

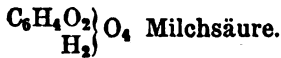
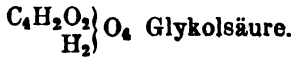


Aus Vorstehendem folgt, dass die Säure nicht aus dem Amylglykol, C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub> mittelst Salpetersäure entsteht, sondern aus dem Butylglykol, dem in der Reihe unmittelbar vorhergehenden. Und diess muss so sein. Die Oxydation des Amylglykols durch Salpetersäure ist so heftig, dass Kohlenstoff austreten und sich in Kohlensäure oxydirt, der Rest der Elemente bleibt verbunden. Die Oxydation des Butylglykols ist eine partielle Oxydation, durch welche die Butylsäure entsteht. Ich nehme an, dass die Säure ein Butylmilchsäure (Butyllactyl) enthält, das aus dem Butylglykol durch partielle Oxydation entsteht, wie das Acetyl aus dem

Constitution der Butylmilchsäure wird demnach durch die Formel ausgedrückt:



Sie ist das dritte Glied der Milchsäurereihe, welche bis jetzt folgende Säuren umfasst:



Ich habe die Glykolsäure durch directe Oxydation des Glykols erhalten,

die Milchsäure durch langsame Oxydation des Propylglykols,

die Butylmilchsäure durch energische Oxydation des Amylglykols.

Es ist hierdurch meine früher ausgesprochene Ansicht, dass die Glykole Alkohole der Milchsäuren sind, experimentell bestätigt.

---

## LXXII.

### Ueber die Salicylsäure.

Von  
Couper.

(*Compt. rend. 1858. t. XLVI. (No. 23.) p. 1107.*)

Die nachfolgenden Versuche über die Einwirkung des Phosphorchlorids auf salicylsaures Methyloxyd wurden in der Absicht unternommen, einiges Licht über die Constitution und die Basicität der Salicylsäure zu verbreiten.

Bei Berührung von Gaultheriaöl mit Phosphorchlorid tritt eine lebhafte Reaction ein. Um sie zu reguliren, setzt man nur kleine Portionen des Oeles zum Phosphorchlorid,

\*) Die Leucinsäure ist wahrscheinlich ein weiteres Glied dieser Reihe.

in dem Verhältniss von 1 Aeq. des erstern a  
zweiten Körpers. Während der ganzen D  
suchs entwickelt sich Chlorwasserstoffsäure  
chlorür.

Das erhaltene Produkt wird der fraction  
tion unterworfen, wobei anfangs eine Spur Cl  
geht, dann der ziemlich beträchtliche Uebers  
gewendeten Chlorids. Bei 160° ist der R  
schwarze Flüssigkeit, destillirt man weiter,  
Temperatur sehr rasch auf 285°. Die grösse  
Produkts geht zwischen 285 und 295° in Fo  
losen oder schwach gelblich gefärbten Flü  
die für sich gesammelt wird; es bleibt eine so  
welche beim Erkalten fest wird.

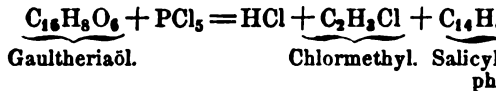
Die bei 290° gesammelte Flüssigkeit gal  
lyse folgende Resultate:

		Gefunden.	
Kohlenstoff	30,86	29,4	29,9
Wasserstoff	1,38	1,59	1,51
Chlor	41,01	41,05	—
Phosphor	12,2	—	—

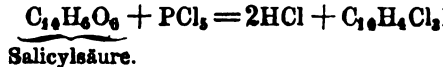
Die Zusammensetzung dieses Körpers  
Formel ausgedrückt:



Er bildet sich durch folgende Reaction:



Ich habe mich überzeugt, dass das *Salicylphat* auch durch Einwirkung des Phosphorchlorids  
Salicylsäure entsteht:



Zwischen diesen zwei festen Körpern ist  
weniger heftig als bei Gaultheriaöl. Es er  
Chlorwasserstoffsäure und nach beendigte  
bleibt derselbe Rückstand wie bei dem Oele.

Die zwei verschieden dargestellten Produ  
auf ganz gleiche Weise, bei derselben Tempe

erhaltenen Flüssigkeiten haben dieselbe Zusammensetzung und dieselben Eigenschaften.

Das Salicyltrichlorophosphat, auf die eine oder andere Weise dargestellt, zersetzt sich bald in Berührung mit kaltem Wasser und augenblicklich, wenn man es damit erwärmt. Die Produkte dieser Reaction sind Chlorwasserstoffsäure, Phosphorsäure und Salicylsäure:



Salicyltrichlorophosphat. Phosphorsäure. Salicylsäure.

Ich habe mich durch die Analyse überzeugt, dass sich bei dieser Reaction wirklich Salicylsäure und nicht Monochlorbenzoësäure bildet.

Wenn das Salicyltrichlorophosphat schnell destillirt wird, so zersetzt es sich theilweise unter reichlicher Entwicklung von Chlorwasserstoffsäure Ueber 300° geht eine Flüssigkeit über, welche während einiger Tage in einer verschlossenen Röhre aufbewahrt, voluminöse Krystalle absetzt, diese enthalten:

			Berechnet.
Kohlenstoff	40,2	39,16	38,44
Wasserstoff	2,3	1,96	1,83
Chlor	17,07	—	16,25

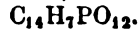
Die Analyse, die Art der Bildung dieser Krystalle, sowie besonders ihre Zerlegung durch Wasser, welche ich später beschreiben werde, veranlassen mich, ihre Zusammensetzung durch die Formel auszudrücken:



Da diese Substanz, welche ich *Salicylmonochlorophosphat* nennen will, sich an der Luft in Folge der Feuchtigkeit derselben zersetzt und überdiess aus einer sehr schwer siedenden Flüssigkeit entsteht, so konnte ich nicht hoffen, sie in reinem Zustande erhalten zu können und begnügte mich mit den vorstehenden Analysen.

Die langsame Wirkung der Feuchtigkeit auf alle diese chlor- und phosphorhaltigen Produkte bestätigt die ihnen beigelegte Zusammensetzung. Wenn man sie der Luft aussetzt, so ziehen sie nach und nach Wasserdampf an; das Chlor verbindet sich mit Wasserstoff und wird durch Sauerstoff ersetzt. Auf diese Weise entsteht eine neue

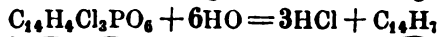
Säure, welche ich *Phosphorsalicylsäure* nenne, sammensetzung durch die Formel ausgedrückt



Diese Säure ist fest und gab bei der Analyse folgenden Resultate:

	Gefunden.	Berechnet.
Kohlenstoff	38,05	38,5
Wasserstoff	3,39	3,2
Phosphor	14,48	14,2

Sie entsteht nach folgenden Gleichungen

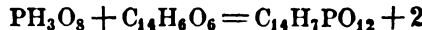


Salicyltrichlorophosphat. Phosphorsäure



Salicylmonochlorophosphat.

Die Phosphorsalicylsäure ist dreibasisch und kann als eine gepaarte Verbindung von Phosphorsäure und Salicylsäure betrachtet werden:



Die hier beschriebenen Versuche stimmen in allen Punkten mit den von Gerhardt, Chiozza und Gmelin gemachten Beobachtungen über diesen Gegenstand ein; sie lassen besonders einige Zweifel hinsichtlich der Existenz des Salicylchlorürs Gerhardt's, welches noch nicht analysirt wurde. Es muss überprüft werden, dass bei Bildung dieses Produkts nicht eine Mischung von Phosphorchlorid auf Salicylsäure oder Salicyltheriaöl auch Phosphoroxychlorür entstehen. In den Reactionen bildeten sich aber nur Spuren von Chlorid, so dass man anzunehmen ist, dass die Salicylsäure mit dem Phosphorchlorid, wie auch die erwähnten Autoren angegeben,

Ch. Drion bemerkt in Beziehung hierauf (Ann. Chem. Phys. 1858. t. XLVI. (No. 25.) p. 1238), dass, wenn man Salicylsäure nicht in reinem Zustande dargestellt werden kann, weil es nicht flüchtig ist, seine Existenz durch die Reactionsprodukten dennoch dargethan werden kann. In Folge der Leichtigkeit, mit welcher man Salicylsäureäther durch Destillation darstellt, kann man reine Salicylsäureäther durch Destillation darstellen, indem man mit Methyl-, Aethyl- oder Amylalkohol erhitzt.

das Chlorbenzoylchlorür betreffe, welches Drion unter den Zersetzungsprodukten des Salicylchlorürs unter dem Einfluss der Wärme fand, so habe er dessen Identität nicht nur durch die Umwandlung in Chlorbenzoësäure mittelst Wasser dargethan, sondern auch durch die Umbildung mittelst kohlen sauren Ammoniaks in Chlorobenzamid, eine krystallisirte und bestimmte Verbindung.

### LXXIII.

## Umbildung der Essigsäure in Methylalkohol.

Von

C. Friedel.

(*Compt. rend. 1858. t. XLVI. (No. 24.) p. 1165.*)

Die Versuche von Kolbe über die Elektrolyse der fetten Säuren haben gezeigt, dass die Säureradiale sich zersetzen und die Alkoholradiale geben, welche 2 Aeq. Kohlenstoff weniger enthalten als die Säure.

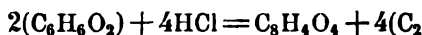
Die Bildung der Acetone kann als eine analoge Thatsache angesehen werden; von zwei vorhandenen Molekülen der Säure wird nur das Radical des einen zersetzt und das dabei entstehende Radical  $C_nH_{n+1}$  verbindet sich mit der nichtzersetzten Gruppe nach Gerhardt und Chancel zu einem Doppelradical. Indessen gelang es bis jetzt nicht, in den Acetonen die Existenz von Alkoholradicalen nachzuweisen.

Die Wirkung der Chlorwasserstoff- und Jodwasserstoffsäure auf das Essigsäure-Aceton machte diess aber möglich und gab zu gleicher Zeit ein leichtes Mittel an die Hand, die Essigsäure in Methylalkohol umzuwandeln.

Bei gewöhnlicher Temperatur und gewöhnlichem Druck ist die Chlorwasserstoffsäure beinahe ohne Wirkung auf Aceton, sie wird aber in grosser Quantität gelöst, wenn sie mit Aceton in einer zugeschmolzenen Röhre im Wasser-

bade während 8—10 Stunden erhitzt wird, die Flüssigkeit trennt sich in zwei Schichten, beim Oefen erwärmt entwickelt sich reichlich Gas und es tritt so viel Gas in der Flüssigkeit ein, wenn man nicht mit Wasser abkühlt, so entwickelte Gas brennt mit grüner Flamme. In einem Eudiometer ein etwas grösseres Volumen Gas erhalten als das ursprüngliche Gas hatte. Das Chlorwasserstoffgas genau sein gleiches Volumen Kohlensäure. Ein Ueberschuss an Kohlenstoff rührt von etwas Wasserstoff von welchem das Gas schwer vollkommen befreit werden ein Theil davon konnte mittelst Wasser und Ammoniakabsorption abgeschieden werden.

Die in der Röhre bleibende Flüssigkeit enthält ein wenig Aceton und eine Säure von welcher die Essigsäure, die zwischen 100 und 120° siedet, durch Silberoxyd behandelt ein in weissen Nadeln kristallisirendes Salz mit 64,31 p. C. Silbergehalt giebt. Das Silberoxyd enthält 64,66 p. C. Die Säure ist die Essigsäure, regenerirt durch folgende Reaction:



Um den entstandenen Aether leichter zu entfernen können wurde die Chlorwasserstoffsäure durch Jodwasserstoffsäure ersetzt. Letztere wirkt bei gewöhnlicher Temperatur, und man kann das Aceton leicht, nachdem man das Aceton damit gesättigt hat, abdestilliren und erhält viel Jodmethyl und Essigsäure.

Das Jodmethyl geht zwischen 43 und 45° über, können kommen über, enthält aber trotzdem noch Jod, kann nicht leicht rein erhalten werden. Man kann es aber mit oxalsaurem Silber in einer zugeschlossenen Röhre im Wasserbade, so erhält man oxalsaurem Silber, welches zwischen 160—166° siedet und in schönen Nadeln kristallisirt. Die Analyse gab:

	Berechnet.
C = 40,72	40,67
H = 4,34	5,07

Dieses Oxalat gab durch Behandlung mit Alkohol, der zwischen 65 und 69° kochte

zuerst über Aetzkalk, dann über geschmolzenes Kali destillirt, folgende analytische Werthe gab:

	Berechnet.
C = 37,31	37,50
H = 12,59	12,50

Ausser Jodmethyl bildet sich bei dieser Reaction nur Essigsäure. Die Portionen der Säure, deren Siedepunkt am höchsten lag, gaben, mit Silberoxyd behandelt, essigsäures Silber mit 64,08 p. C. Silber.

Ebenso wie die Jodwasserstoffsäure wirkt der Jodphosphor auf wässriges Aceton. Die beste Methode ist aber immer die, das Aceton mit einer wässrigen Lösung von concentrirter Jodwasserstoffsäure in zugeschmolzenem Rohr zu erhitzen.

Nach obiger Formel entstehen aus 2 Molekülen Aceton 4 Moleküle Aether. Nimmt man 4 Moleküle Essigsäure als Ausgangspunkt, so kann man die fragliche Reaction als die Vollendung einer Zersetzung der darin enthaltenen Acetylradicale betrachten, welche durch ihre Umwandlung in Aceton begonnen hat.

Wahrscheinlich ist diese Reaction eine allgemeine, welche gestatten wird, von einer jeden Säure zu dem unter ihr liegenden Alkohol zu gelangen und folglich von jedem Alkohol zu jedem unter ihm stehenden. Sie giebt aber zugleich ein Mittel an die Hand, die Constitution der Säureradicalc selbst studiren zu können.

## LXXIV.

### Ueber Trehalose, eine neue Zuckerart.

Von  
Berthelot.

(*Compt. rend. 1858. t. XLVI. (No. 26.) p. 1276.*)

In Anschluss an meine bisherigen Studien über die Zuckerarten, habe ich verschiedene krystallisirbare Pro-



dukte untersucht, welche durch Pflanzen  
und darunter einige neue Körper gefunden;  
sich identisch mit schon bekannten Pflanzen

1) *Trehalose*. Auf der letzten Industrie  
eine Manna aus der Türkei, welche als *Tre*  
war. Ich habe sie durch Guibourt, der  
sprung und die Natur dieser Manna der A  
tete, zur Untersuchung erhalten und aus  
neue dem Rohrzucker ähnliche Zuckera  
welche ich *Trehalose* nennen will.

Um den Zucker zu erhalten, zieht man  
Manna mit kochendem Alkohol aus, die  
tallisirt dann entweder sogleich oder sie sch  
einigen Tagen aus der bis zum Syrup co  
sich selbst überlassenen Lösung aus. M  
Krystalle ab, wäscht sie mit kaltem Alk  
dann behufs der Reinigung mit einer ger  
Alkohol und löst sie unter Zusatz von  
kochendem Alkohol auf. Die aus der erl  
abgeschiedenen Krystalle krystallisirt man  
zweimal aus kochendem Alkohol um, sie  
letzt reine *Trehalose*.

Die Krystalle sind gerade rhombische  
Ansehen und in ihren Winkeln gänzlich v  
denen des Rohrzuckers und anderer bekann  
sind.

Die bei  $140^{\circ}$  getrocknete *Trehalose* ist  
mel  $C_{12}H_{22}O_{11}$  zusammengesetzt.

Sie enthält bei gewöhnlicher Temperat  
Menge Krystallwasser.

Die Krystalle knirschen zwischen de  
schmecken stark süß, jedoch weniger als

Die *Trehalose* ist sehr löslich in Was  
lich in kaltem aber ziemlich löslich in koch

Ihr Rotationsvermögen, auf die Ueber  
zogen, ist  $+208^{\circ}$ . Diese Zahl wurde bei  
Lösung beobachtet, die 13 p. C. *Trehalose*  
Drehungsvermögen ändert sich in Verlauf  
nicht, es ist fast dreimal grösser als das d

und grösser als das aller bekannten Zuckerarten, auch die Mykose inbegriffen.

Die Trehalose schmilzt bei ungefähr  $120^{\circ}$  zu einer farblosen Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer dem Gerstenzucker ähnlichen Masse erstarrt. Sie kann bis  $180^{\circ}$  erhitzt werden, ohne merkliche Veränderung zu erleiden, wobei bekanntlich alle bekannten gährungsfähigen Zuckerarten vollständig zersetzt werden. Ueber  $200^{\circ}$  verwandelt sie sich unter Wasserverlust, Gasentwicklung und Verbreitung des Caramelgeruches in eine schwarze unlösliche Masse. An freier Luft verbrennt sie mit röthlicher Flamme und hinterlässt eine ohne Rückstand verbrennliche Köhle.

Mit Hefe zusammengebracht gährt die Trehalose ausserordentlich langsam und sehr unvollständig.

Sie wird bei  $100^{\circ}$  durch Kali und Baryt nicht verändert, wird von ammoniakalischem essigsäuren Bleioxyd gefällt und reducirt weinsaures Kupferoxyd-Kali nicht merklich.

Mit concentrirter Salzsäure auf  $100^{\circ}$  erhitzt, schwärzt sie sich und zersetzt sich langsam, mit concentrirter Schwefelsäure verkohlt sie schnell bei  $100^{\circ}$ ; Salpetersäure verwandelt sie in Oxalsäure, ohne Schleimsäure zu bilden.

Die Trehalose bildet mit Stearinsäure, Benzoësäure etc. auf  $180^{\circ}$  erhitzt kleine Mengen neutraler, den Fetten ähnlicher Verbindungen.

Die Wirkung der verdünnten Schwefelsäure auf Trehalose habe ich specieller untersucht. 1 Th. Trehalose wurde in 9 Th. Wasser gelöst und  $\frac{1}{2}$  Th. concentrirte Schwefelsäure zugesetzt, dann auf  $100^{\circ}$  erhitzt. Die Ablenkung der ursprünglichen Flüssigkeit war  $+37,5^{\circ}$ . Nach einer Viertelstunde war sie  $+37^{\circ}$ , die Flüssigkeit reducirte kaum die Kupferlösung; nach einstündigem Erhitzen auf  $100^{\circ}$  war die Ablenkung  $+36,5^{\circ}$  und die Reduction schwach, nach 5 Stunden  $11^{\circ}$  und die Reduction sehr stark. Ein noch zweistündiges Erwärmen auf  $100^{\circ}$  brachte keine weitere Veränderung hervor, als dass die Flüssigkeit stark gefärbt wurde. Es wurde nun mit kohlen-säurem Kalk ge-

sättigt, verdampft, mit Alkohol aufgenommen endlich ein nichtkrystallisirbarer zuckerartiger Substanz halten. Diese Trehalose-Glykose reducirt Kupferoxyd-Kali und wird bei 100° durch die Gärung gesetzt, sie gährt mit Hefe leicht unter Bildung von Kohlendioxid und Kohlensäure. Die schwierige Veränderung der Trehalose durch Schwefelsäure ist sehr beachtenswert.

Nach den gesammten Eigenschaften ist diese eine dem Rohrzucker ähnliche neue Zuckerart, beständiger als dieser. Wegen ihrer Beständigkeit gegen Wärme, gegen Säuren und gegen Hefe verhält sie sich wie eine zwischen der Gruppe der eigentlichen Zuckerarten und den an Wasserstoff reicheren, wie die Glycerin, stehende Substanz.

2) *Zucker der Javapalmen (Sagus Rumex)*. Ich hielt denselben in schönen Krystallen, die sich als ständig identisch mit Rohrzucker erwiesen. In Java gewonnen.

3) *Zucker des Sorghum*. Auch die Krystalle des Zuckers sind in ihren Winkeln und dem Rotationsvermögen identisch mit Rohrzucker.

4) *Ahornzucker*. Der seit langer Zeit in der Gärung angewendete Ahornzucker wurde wegen seiner Eigenschaften als identisch mit dem Rohrzucker betrachtet. Ich habe ihn genauer untersucht worden wäre. Ich habe die Krystalle geprüft und ihre Winkel und ihr Rotationsvermögen ganz gleich mit denen des Rohrzuckers gefunden.

5) Die Früchte des *Johannisbrodbaums* enthalten ebenfalls Rohrzucker.

## LXXV.

# Über den Einfluss des reinen oder verdünnte Salze enthaltenden Wassers auf Rohrzucker in der Kälte.

Von

A. Béchamp.

(*Compt. rend. 1858, t. XLVI. (No. 1.) p. 44.*)

Die neuen Untersuchungen, welche ich in Anschluss an meine früheren (s. *Compt. rend. 1851*, Februarheft) gemacht habe, veranlassen mich, die über die Einwirkung des Wassers auf Rohrzucker aufgestellten Sätze in folgender Weise umzuändern: 1) Das kalte Wasser wandelt den Rohrzucker nicht in linksdrehenden Zucker um. 2) Diese Umänderung ist, wenn sie stattfindet, das Resultat einer spontanen Gährung. Was die Einwirkung der Salzlösungen auf Rohrzucker betrifft, so kann ich meine Beobachtungen in folgende Sätze zusammenfassen: 1) Der Einfluss der Salzlösungen ist veränderlich; die neutralen, gesättigten und sauren Salze, welche in der Kälte die Umänderung des Rohrzuckers verhindern, gehören im Allgemeinen zu den für antiseptisch gehaltenen Salzen; die saure Eigenschaft eines Salzes, selbst die eines schwachen Salzes, wirkt nicht immer umwandelnd; 3) in manchen Fällen scheint ein gewisses Temperatur-Minimum nöthig zu sein, wenn die Umbildung vollendet werden soll. Diese Schlüsse ergaben sich aus nachfolgenden zwei Versuchsreihen.

Die erste Versuchsreihe habe ich am 25. Juni 1856 in Straßburg begonnen und seit dem Monat Januar 1857 in Montpellier fortgesetzt. In einem bestimmten Gewichte reinen Rohrzuckers wurde in reinem Wasser und in verschiedenen Salzlösungen gelöst. Das Volumen jeder Lösung war 100 C. C. Eine Flasche mit einer Lösung von Zucker in reinem Wasser diente zur Vergleichung; von drei anderen Lösungen in reinem Wasser

setzte ich zur ersten einen Tropfen Kreosot ein wenig arsenige Säure und zur dritten Menge Quecksilberchlorid.

Diese drei Lösungen dienten gleichförmig während der Zeit, in welcher die Substanzen die Bildung von Schimmel verursachen in den Versuchen von Maumené und in denen, die sich stets bildete. Die Resultate dieser Versuchsreihe sind in folgender Tabelle (I.) enthalten. Die Röhre war  $l=200$  Mill.

Man sieht, dass in der Zeit von 17 Monaten die Ablenkung der Lösung von Zucker in reinem Wasser von  $22^\circ$  nach Rechts auf  $1,5^\circ$  R. und die einer mit arseniger Säure versetzten Lösung von  $22^\circ$  R. auf  $0^\circ$  R. ist. Die mit Kreosot oder mit etwas Quecksilberchlorid versetzte Lösung hat sich nicht verändert. In den ersten Fällen hat sich Schimmel gebildet, in den andern Fällen nicht.

Das Kreosot verhindert also gleichzeitig die Bildung von Schimmel und die Aenderung im Rotationsvermögen. Es könnte also wohl sein, dass, wenn man die Bildung auf andere Weise verhütet, der Zucker in reinem Wasser nicht verändert, und dies der Fall, wie die zweite Versuchsreihe, welche im Jahre 1857 begonnen wurde, zeigt.

Zu diesen neuen Lösungen wendete ich destillirtes Wasser an, das in einer durch die Luft gegangenen Luft erkaltet war. Fünf Flaschen mit Auflösung des Zuckers in reinem Wasser gefüllt; fünf anderen, etwas Luft enthaltend, fügte ich einen Tropfen Kreosot zu. In vier andern hielt die Zuckerlösung arsenige Säure, Quecksilberchlorid oder doppelt schwefligsaures Quecksilber. Jede Flasche einen Tropfen Kreosot. Endlich wendete ich eine reine Zuckerlösung, und eine andere, die noch Kreosot enthielt, während der ganzen Versuchsreihe (8 Monate) vor dem Einfluss der Luft bewahrt worden. Die Resultate waren folgen-

	25. Juni 1856.	13. Juli 1856.	20. Nov. 1856.	19. März 1857.	13. Juli 1857.	5. Decbr. 1857.
Reines Wasser	22,03	21,89	16,6 (1)	15,81 (2)	10,3	1,5 (12)
Arsenige Säure (sehr wenig)	22,04	21,65	12,24 (2)	10,80 (2)	7,2	0,7 (11)
Quecksilberchlorid (wenig)	22,03	22,00	21,90	22,03	22,04	22,1
Reines Wasser, ein Tropfen Kreosot	22,03	22,00	22,10	22,2	22,02	22,2
Quecksilberchlorid	22,03	22,00	20,3	20,4	20,4	16,8
Zinnchlorür	—	—	22,06	—	6,0 L. (19)	(15)
Schwefelsaures Zinkoxyd	22,04	—	3,12 L. (2)	—	6,0 L.	0,72 L.
Schwefelsaures Manganoxydul	22,02	18,00	17,93	—	18,0	0,76
Schwefelsaure Thonerde	22,02	—	8,7 L. (4)	—	7,2 L.	0,72 L.
Salpetersaures Kali	22,05	21,6	3,0 L. (4)	—	—	—
Salpetersaurer Baryt	22,02	22,00	21,96	—	2,4 L. (11)	0,48 L.
Salpetersaure Magnesia	22,02	22,00	22,3	—	0,0	0,8 L.
Salpetersaures Zinkoxyd	22,01	22,00	22,1	—	2,0	22,2
Salpetersaures Bleioxyd	22,00	21,93	17,8	—	—	0,2 L.
Phosphorsaures Natron, PO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> O, 2NaO	20,23	19,16	9,7 L. (5)	—	—	—
Kali, PO <sub>4</sub> KO, 2HO	20,88	20,18	16,3	—	—	—
Arseniksaures " AsO <sub>3</sub> , KO, 2HO	21,02	21,03	18,6	—	18,0	0,34 L.
Kohlensaures	20,00	20,00	22,0	—	20,3	15,6
Zweifach kohlenensaures Kali	20,88	20,9	21,0	—	21,0	—
Oxalsaures Kali	21,00	21,00	21,0	—	12,0 (12)	0,34 L.
Zweifach oxalsaures Kali	22,00	20,34	10,5 (7)	—	—	0,2 L.

1) Es erscheint ein flockiger Niederschlag. 2) Es bildet sich Schimmel. 3) Die Flüssigkeit bleibt bis zu Ende klar. 4) Dicker grüner Schimmel bedeckt die Oberfläche der Lösung. 5) Starker Schimmel bedeckt den ganzen Boden des Gefäßes. 6) Voluminöser Schimmel in der Flüssigkeit. 7) Am Boden des Gefäßes liegt leichter, rother Schimmel. 8) Der Schimmel hat das Ansehen von durchsichtigen Flocken. 9) Schimmel, ähnlich dem, welcher sich bei Zucker allein bildet, aber reichlicher, in der Flüssigkeit schwimmend. 10) Es hat sich ein weißer Niederschlag in der Flüssigkeit gebildet, der abfließt wird. 11) Schimmel. 12) Leichter Absatz am Boden des Gefäßes. 13 u. 14) In der Flüssigkeit schwimmt eine voluminöse, gallertförmige Substanz. 15) Die Flüssigkeit hat unter Bräunung den Geruch des Caramel angenommen. Weißer Schimmel am Boden des Gefäßes.

Tabelle II.

16,365 Grm. Rohrzucker in 100 C. C. Lösung.	Ablenkung in		
	27. März 1887.	30. April 1887.	30. Mai 1887.
Destillirtes Wasser No. 1.	24,00	24,00	24,00
„ „ No. 2.	24,00	24,00	22,8 (1)
„ „ No. 3.	24,00	—	—
„ „ No. 4.	24,00	—	—
„ „ No. 5.	24,00	—	—
Destill. Wasser u. Kreosot. No. 1.	24,00	24,00	24,00
Destill. Wasser u. Kreosot. No. 2.	24,00	—	24,00
Destill. Wasser u. Kreosot. No. 3.	24,00	—	—
Destill. Wasser u. Kreosot. No. 4.	24,00	—	—
Destill. Wasser u. Kreosot. No. 5.	24,00	—	—
Destill. Wasser, NO <sub>3</sub> und Kreosot.	24,00	24,00	24,00
Conc. Lösung von HgCl und Kreosot.	24,00	23,76	23,28
Schwefligsaures Natron und Kreosot.	23,28	23,28	23,28
Zweifach schwefligs. Natron und Kreosot.	23,52	23,52	23,52

1 u. 2) Weissliche Flocken überziehen den Boden des Ge  
sind reichlich; am 30. Juni setzte man, ohne zu filtriren, der  
Kreosot zu, ohne dass dadurch die weitere Veränderung des Zu  
wäre.

Es folgt aus diesen Versuchen: 1) d  
gehaltener Luft kein Schimmel bildet und  
die Lösung ihr Rotationsvermögen unwe  
2) dass sich die Flüssigkeit der Flaschen  
waren und mit der Luft in Berührung st  
Entwicklung des Schimmels verändert h  
Kreosot, mit oder ohne Berührung mit Luft  
bildung und die Veränderung zugleich gän

## LXXVI.

## Ueber die Synthese der Kohlenwasserstoffe.

Von  
Berthelot.

(*Compt. rend.* 1858. t. XLVI. (No. 23.) p. 1102 u. (No. 24.) p. 1161.)

Wie aus meinen bisher veröffentlichten Versuchen\*) hervorgeht, habe ich mit Hülfe allgemein anwendbarer Methoden aus unorganischen Verbindungen und auf rein chemischem Wege Kohlenwasserstoffe dargestellt und diese umgewandelt in Alkohole. Es gelang mir ferner, Säuren, sauerstoffhaltige Körper, in die entsprechenden Alkohole umzubilden, also eine einfache Verbindung in eine kohlenstoffreichere höherer Ordnung. Mit einem Worte, die ersten Anfänge der Synthese, die schwierigsten sind ausgeführt und zwar durch Anwendung langsamer Einwirkung und schwacher Affinitäten.

Die Umwandlung der Kohlenwasserstoffe in Alkohole habe ich schon früher beschrieben. Im Gegenwärtigen werde ich die Synthese folgender Kohlenwasserstoffe angeben:

Sumpfgas	$C_2H_4$ ,
Oelbildendes Gas	$C_4H_4$ ,
Propylen	$C_6H_6$ ,
Butylen	$C_8H_8$ ,
Amylen	$C_{10}H_{10}$ ,
Benzin	$C_{12}H_6$ ,
Naphtalin	$C_{20}H_8$ .

Der Kohlenstoff verbindet sich nicht direct mit dem Wasserstoff, man kann diese Verbindung aber auf indirecte Weise erzielen, besonders indem man den Entstehungszustand benutzt.

Um bei diesen synthetischen Versuchen ganz unabhängig zu sein von dem Ursprung der anfänglich angewendeten Substanzen, wählte ich unorganische Verbin-

\*) Vergl. dies. Journ. LXX, 274 und LXX, 253.



dungen. Als reine mineralische Kohlenwasserstoffe namentlich den kohlen-sauren Baryt, denn in diesen Verbindungen erhaltene Kohlenwasserstoffe fast immer eine gewisse Structur, die zusammen mit der Structur der organischen Verbindungen gewöhnlich eine gewisse Menge Wasserstoff zurück.

Aus den einfachsten Kohlenwasserstoffen, welche mir gelungen ist, kann man sauerstoffhaltige Verbindungen erhalten, von diesen wieder zu zusammengesetzteren Kohlenwasserstoffen gelangen. Die letzteren als Ausgangspunkt wählt, die sauerstoffhaltigen Verbindungen erzeugen, also stufenweise und durch regelmässige Umwandlungen immer zusammengesetztere Verbindungen.

Die von mir erhaltenen Resultate sind:

- 1) Umbildung sauerstoffhaltiger Verbindungen in Kohlenwasserstoffe.
- 2) Umbildung des Schwefelkohlenstoffes in Kohlenwasserstoff.
- 3) Umbildung der Chlorkohlenwasserstoffe in Kohlenwasserstoffe.

4) Bildung der höheren Kohlenwasserstoffe durch die Wirkung der Wärme auf essigsaure, buttersäure, etc.

Einer dieser Versuche war folgender:

Ich stellte auf ähnliche Weise wie ich in meinem Journ. (s. dies. Journ. LXVIII, 146) beschrieben Kohlenoxydgas Ameisensäure dar, nur dass ich Kohlenoxydgas, durch Rothglühen eines Eisenfeile und kohlen-saurem Baryt, gewannen. In diesem Gase 60 Liter-Ballons, in welchen ich das Gas war, und erhielt diese während 3 Wochen. Der Verlauf dieser Zeit war das Kohlenoxydgas in die Umwandlung in ameisen-saures Kali übergegangen. In diesem wurde Ameisensäure und dann ameisensäure dargestellt, von welchem ich fast 300 Grm. erhielt. Beim Erhitzen des Barytsalzes entstanden neben dem Kohlenoxydgas Sumpfgas,  $C_2H_4$ , ölbildendes Gas, Kohlenwasserstoffe,  $C_6H_6$ . Die beiden letzteren Kohlenwasserstoffe

urch Brom von den anderen Gasen, regenerirte sie  
ren Bromüren durch umgekehrte Substitution und  
warf sie der Analyse.

um noch sicherer zu gehen, wurde das regenerirte  
ende Gas in Aetherschwefelsäure umgewandelt und  
das Barytsalz dargestellt.

Bei einem andern Versuche mit **2 Kilogramm** gewöhn-  
ameisensauren Baryt erhielt ich unter andern Ben-  
reäther und Alkohol.

In diesen Versuchen, welche mehrere Monate dauer-  
urchlief also der Kohlenstoff des kohlensauren Baryts  
einander folgende **10** Verbindungen: Kohlenoxyd,  
kohlensaures Kali, Ameisensäure, ameisensauren Baryt,  
ölbildendes Gas, Bromür dieses Gases, zum zweiten  
ölbildendes Gas, endlich Aetherschwefelsäure und  
schwefelsauren Baryt. Er hatte also fünf Mal den  
nigen Zustand angenommen, war zu keiner Zeit mit  
organischen Verbindung in Berührung gekommen und  
in eine krystallisirte, vollkommen bestimmte orga-  
nische Verbindung eingetreten, deren Umbildung in Al-  
kohol keine Schwierigkeiten darbietet. Dieser Versuch  
ist also vollkommen die Bildung des Alkohols aus rein  
organischen Körpern: der kohlensaure Baryt und das  
ölbildende Gas sind die einzigen Verbindungen, aus deren Elementen  
der Alkohol entstanden ist.

Was die Mengen der auf diese Weise entstehenden  
Kohlenwasserstoffe anbetrifft, so mag es genügen anzu-  
nehmen, dass **60** Liter Kohlenoxydgas ungefähr **3** Liter  
ölbildendes Gas und  $\frac{1}{2}$  Liter ölbildendes Gas liefern. Als weitere  
Beispiele für die Synthese der Kohlenwasserstoffe führe  
ich die folgenden an:

Sumpfgas entsteht bei Destillation des ameisensauren  
Baryts, der auf eben beschriebene Weise aus Kohlenoxyd-  
gas dargestellt worden ist.

Man erhält das Sumpfgas auch aus Schwefelkohlen-  
stoff (s. dies. Journ. LXX, 253).

Auch das ölbildende Gas entsteht bei der Destillation  
des ameisensauren Baryts und konnte ebenfalls aus Schwefel-  
kohlenstoff erhalten werden.

Dasselbe gilt von dem Propylen,  $C_3H_6$ .

Das Butylen und das Amylen entstehen durch Oxidation des essigsauren Natrons, welches von dem Propylen, welches man erhält aus dem ölbildendem Gas erhalten wird.

Das Naphtalin,  $C_{28}H_{18}$ , wurde mittelst Schwefelsäure, Alkohol und Essigsäure erhalten.

Das Benzin,  $C_{12}H_6$ , aus Alkohol und dem Propylen, welche alle beide aus ölbildendem Gas entstehen.

Hinsichtlich der Umwandlung von Kohlenwasserstoffen in ihre entsprechenden Alkohole auf rein chemischen Wege, also abweichend von den bisher üblichen Methoden der Darstellung dieser Alkohole führe ich hier einige Beispiele an:

Ich habe Methylalkohol,  $C_2H_4O_2$ , aus dem Propylen dargestellt, indem ich in letzterem 1 Aeq. H durch Cl ersetzte und den entstandenen Methylchlorid durch Kali zersetzte;

den gewöhnlichen Alkohol,  $C_4H_8O_2$ , und den Propylalkohol,  $C_6H_{12}O_2$ , durch Verbindung des ölbildenden Gases mit Schwefelsäure und Zersetzung der Verbindung durch Wasser, wobei der Kohlenwasserstoff die Elemente von Wasser aufnimmt.

Endlich können Propylalkohol,  $C_6H_{12}O_2$ , Caprylalkohol,  $C_{16}H_{32}O_2$ , Aethylalkohol,  $C_4H_8O_2$ , und wahrscheinlich auch die anderen Alkohole durch Chlor-, brom- oder jodwasserstoffsäuren Aethyl-, Propyl-, Capryl- ( $C_{10}H_{20}Br$ ,  $C_{16}H_{32}Br$ ,  $C_{32}H_{64}Br$ ) erhalten werden, durch directe Vereinigung der Wasserstoffsäuren mit den entsprechenden Kohlenwasserstoffen, Propylen entstehen.

Man kann also alle Alkohole erhalten, welche aus Kohlenwasserstoff und Wasserstoff aus den entsprechenden einfachen Kohlenwasserstoffen dargestellt werden können. Diese Alkohole bilden den Ausgangspunkt für die meisten anderen Verbindungen; ist also die Synthese der Kohlenwasserstoffe und der Alkohole vollständig gelungen, so ist es möglich, eine unbestimmte Anzahl natürlich vorkommender Verbindungen, mittelst derjenigen einfacheren Kohlenwasserstoffe, welchen sie zusammengesetzt sind, künstlich zu erzeugen.

## LXXVII.

## Ueber die Veratrinsäure.

Von

**Merck.***(Compt. rend. 1858. t. XLVII. (No. 1.) p. 36.)*

Ich habe bei Gelegenheit der Darstellung von Veratrin  
 abadillsamen eine kleine Menge dieser interessanten  
 erhalten und mich zunächst durch die Analyse da-  
 berzeugt, dass meine Substanz mit der von Schrötter  
 irten Veratrinsäure identisch ist. Es wurden folgende  
 erhalten:

Gefunden.	Berechnet nach Schrötter's Formel.
C 58,74	C <sub>18</sub> 59,34
H 5,62	H <sub>10</sub> 5,49
O 35,64	O <sub>8</sub> 35,17
<u>100,00</u>	<u>100,00</u>

Das Silbersalz gab 37,76; 37,59; 37,81 p. C. Silber, die  
 Lösung verlangt 37,36 p. C. Diese Zahlen stimmen also  
 vollkommen mit der von Schrötter aufgestellten Formel  
 C<sub>18</sub>H<sub>10</sub>O<sub>8</sub> überein.

Die Veratrinsäure gab mit verschiedenen Reagentien  
 folgende Resultate:

Sie löst sich in Salpetersäuremonohydrat; durch Zu-  
 gabe von Wasser zu dieser Lösung entsteht ein Nieder-  
 schlag von Nitroveratrinsäure. Dieselbe ist wenig löslich  
 in Wasser, löst sich leicht in Alkohol und krystallisirt in  
 gelben Blättern; über 100° erhitzt schmilzt sie  
 undersetzt sich. Sie enthält:

	Gefunden.			Berechnet.
C	47,14	47,34	47,43	47,57
H	4,68	4,50	4,42	3,96
N	—	—	6,78	6,16

Diese Zahlen führen zu der Formel: C<sub>18</sub>H<sub>9</sub>NO<sub>12</sub>.

Wenn man die Mononitroveratrinsäure mit concentrir-  
 ter Salpetersäure kocht, so entsteht eine Binitrosäure, die  
 schwer von ersterer Verbindung zu trennen ist.

Chlor und Brom reagiren sehr energisch mit der Säure; die entstehenden Substitutionsprodukte sind nicht krystallisirbar und pechartig.

Phosphorchlorid scheint nicht auf die Säure zu wirken.

Wenn man diese Säure mit ihrem dreifachen Gewicht Baryt in einer Retorte gelinde erhitzt, so tritt eine lebhaftere Reaction ein und es destillirt ein ölförmiger Körper über. Dieser Körper, den ich Veratrol genannt habe, besitzt einen angenehmen, aromatischen Geruch und eine Dichte von 1,086, siedet zwischen 202° und 204° und wird bei 15° fest. Er ist indifferent gegen Alkalien und schwache Säuren und enthält:

	Gefunden.	Berechnet.
C	69,49	69,56
H	7,70	7,24
O	22,81	23,29
	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>

Diese Zahlen führen zu der Formel:  $C_{10}H_{10}O_2$

Die Veratrinsäure verliert also bei der Destillation Veratrol 2 Aeq. Kohlensäure.

Das Veratrol wird von concentrirter Salpetersäure lebhaft angegriffen, es entsteht zuerst Mononitroveratrol und bei längerer Einwirkung die Binitroveratrol.

Das Mononitroveratrol krystallisirt in gelben Nadeln, das Binitroveratrol in schönen langen und dünnen Krystallen. Letzteres gab bei der Analyse:

	Gefunden.			Berechnet.
C	41,22	42,31	42,22	42,22
H	3,46	4,02	3,96	3,96
N	—	—	11,69	12,00

Das Brom reagirt energisch auf Veratrol, es tritt eine heftige Reaction ein, es entweicht Bromwasserstoffsäure und man erhält eine ölförmige Masse, aus welcher man durch wiederholte Krystallisationen das Bibromveratrol darstellen kann. Dieses ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether. Aus letzterem erhält man es in schönen Krystallen, welche bei 92° schmelzen und bei Zersetzung bei höherer Temperatur verflüchtigt werden.

ält 54,17 p. C. Brom. Die Formel  $C_{18}H_3Br_2O_4$  erfordert 4,04 p. C.

Durch längere Einwirkung von Brom auf das Veratrol entstehen an Brom reichere Substitutionsprodukte, welche nicht krystallisiren. Chlor reagirt ebenso, anfangs entsteht ein krystallinisches Produkt, dann eine pechartige Masse.

Phosphorchlorid wirkt nicht auf das Veratrol, ebenso nicht Chlorwasserstoffsäure.

Kalium umkleidet sich darin mit einer gelatinösen Masse, ohne dass man eine Wasserstoffentwicklung beobachten könnte.

Zweifach schwefligsaures Natron und salpetersaures Silberoxyd sind ohne Wirkung auf das Veratrol.

## LXXVIII.

### Ueber Cuminol und Cymen.

Die Homologie des Cuminols mit dem Bittermandelöl führte P. Sieveking (Ann. d. Chem. u. Pharm. CVI, 257) darauf, die Verbindungen darzustellen, welche man von ihm als einem zweisäurigen Alkohol, analog dem Benzolalkohol, erwarten durfte.

Die schon von Cahours dargestellte Chlorverbindung gewinnt man nach dem Verf. am besten, wenn 2 Th. Cuminol mit 5 Th. Phosphorsuperchlorid bis  $150^{\circ}$  erhitzt, das Produkt mit Wasser gewaschen und das schwere von Wasser befreite Oel der Destillation unterworfen wird. Das zwischen  $250$ — $260^{\circ}$  übergehende Chlorcumol sammelt man für sich auf.

Wird Chlorcumol mit überschüssigem trocknen essigsauren Silberoxyd gemengt, so findet sogleich Erhitzung statt und mittelst Aether lässt sich der *essigsäure Cumoläther* ausziehen. Derselbe hinterbleibt beim Verdunsten des Aethers theils als Oel, theils in kleinen Krystallen; letztere schmelzen in gelinder Wärme und riechen erhitzt nach Essigsäure und Cuminol.

Beim Erhitzen des Chlorcumols mit Weingeist bildet sich neben Weingeist eine Flüssigkeit, die bei  $170^{\circ}$  und  $238^{\circ}$  destillirt und mit saurem Natron krystallisirt. Der Verf. vermuthet, dass es ein Doppelläther, Aethyl-Cumoläther, entsteht, welcher nachher in Cuminol und Aether zersetzt.

Eine dem Hydrobenzamid analoge Verbindung, welche der Verf. darzustellen, indem er Cuminol in Aetherlösung mit Ammoniakgas sättigte. Er erhielt kleine, glänzende Krystalle, die zur Analyse nicht ausreichten. In andern Methoden zur Darstellung dieser Verbindung hat der Verf. keine Krystalle erhalten.

Die Verbindungen, welche der Cumoläther bildet, sind alle sehr schwer zu reinigen und deren Zusammensetzung nur aus der Analogie mit dem Aethyläther zu deuten.

Die Versuche, eine dem Sulphobenzid analoge Verbindung des Cymens zu gewinnen, gelingen nicht. In dieser Weise, weder mit wasserfreier noch mit raucher Schwefelsäure. Man erhält stets nur die von Debus dargestellte Cymenschwefelsäure,  $C_{20}H_{14}S_2O_6$ , welches Salz jedoch nach dem Verf. nicht  $4H_2O$ , sondern  $5H_2O$  enthält. Die Differenz liegt wahrscheinlich darin, dass Delalande sein Cymen aus dem Campher aus dem Kümmelöl darstellte. Die perlglasschmelzenden Blättchen des *Barytsalzes* enthielten  $8,7$  p. C. Baryum, die Formel  $C_{20}H_{14}S_2O_6 + 5H_2O$  verlangt  $8,7$  p. C. H und  $22,1$  p. C. Ba.

Das *Natronsaltz* bildet seideglänzende Nadeln, die  $5H_2O$  enthalten, die in Wasser und Weingeist leicht löslich sind, wie das Barytsaltz ihr Wasser vollständig verlieren.

Das *Kalksaltz*,  $C_{20}H_{14}CaS_2O_6 + 3H_2O$ , bildet kleine Krystalle, die sich leicht in Wasser und Weingeist auflösen.

Das *Kupfersaltz* besteht aus hellgrünen Krystallen.

Das *Blei-* und *Silbersalz* färben sich beim Abdampfen ihrer Lösung und geben keine oder nur wenig Krystalle.

Chlor- und Brom-Cymen bilden sich direct, wenn auf Wasser schwimmendes Cymen mit den betreffenden Körpern in Berührung kommt. Sie sind, mit Wasser und Soda-Lösung gewaschen, wasserhelle öartige Flüssigkeiten, die nicht in Wasser, schwer in Weingeist sich lösen und mit der Zeit sich freiwillig zersetzen, ebenso bei der Destillation. Sie bestehen aus  $C_{20}H_{14}Cl_2$  und  $C_{20}H_{14}Br_2$ . Wird die Bromverbindung mit alkoholischer Kalilösung gekocht, so wird alles Brom ausgeschieden und es entsteht nicht  $C_{20}H_{13}Br$ . Trotz der Aehnlichkeit des gebildeten Produkts mit Cymen vermuthet der Verf. die Zusammensetzung desselben =  $C_{20}H_{12}$ .

Wenn Chlorcymen mit rauchender Schwefelsäure vermischt wird, so bildet sich eine rothbraune Masse, aus welcher sich nach Sättigen mit kohlensaurem Baryt Krystalle des cymenschwefelsauren Baryts gewinnen lassen.

## LXXIX.

## N o t i z e n.

1) *Ein neuer Kohlenwasserstoff aus dem Holztheer.*

Durch Knauss in Archangel erhielt H. Fehling einen krystallisirten Kohlenwasserstoff, der sich aus dem Theer der harzreicher Hölzer abgeschieden hatte. Er ist darin in so reichlicher Menge vorhanden, dass das letzte Drittel des beim Destilliren des Theers erhaltenen Destillats völlig erstarrt. Durch Umkrystallisiren aus Aether-Alkohol erhält man ihn in perlmutterglänzenden geruchlosen Blättchen, welche nach Fehling (Ann. d. Chem. u. Pharm. XVI, 388) in 100 Th. aus

C	91,5	91,2	91,9	91,9	91,9
H	8,4	8,4	8,4	8,3	8,3

bestehen.



Diese Zahlen entsprechen mehreren nächsten  $C_{20}H_{11}$ ,  $C_{30}H_{16}$ ,  $C_{26}H_{14}$ . Nach ein Fritzsche's ist die Formel  $C_{38}H_{18}$  (92,7 C 7, auf eine Analyse der Verbindung mit Pi gegen giebt Knauss, ebenfalls in Folg suchung der Pikrinsäure-Verbindung, die F

	Gefunden	Bere
	in 100 Th.	$C_{38}H_{18}$
Kohlenwasserstoff	45,8	
Pikrinsäure	53,7	

Die Eigenschaften des Kohlenwasserst gende: er löst sich nur spärlich in siedend 90 p. C., dagegen leicht in Aether, Benzin, fetten Oelen. In kaltem Wasser sinkt er heissem schwimmt er. Schmelzpunkt 98—9 Schale über 100° erhitzt verflüchtigt er s Dämpfen, während der Rückstand sich bra in der Retorte verflüchtigt er sich noch bei höherer Temperatur destillirt ein erstar der Rückstand färbt sich dunkel.

Durch concentrirte Salpetersäure wird der stoff leicht in einen harzartigen Stoff umge verdünnte Säure in gelinder Wärme entsteh Harz ein in Alkohol löslicher krystallinisch

Kalte concentrirte Schwefelsäure greif wasserstoff nicht an, schwärzt sich aber b über 100° unter Entwicklung von schw Chromsäure verwandelt ihn in ein braunes

Ueber Alkalien und Kalkerde kann der stoff anscheinend unverändert abdestillirt w

## 2) Verbindungen der Chromsäure mit Quec

Das neutrale und ein basisches Salz, nicht bekannt waren, hat A. Geuther (A Pharm. CVI, 244) dargestellt.

1. Wenn gelbes Quecksilberoxyd und t säure zu etwa gleichen Theilen in Wasser

so erhält man ziemlich grosse rothe Krystalle von auf dem Boden des Gefässes und aus der Mutter-scheiden sich beim Eindampfen noch mehr aus. und dunkelgranatrothe wasserfreie Prismen, die von r in die amorphe Verbindung  $\text{Hg}_3\bar{\text{Cr}}$  zersetzt werden, concentrirte Salpetersäure in einen gelben Körper, er identisch zu sein scheint mit dem durch verdünnte felsäure und durch Natronlauge entstehenden Zer-  
gsprodukt  $\text{Hg}_7\bar{\text{Cr}}_2$ .

Wird die sehr verdünnte Mutterlauge von der Krys- tion des neutralen Salzes mit kohlen-saurem Natron all- ch bis zur nicht völligen Neutralisation versetzt, so et sich zuerst ein dunkelrother Niederschlag mit 16 p. C., später ein an Chromsäure reicherer (mit 20,8 p. C.) ofarbig und zuletzt braune, welche zufolge einer nglichen Unreinheit der Chromsäure auch Chromoxyd lten. Den ersten Niederschlag betrachtet der Verf. emenge von  $\text{Hg}_2\bar{\text{Cr}}$  mit  $\text{Hg}_3\bar{\text{Cr}}$ , den zweiten als Ge- e von  $\text{Hg}_3\bar{\text{Cr}}$  mit  $\text{Hg}\bar{\text{Cr}}$ .

Wenn der durch kohlen-saures Natron verursachte Niederschlag (2.) mit Natronlauge gekocht und nach- mit mässig concentrirter Salpetersäure behandelt wird, tsteht ein amorphes gelbes orangefarbiges Pulver, 2, welches in Salzsäure leicht sich löst und durch e concentrirte Schwefelsäure in weisses schwefelsaures silberoxyd verwandelt wird.

Die Entstehung desselben geschieht aus  $(\text{Hg}_3\bar{\text{Cr}} + \text{Hg}\bar{\text{Cr}})_2$  a =  $2\text{Na}\bar{\text{Cr}} + \text{Hg} + \text{Hg}_7\bar{\text{Cr}}_2$  und die Formel  $\text{Hg}_7\bar{\text{Cr}}_2$  kann zerlegt werden in  $2\text{Hg}_3\bar{\text{Cr}} + \text{Hg}$ .

Man gewinnt diese Verbindung auch durch Kochen gefällten Quecksilberoxyds mit saurem chrom-sauren jedoch schwer von constanter Zusammensetzung, nicht das anhängende chrom-saure Kali durch Sal- säure entfernt wird.

3) *Sulphobenzolamid und Sulphotoluolamid*

Die klare ölige Flüssigkeit, welche nach R. d. Chem. u. Pharm. CVI, 277) das mit Phosphor vermischte Sulphobenzolamid giebt, zersetzt sich und die Lösung liefert wieder Krystalle von Sulphobenzolamid  $C_{12}H_7NS_2O_4$ .

Wird das Amid mit dem Chlorphosphor verkohlt viel davon und das übergegangene Sulphobenzolamid zerfällt mit Wasser in einen löslichen und einen unlöslichen Theil. Letzterer ist wahrscheinlich Sulphobenzolamid denn er liefert mit Ammoniak Sulphobenzolamid, welches sich aus der wässrigen Lösung abzuscheiden. Sulphobenzolamid wieder aus und brachte die Vermuthung, dass das Sulphobenzolamid durch Chlorphosphor in Sulphobenzolamidchlorür und Wasser in Salzsäure und in Sulphobenzolamid zerfällt werde. Es war aber nicht möglich, dieses Sulphobenzolamid durch Destillation rein abzuscheiden, noch auch Ammoniak ein Amid von der Formel  $C_{12}H_8N_2S_2O_4$  zu erhalten.

Das *Sulphotoluolamid*, auf analoge Art wie Sulphobenzolamid dargestellt, krystallisirt aus heissen Lösungen in Nadeln oder Blättchen, welche sich gegen Ammoniak superchlorid genau so wie das vorige Amid verhalten. Die Zusammensetzung dieses Amids ist  $C_{24}H_{18}N_2S_2O_4$ .

4) *Ueber die Alkaloide der Nucifera*

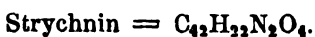
Desnoix hat vor einigen Jahren in dem Samen der *Nucifera* eine neue Base, das Igasurin, gefunden, welche durch Brucin durch ihre grössere Löslichkeit in Wasser abzuscheiden. Er hat von derselben aber keine Aequivalentbestimmung gegeben. Scheerer hat nun mehrere Proben von Igasurin untersucht, welche ihm als Brucin überliefert wurden. Er überzeugte sich aber nach drei Bestimmungen, dass seine Base verschiedene Resultate ergaben, dass seine Base homogen war (*Compt. rend.* 1858. t. XLVI. (A).

Durch Behandlung der Proben mit warmem Wasser konnte der Verf. neun neue Alkaloide abscheiden, welche sich durch ihre verschiedene Zusammensetzung von einander unterscheiden und getrennt werden können, indem man die Verschiedenheit ihrer Löslichkeit in warmem Wasser und die Zeit, in welcher sie beim Erkalten des Wassers auskrystallisiren, benutzt. Von allen abgescchiedenen Alkaloiden wurden zwei Analysen gemacht und die zweite Analyse immer mit einem durch Umkrystallisiren dargestellten Produkte.

Die Uebereinstimmung der zwei Resultate diene als Beweis für die Homogenität der Substanz.

Diese Basen sind alle farblos und besitzen einen anhaltenden und sehr bitteren Geschmack. Sie wirken fast ebenso stark auf den thierischen Organismus als das Strychnin. Alle sind in kochendem Wasser löslich, obwohl in sehr verschiedenem Grade. Sie krystallisiren in durchsichtigen Nadeln oder in perlmutterglänzenden zusammengehäuften Blättchen. Salpetersäure färbt sie roth wie das Brucin. Sie enthalten alle Krystallwasser (6—8 Aeq.), das sie bei 100° verlieren, ohne im Krystallwasser zu schmelzen, einige davon aber erweichen. Zwei können in harzartigen Zustand übergehen, derselbe ist aber nicht schmelzend.

Ihre Zusammensetzung ist in folgender Uebersicht mitgetheilt, wo sie mit den Namen a), b), c) etc. Igasurin aufgeführt sind:



- (a)  $\text{C}_{44}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_8 + 6\text{HO}$  sehr wenig löslich.
- (b)  $\text{C}_{36}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_{14} + 6\text{HO}$  wenig löslich.
- (c)  $\text{C}_{36}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_8 + 6\text{HO}$  ziemlich „
- (d)  $\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_{16} + 6\text{HO}$  „ „
- (e)  $\text{C}_{36}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_8 + 6\text{HO}$  — — —
- (f)  $\text{C}_{42}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_8 + 6$  od.  $8\text{HO}$  ziemlich löslich.
- (g)  $\text{C}_{42}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_{12} + 6\text{HO}$  sehr wenig „
- (h)  $\text{C}_{42}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_{12} + 6\text{HO}$  ziemlich löslich.
- (i)  $\text{C}_{40}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_{14} + 6\text{HO}$  „ „

Diese Basen nähern sich dem Brucin h chemischen Eigenschaften, abgesehen von Löslichkeit in Wasser und in Alkohol.

Man kann sie als Produkte der succel lung des letzteren unter dem oxydierend vitalen Kräfte betrachten.

### 5) Ueber die alkoholische Gährun

hat Pasteur folgende weiteren Untersuchu licht (*Compt. rend.* 1858. t. XLVII. (No. 5) p.

Entgegen der allgemein angenommen der Verf. gefunden, dass sich bei der alko rung nicht die kleinste Menge Milchsäure in allen Fällen, wo sie angetroffen wird, stimmte gleichzeitige Gährungen stattgefur der alkoholischen Gährung entsteht nur und ausnahmsweisen Umständen Milchsäu ciellen Verhältnisse, welche man nach E bringen kann, geben alsdann Veranlassung der vom Verf. unter dem Namen Milchsäu benen Substanz (s. dies. Journ. LXXIII, 44

Diese neue Hefe besteht bekanntlich ren Kugeln, als die der gewöhnlichen He ist daher leicht mit Hülfe des Mikroskopes ob ein Gemenge beider Hefen vorliegt, ob vorhanden ist oder nicht.

Hierbei wirft sich die Frage auf, durc per die bekannte saure Reaction jeder geg holischen Flüssigkeit bedingt wird, sie kan Fällen von Milchsäure herrühren, da diese weise entsteht. Viele Versuche zeigten, d steinsäure allein ist, welche alle Flüssigkei lischen Gährungen sauer macht. Die G Säure ist nicht wesentlich, sie ist aber con man von den flüchtigen Säuren absieht, fast unendlich geringer Menge bilden, so k dass die Bernsteinsäure die einzige nor alkoholischen Gährung ist. Unter allen Um bei den Versuchen des Verf. obwalteten, w säure und Glycerin eben so regelmässig e Kohlensäure und der Alkohol.



**JOURNAL**  
FÜR  
**PRAKTISCHE**  
**CHEMIE**

HERAUSGEGEBEN

VON

**OTTO LINNÉ ERDMANN,**

ORD. PROF. D. TECHN. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG

UND

**GUSTAV WERTHER,**

ORD. PROF. D. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU KÖNIGSBERG.

**JAHRGANG 1858.**

**DRITTER BAND.**

---

**LEIPZIG 1858.**

VERLAG VON JOHANN AMBROSIOUS BARTH.

# JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

C H E M I E

HERAUSGEGEBEN

VON

**OTTO LINNÉ ERDMANN,**

ORD. PROF. D. TECHN. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG

UND

**GUSTAV WERTHER,**

ORD. PROF. D. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU KÖNIGSBERG.

---

FÜNF UND SIEBZIGSTER BAND.

---

LEIPZIG 1858.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.





# I n h a l t

des fünf und siebenzigsten Bandes

des Journals für praktische Chemie.

## Erstes und zweites Heft.

	Seite
Ueber Buchentheer-Kreosot und die Destillationsproducte des Guajakharzes. Von H. Hlasiwetz. . . . .	1
I. Ueber die Sulfophloretinsäure. Von Dr. C. Nachbaur	45
II. Ueber das Verhalten des Amylalkohols unter jenen Bedingungen, unter welchen der Aethylalkohol Knallsäure liefert. Von Dr. H. v. Gilm . . . . .	49
V. Ueber die Einwirkung des Cyanammoniums auf Alloxan. Von A. Rosing und L. Schischkoff . . . . .	52
. Beitrag zur Kenntniss der essigsäuren Uranoxyd-Doppelsalze. Von P. Weselsky . . . . .	55
VI. Ueber die Trennung der Tantalsäure von den Säuren des Niobiums, so wie Bemerkungen über Pelopsäure. Von R. Hermann . . . . .	62
VII. Ueber das Schwefelniob. Von H. Rose . . . . .	69
VIII. Ueber das Niobfluorid. Von H. Rose . . . . .	71
X. Chemische Mittheilungen. Von C. F. Schönbein.	
1. Ueber das Verhalten des Bittermandelöles zum Sauerstoff. . . . .	73

2. Ueber die Gleichheit des Einflusses, welche  
wissen Fällen die Blutkörperchen und Eisensalze  
auf die chemische Thätigkeit des gebundenen  
Sauerstoffes ausüben . . . . .
  3. Ueber die Entbläuung der Indigolösung durch  
Sulfite . . . . .
  4. Ueber die Bildung des Bleisuperoxydes aus  
sigensaurem Bleioxyd mittelst Wasserstoffsuperoxyd  
oder ozonisirten Terpentinöles . . . . .
  5. Ueber das Verhalten des Wasserstoffsuperoxyds  
der Uebermangansäure zum Ammoniak . . . . .
  6. Ueber den Einfluss des Platins auf die  
Thätigkeit des gebundenen Sauerstoffes . . . . .
  7. Ueber den Einfluss des Eisens und seiner Oxide  
auf die chemische Thätigkeit des gebundenen  
Sauerstoffes . . . . .
- X. Ueber die Gegenwart des activen Sauerstoffes in der  
Atmosphäre. Von A. Houzeau . . . . .
- XI. Ueber einen eigenthümlichen Fall, in welchem  
Schwefelsäure nicht oder doch nicht gefällt wird.  
Von Th. Scheerer . . . . .
- XII. Notizen.
1. Ueber das Phtalamin, ein neues Alkaloid aus  
Naphtalin. Von P. Schützenberger und  
L. Linnemann . . . . .
  2. Brennmaterial zu Löthrohrversuchen . . . . .
  3. Neuer Fall einer Vergiftung durch Einathmen  
von Terpentinöldämpfen . . . . .
  4. Reinigung des Olivenöls mittelst Schwefelkohlenstoff  
und Kupferoxyd . . . . .
  5. Arsenikgehalt verschiedener Messingsorten . . . . .
  6. Ueber das Strychnin. Von P. Schützenberger  
und L. Linnemann . . . . .
  7. Ueber das Chinin. Von P. Schützenberger  
und L. Linnemann . . . . .
  8. Ueber die Benzoylderivate des Chinins,  
des Strychnins und des Nuxvomins. Von P. Schützenberger  
und L. Linnemann . . . . .
  9. Phosphorescenz des Kaliums und Natriums.  
Linnemann . . . . .

## Drittes und viertes Heft.

	Seite
III. Beitrag zur Kenntniss der Quecksilberbasen. Von Dr. Otto Schmieder in Marburg . . . . .	129
IV. Bemerkungen über die chemische Constitution der Epidote und Idokrase. Von Th. Scheerer . . . . .	167
V. Anwendung des übermangansaurigen Kalis zur Bestimmung des Schwefels im Schiesspulver und anderen schwefelhaltigen Substanzen. Von S. Cloëz und Er. Guignet . . . . .	175
VI. Neue Beobachtungen über die oxydirenden Eigenschaften des übermangansaurigen Kalis. Von Péan de Saint-Gilles . . . . .	178
VII. Ueber eine durch Oxydation der Aepfelsäure erhaltene Säure. Von Dessaignes . . . . .	180
VIII. Ueber die Pyrogallussäure. Von Anton Rosing . . . . .	183
IX. Ueber das Mandarinöl ( <i>essence de mandarine</i> ). Von S. de Luca . . . . .	187
X. Ueber das Platincyänäthyl. Von Karl v. Thann . . . . .	190
XI. Verhalten des Phosphorchlorids zu Amiden und Verbindungen der sogenannten Nitrile mit Chloriden . . . . .	202
XII. Ueber Valeral, Valeraldehyd und Valeron . . . . .	206
XIII. Vermischte Mittheilungen. Von O. L. Erdmann.	
1. Ueber den scharfen Stoff von <i>Ranunculus sceleratus</i> . . . . .	209
2. Bildung von Kupferoxydul . . . . .	111
3. Entwässerung der krystallisirten Kleesäure . . . . .	213
4. Fluorescenz des Blattgrün . . . . .	—
5. Löslichkeit des schwefelsauren Baryts in salpetersaurem Ammoniak und Chlorammonium . . . . .	214
6. Analyse der Mühlsteinlava von Nieder-Mendig . . . . .	216
7. Ueber das Hämatoxylin . . . . .	218
XIV. Chemische Theorie des Schiesspulvers . . . . .	224
XV. Ueber destillirtes Wasser. Von Dr. Gustav Genth . . . . .	237
XVI. Ueber einige Nickelerze. Von Dr. C. Bergemann . . . . .	239
XVII. Notizen.	
1. Bilder mittelst Jod und Guajakharz darzustellen. Von L. E. Jonas, Apotheker in Eilenburg . . . . .	244
2. Bereitung von Einfach-Schwefelkalium . . . . .	246
3. Rumicin . . . . .	247

4. Ueber Caprylalkohol und Caprylaldehyd
5. Verbindungen des Sulfäthyls, des Aethyl-  
Methyläthers mit Quecksilberjodid
6. Vorkommen von Quecksilber im Boden  
Montpellier . . . . .
7. Eine krystallisirte Verbindung von  
Aluminium . . . . .
8. Ueber Schwefelsäure-Derivate der Pflanz-  
Von P. Schützenberger . . . . .
9. Ueber ein Verfahren, Zucker zu raffiniren
10. Silber im Meerwasser . . . . .

## Fünftes Heft.

- XXVIII. Ueber die Producte der Einwirkung der  
säure auf die Phensäure. Von J. Fritzsche
- XXIX. Ueber einen Kohlenwasserstoff aus Holztheer-  
Verbindung mit Pikrinsäure. Von J. Fritzsche
- XXX. Ueber die Destillationsproducte der Brauerei  
des Torfs . . . . .
- XXXI. Einwirkung der Salpetersäure auf Glycerin
- XXXII. Ueber die Oxydation des Glycerins durch  
säure. Von Nicolaus Sokolof . . . . .
- XXXIII. Notizen.
1. Ueber die Wirkung der Schwefelsäure auf  
Verbindungen des Baryums, Strontium-  
Calciums. Von Liès Bodart und J. Fritzsche  
min . . . . .
  2. Ueber den Farbstoff des Weines. Von J. Fritzsche
  3. Ueber die Raffination des Zuckers.  
bierre . . . . .
  4. Ueber den Gehalt von Phosphor im Bier

## Sechstes Heft.

		Seite
XXIV.	Ueber einige Salze des Cers und Lanthans. Von Dr. M. Holzmann. Nebst einer krystallographischen Notiz über dieselben von Dr. L. Carius .	321
XXV.	Ueber Siliciumwasserstoffgas . . . . .	356
XXVI.	Ueber Natriumselenantimoniat . . . . .	358
XXVII.	Zirkonerde- und Titansäure-Verbindungen . . . . .	361
XXVIII.	Ueber die Sulfobenzaminsäure. Von A. Engelhardt	363
XXIX.	Ueber zweifach-benzoësaures Cumol. Von J. Tüttscheff . . . . .	370
L.	Ueber die Einwirkung des Ammoniaks auf Chlorbenzol. Von A. Engelhardt . . . . .	373
LI.	Ueber das Vorkommen des Indigblaus im Urin. Von Ed. Schunck . . . . .	376
LII.	Notizen.	
	1. Methode zur Bestimmung des specifischen Gewichts . . . . .	380
	2. Eisenoxydulsalz und Alkali als Reductionsmittel	382
	3. Verhalten der Oxyde des Mangans gegen Jod- und Brom-Kalium . . . . .	383
	4. Ueber phosphorsaures Kupferoxyd . . . . .	—
	5. Analyse norwegischen Apatits . . . . .	384

## Siebentes und achtes Heft.

LIII.	Ueber systematische Eintheilung der Mineralien nach den Principien der Heteromerie. Von R. Hermann	385
LIV.	Untersuchungen einiger Wismutherze, sowie über Oxy-sulphuret von Wismuth. Von R. Hermann . . . . .	448
LV.	Mineralogische Mittheilungen. Von G. J. Brush.	
	1. Giesekit . . . . .	453
	2. Dichter Pyrophyllit . . . . .	455
	3. Unionit . . . . .	456
	4. Danbury-Feldspathe . . . . .	—

	Seite
XLVI. Ueber die Ophiolithe . . . . .	457
XLVII. Vorkommen des Schrötterits . . . . .	459
XLVIII. Analyse einiger Zeolithe . . . . .	450
XLIX. Ueber einen Apparat, um gereinigtes Chlorgas vorrätig zu halten. Von Dr. Gustav Genth . . . . .	462
L. Ueber Rechts- und Linkspolarisationen mit den Instrumenten von Mitscherlich und Soleil. Von Friedrich Michaëlis in Magdeburg . . . . .	464
LI. Notizen.	
1. Alloxan und saure schweflige Alkalien . . . . .	481
2. Harnoxyd, ein normaler Bestandtheil des Thierkörpers. Sarkin und Hypoxanthin identisch? . . . . .	482
3. Ueber das Arbutin . . . . .	483
4. Empfindliches Reagens auf Cinchonin . . . . .	484
Register über die drei Bände des Jahrganges 1858 . . . . .	485

# I.

## Ueber Buchentheer-Kreosot und die Destillationsprodukte des Guajakharzes.

Von

**H. Hlasiwetz.**

(Aus d. Sitzungsber. d. k. Akademie d. Wissensch. XXX. Bd.)

### I.

Im Verlaufe einer kürzlich veröffentlichten Untersuchung war ich auf eine krystallisirte Verbindung des Kreosots mit Kali aufmerksam geworden, welche es möglich zu machen schien, einen Anhaltspunkt für die Zusammensetzung dieses interessanten Oeles, über welches die Meinungen trotz wiederholter Untersuchungen noch immer sehr auseinander gehen, zu gewinnen.

Ich habe in Gemeinschaft mit Herrn Ludwig Barth den Gegenstand weiter bearbeitet, und es wird nach den Thatsachen, die wir im Folgenden darlegen werden, vielleicht gelingen, das Verständniss dieses Körpers um einen Schritt weiter zu fördern. Es sei voraus bemerkt, dass das zur Untersuchung dienende Material alle die Eigenschaften zeigte, die von dem echten Holztheer-Kreosot bisher angegeben wurden, und die eine Verwechslung mit dem jetzt so häufig im Handel vorkommenden Steinkohlentheeröl (nach Williamson der Hauptsache nach ein



der Carbonsäure, homologer Alkohol  $C_{18}H_{36}O_2$ ) nicht möglich machen\*).

Die nächste Aufgabe war uns, die Verbindung mit Kali in grösserer Menge und von völliger Reinheit zu erzeugen.

Man weiss, dass schon Reichenbach von der Bildung einer solchen Verbindung Angaben gemacht hat. Spätere Untersucher konnten sie nicht wieder erzeugen, und sie wurde auch niemals analysirt.

Es existiren *zwei* Verbindungen, die aus dem Kreosot mit Kali darstellbar sind. Sie unterscheiden sich durch die verschiedene Menge von Base, die sie enthalten, während ihre äusseren Eigenschaften so wenig verschieden sind, dass man sie ohne Analyse kaum unterscheiden kann.

Es ist bekannt, dass Kreosot sich in alkalischen Laugen und starkem Ammoniak auflöst. Diese Lösungen verändern sich an der Luft sehr rasch, werden braun, endlich ganz dunkel, dickflüssig und theerig. Unsere Erfahrungen in diesem Punkte sind sehr zahlreich, und dieser Umstand hat die Untersuchung oft nicht wenig erschwert. Wenn man aber nach den folgenden Angaben verfährt, wird die Darstellung dieser und ähnlicher Verbindungen nie misslingen. Die Bedingungen, um die es sich handelt, sind: ein völliger Ersatz der Luft durch eine indifferente Atmosphäre, Berücksichtigung der Löslichkeitsverhältnisse der Verbindungen, möglichst rasche Operation und Trockenheit der Substanzen.

### 1. Saures Kalisalz.

Man bringt das Kreosot in einen Kolben, der eine seitliche Tubulatur hat. Auf den Hals desselben stülpt man eine Kautschukkappe mit zwei Röhren. Durch die eine geht ein kleines gebogenes Glasrohr, an welches ein langer Schlauch befestigt wird, durch den getrocknetes

\*) Herr Leopold Bieloblawek in Prag, der es mir lieferte. Bezieht es durch gefällige Vermittelung des Herrn Dr. Wankel von der Direction der fürstl. Salm'schen Werke in Blansko (Mähren).

Wasserstoffgas aus einem Entwicklungsapparat oder einem Gasometer zuströmt. Durch die andere führt man ein Thermometer ein, welches in die Flüssigkeit taucht, und das zugleich als Rührstab benutzt werden kann. Die Tubulatur versieht man mit einem Korke, durch den ein kurzes Glasrohr geht. Der Kolben wird auf ein Wasserbad gesetzt und vor der Operation alle Luft durch Wasserstoff verdrängt. Nunmehr trägt man durch die Tubulatur getrocknete etwa erbsengrosse Kaliumstücke ein, und sorgt durch allmähliches Zusetzen des Kaliums und zeitweiliges Mässigen der Flamme unter dem Bade, dass die Temperatur des Oeles nicht zu hoch steigt und sich durchschnittlich auf etwa  $90^{\circ}$  C. erhält.

Das Kalium löst sich anfangs ziemlich rasch auf.

Wenn die Wasserstoffentwicklung vom Kalium aus sehr träge wird, und neue hineingeworfene Stücke nicht sogleich schmelzen, ist es gerathen, die Arbeit zu unterbrechen.

Die Flüssigkeit nimmt dabei nach und nach eine etwas dunklere aber keineswegs braune Farbe an, und bleibt klar und durchsichtig. Lässt man bei diesem Punkte die ganz auskühlen, so wird sie fest und bildet eine schwach gelbliche salbenartige Masse, die nichts Krystallinisches zeigt; so wie sie an die Luft kommt färbt sie sich zuerst röthlich, dann violett, endlich braun und schwarz, zieht Feuchtigkeit an und wird schmierig. Sie löst sich in siedendem Aether völlig, noch leichter in Alkohol, auch in Steinöl. Reiner Aether ist das zweckmässigste Lösungsmittel, sie daraus krystallisirt zu erhalten.

Es ist aber nicht gleichgiltig, wie man das Auflösen und Krystallisiren dieser Masse bewerkstelligt. Ihre Veränderlichkeit ist so gross, dass ohne grossen Abbruch an Ausbeute, Verlust an Aether, und ohne sie theilweise zu ersetzen, sie nicht in gewöhnlicher Weise behandelt werden kann.

Die beste Methode hierzu ist folgende:

Schon vor der Operation im Kolben wird ein weithalsiges, etwas hohes Gefäss, und dazu ein gutschiessender, doppelt durchbohrter Kork hergerichtet. Durch diesen

gehen zwei nicht zu lange Röhrenstücke; das eine etwa 3 Zoll lang und gerade, das andere eben so lang und an einem stumpfen Winkel gebogen. Beide werden mit vulkanisirten Kautschukröhren versehen. Das Gefäss wird kalt gehalten und darüber ein Liebig'scher Kühlapparat so hingestellt, dass sein unteres Ende von einem Gehülfe an das Kautschukende des gebogenen Glasrohres angesteckt werden kann, welches durch den Kork geht. Man verbindet man, während der Inhalt des Kolbens noch ganz heiss und dünnflüssig ist, das gerade Röhrenstück mit dem Kork mit der Röhre der Tubulatur des Kolbens, nimmt ihn vom Wasserbade, setzt, indem man ihn noch aufrethält, den Kork auf das Gefäss und lässt das andere Röhrende mit dem Kühlapparate verbinden. In das Gefäss wurde zuvor etwa das gleiche Volumen des angewandten Kreosots wasserfreier Aether gegeben. Durch das Gefäss während zuströmende Wasserstoffgas verdrängt man aus diesem zuvor die Luft, und lässt nun durch Neigen des Kolbens die Flüssigkeit durch die Tubulatur in den Aether fliessen.

Die noch übrig gebliebenen Kaliumstücke schwimmen obenauf, und man hat es durch Biegen des Kautschukröhrens oder durch einen zwischen dem Kolben und dem äusseren haltenden Gefässe angebrachten Quetschbahn ganz in seiner Gewalt, die Flüssigkeit von dem Kalium abfliessen zu lassen und dieses zurückzubehalten. — Der Aether gerät durch die heisse hineinlaufende Flüssigkeit sofort ins Sieden, die Dämpfe condensiren sich im Kühlapparate, fliessen zurück und in dem kochenden Lösungsmittel löst sich die Ganze mit Leichtigkeit zu einer dunkel goldgelb gefärbten Flüssigkeit.

Man verstopft nun die Flasche sorgfältig und lässt sie in einem Kältegemische stehen. — Es dauert seltener länger als eine halbe Stunde, so ist das ganze zu einem schönen weissen Krystallbrei erstarrt.

Man bringt diesen schnell mit einem Spatel auf Leinwand, presst ihn Anfangs mit der Hand, und setzt ihn dann sogleich einem sehr beträchtlichen Druck zwischen dicken Lagen Fliesspapier in einer Schraubenpresse aus.

So erhält man eine völlig weisse Krystallmasse, die von den letzten Resten Mutterlauge dadurch befreit wird, dass man sie in einem weitmündigen, mit einem Glasstößel verschliessbaren Gefässe mit wenig absolutem Aether übergiesst, aufweichen lässt, mit einem Glasstabe verrührt, neuerdings auf Leinwand bringt und in der Presse scharf abpresst.

Dann wird sie sofort unter der Luftpumpe über Stücken von Aetzkali getrocknet oder zuvor nochmals aus absolutem Weingeist umkrystallisirt. — Es ist zweckmässig, zu diesem Verfahren nicht zu wenig Substanz anzuwenden, denn die Ausbeute wird durch die Löslichkeit der Verbindung unter diesen Umständen beträchtlich verringert. —

Meistens wurden 6 Loth Kreosot auf einmal verarbeitet. Die von der Verbindung abgepressten ätherhaltigen Laugen hebt man auf. — Nach dem Abdestilliren des Aethers und Zersetzen des Rückstandes mit verdünnter Schwefelsäure, erhält man viel kreosothaltiges Oel wieder, das mit demselben Erfolge dieser Behandlung unterworfen werden kann. — Das so gewonnene Salz ist blendend weiss, atlasglänzend und besteht aus dünnen weissen Prismen oder Schuppen.

Aus Weingeist umkrystallisirt erhält man es in längeren weissen Nadeln. Abgepresst und getrocknet erscheint es als feste zerreibliche Masse, ist geruchlos und lässt sich ohne Veränderung aufbewahren. Hat man es nicht umkrystallisirt oder gut mit Aether gewaschen, so wird es an der Luft allmählich bläulichgrau und giebt ein backendes Pulver. Die Farbenveränderung schreitet, wenn das Salz grössere Mengen von Mutterlauge enthält, sehr rasch fort, und die Masse wird endlich ganz braun.

Das Umkrystallisiren aus Alkohol ist, wenn dieser nicht der stärkste ist, mit einigem Substanzverlust verbunden. Die Mutterlauge färben sich dann und liefern wenig reines Produkt mehr. Das Salz löst sich in heissem Aether vollkommen. Nach dem Trocknen löst es sich in Wasser nicht ohne theilweise Zersetzung und Ausscheidung von Oeltröpfchen. Die wässrige Lösung reagirt alkalisch.



Die richtige Bestimmung der Wassermenge des Salzes ist sehr schwierig, weil die Temperatur, bei der die letzten Antheile desselben ausgetrieben werden, auch schon die ist, bei der es sich theilweise zersetzt.

Deshalb fallen die Bestimmungen leicht zu hoch aus.

Das Trocknen muss durchaus in einem Strome Wasserstoff vorgenommen werden. Das Salz befand sich in einer U-förmigen Röhre, die im Wasserbade auf 70—80° C. erwärmt wurde, wo man alsbald das Wasser dampfförmig entweichen sieht. Bald aber empfindet man auch den Geruch des sich zersetzenden Salzes und die Wasserdämpfe reissen kleine Oeltropfen mit, die durch ihren brennenden Geschmack, wenn man das Röhrende mit Papier auswischt, wahrgenommen werden können.

Die Formel  $C_{32}(H_{19}K)O_8 + 2 \text{ Aq.}$  verlangt 5,42 p. C. Wasser.

Gefunden wurden 6—7 p. C.

Das getrocknete Salz gab ferner bei mehreren Versuchen:

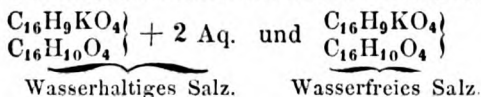
I. 0,3134 Grm. Substanz gaben 0,0870 Grm. schwefel-saures Kali.

II. 0,3090 Grm. Substanz gaben 0,0865 Grm. schwefel-saures Kali.

III. 0,3780 Grm. Substanz gaben 0,1070 Grm. schwefel-saures Kali.

	Berechnet.		Gefunden.		
$C_{32}H_{19}O_7$	267		I.	II.	III.
KO	47,2	14,96	15,03	15,14	15,31
	314,2				

In Uebereinstimmung mit den folgenden Verbindungen kann man die Formel dieses Kalisalzes schreiben:



## 2. Neutrales Kalisalz.

Diese Verbindung wird erhalten, wenn man in dem oben beschriebenen Apparate festes Aetzkali in Kreosot

aufföst, die Lösung in Aether fließen lässt, und ganz wie vorhin durch Pressen und Umkrystallisiren reinigt.

Man nimmt auf 2 Th. Kreosot 1 Th. Kalihydrat, und erwärmt allmählich bis auf  $130^{\circ}$  C. Die Wände des Kolbens beschlagen sich mit Wasser, das Kali löst sich auf, und man hat endlich zwei Schichten; von der untern geringeren, die eine Lösung von Aetzkali und den allfallsigen Nebenbestandtheilen des letzteren in Wasser darstellt, kann vorsichtig in den Aether abgegossen werden. Erhitzt man höher, so geräth die Flüssigkeit in ein schwaches Sieden, welches aber bald so stürmisch werden kann, dass die Masse leicht übersteigt, wobei eine Menge Wasserdampf entbunden wird, und von dem Kali noch viel in Lösung geht. Wenn man durch ein geräumiges Gefäss vor dem Uebersteigen geschützt ist, so kann man diese Reaction bei behutsamster Regulirung des Feuers herbeiführen. Die Ausbeute an Salz wird dadurch vergrössert. Die ätherische Lösung erstarrt meistens schon beim Umschütteln zu einem Krystallbrei und wird später ganz fest. Ohne Aether erkalten gelassen geseht auch diese Kalilösung bald zu einer seifenartigen Masse. Die Ausbeute ist grösser als bei der vorigen Verbindung.

Dieses zweite Kalisalz bildet sich übrigens auch wenn man bei der Einwirkung von Kalium auf Kreosot die Temperatur steigert und bei  $130$ — $140^{\circ}$  so lange Kalium einträgt, als sich noch eine Einwirkung zeigt. Dieser Umstand, dass sich bei längerer Kaliumeinwirkung leicht etwas von dieser zweiten Verbindung bilden kann, muss berücksichtigt werden, wenn man die erstere darstellt, und es rechtfertigen, dass die analytischen Bestimmungen dieser Salze nicht ganz so genau sind, als man sonst wohl verlangen kann.

Auch entsteht dieses Salz, wenn man Kreosot in etwa dem halben Volum Aether löst und die Lösung in einem gut verschliessbaren Gefässe, mit einer sehr concentrirten Lösung von Aetzkali in Alkohol versetzt. In kurzer Zeit ist das Ganze zu einem Brei von feinen Nadeln geworden.

Die Ausbeute ist aber geringer und die Darstellung auf die Weise nicht empfehlenswerth, wenn auch das Produkt dabei schnell rein erhalten werden kann.

Im Aeussern haben diese Salze die grösste Aehnlichkeit, und auch ihre Löslichkeitsverhältnisse in Aether und Alkohol sind sich sehr gleich. Während aber das erstere (saure) im getrockneten Zustande von Wasser theilweise ersetzt wird, löst sich dieses (neutrale) völlig als solches. Die Lösung ist auch bei dem reinsten Salze etwas gefärbt.

Die Lösung in absolutem Weingeist krystallisirt schnell nach dem Erkalten. Auch eine sehr concentrirte wässrige Lösung ist krystallisationsfähig. Es schießt das Salz in reichen verfilzten Nadeln an.

Die wässrige Lösung zeigt gegen Reagentien folgendes Verhalten:

Chlorbaryum, Chlorkalium und schwefelsaure Magnesia geben in sehr concentrirten Lösungen weisse flockige Niederschläge, die in Wasser löslich sind und in verdünnter Lösung daher gar nicht erscheinen. Aehnlich verhält sich essigsäures Zinkoxyd. Schwefelsaures Kupferoxyd bewirkt in sehr verdünnter Lösung eine Trübung, beim Erhitzen scheiden sich grüne Flocken ab. In concentrirter Lösung entsteht vorübergehend eine rothbraune Färbung, dann ein apfelgrüner Niederschlag.

Eisenchlorid trübt in verdünnter Lösung gelblichbraun, in concentrirter entsteht eine rothbraune, bald violett werdende Ausscheidung. Quecksilberchlorid giebt eine gelbrothe Fällung. Bei Ueberschuss des Reagens verbleicht sie und löst sich bis auf einen geringen Rückstand. Bleizuckerlösung giebt einen voluminösen weissen Niederschlag. Salpetersaures Silberoxyd wird fast momentan reducirt.

Die Analyse des unter der Luftpumpe getrockneten Salzes hat ergeben:

I. 0,2226 Grm. Substanz gaben 0,3750 Grm. Kohlensäure und 0,1301 Grm. Wasser.

II. 0,2260 Grm. Substanz gaben 0,3755 Grm. Kohlensäure und 0,1250 Grm. Wasser.



III. 0,2336 Grm. Substanz gaben 0,3925 Grm. Kohlen-  
säure und 0,1295 Grm. Wasser.

IV. 0,3190 Grm. Substanz gaben 0,1290 Grm. schwefel-  
saures Kali.

V. 0,2380 Grm. Substanz gaben 0,0998 Grm. schwefel-  
saures Kali.

VI. 0,2352 Grm. Substanz gaben 0,0956 Grm. schwefel-  
saures Kali.

VII. 0,3285 Grm. Substanz gaben 0,1350 Grm. schwefel-  
saures Kali.

VIII. 0,2565 Grm. Substanz gaben 0,1144 Grm. schwefel-  
saures Kali.

IX. 0,3170 Grm. Substanz gaben 0,1290 Grm. schwefel-  
saures Kali.

X. 0,3203 Grm. Substanz gaben 0,1303 Grm. schwefel-  
saures Kali.

	I.	II.	III.			
	C 45,94	45,31	45,82			
	H 6,49	6,14	6,16			
	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.
KO	21,87	22,26	22,10	22,22	21,60	22,00
						22,01

Diesen Zahlen entspricht die Formel:

	Berechnet.	Mittel der Versuche.
C <sub>16</sub>	96	45,28
H <sub>13</sub>	13	6,13
O <sub>7</sub>	56	26,42
KO	47,2	22,17
	212,2	100,00
		100,00

Beim Trocknen bei 80—90° im Wasserstoffstrome ver-  
loren:

I. 0,6664 Grm. Substanz 0,1120 Wasser = 16,67 p. C.

II. 0,7050 „ „ 0,1356 „ = 17,20 „

Auch bei diesem Salze müssen diese Bestimmungen  
sehr vorsichtig ausgeführt werden. Wenn das Wasser  
ausgetrieben ist, färbt sich das Salz meistens etwas bläu-  
lich und es dunsten Spuren von Oel ab. Erwärmt man  
das Salz im Wasserbade in einer Röhre und leitet Luft  
darüber, so wird es bald durch die ganze Masse blau und  
entwickelt den Geruch des Oeles, das es enthält.

	Berechnet.		Gefunden.
$C_{16}H_9O_2KO$	176,2		
4HO	36	16,97	16,98
	212,2		

Das getrocknete Salz hat ergeben:

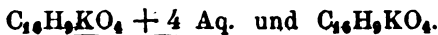
I. 0,2230 Grm. Substanz gaben 0,4445 Grm. Kohlen-  
säure und 0,111 Grm. Wasser.

II. 0,2060 Grm. Substanz gaben 0,1010 Grm. schwefel-  
saures Kali.

III. 0,3950 Grm. Substanz gaben 0,1930 Grm. schwefel-  
saures Kali.

	Berechnet.		I.	II.	III.
$C_{16}$	96	54,54	54,36		
$H_9$	9	5,11	5,53		
$O_2$	24	13,67			
KO	47,2	26,68		26,51	26,42
	176,2	100,00			

Sonach hat man die Formeln:



Wasserhaltiges Salz.

Wasserfreies Salz.

### 3. Natronverbindung.

Das Kreosot verhält sich gegen Natrium und Natron-  
hydrat fast genau so wie gegen Kalium und Kali, nur ist  
die Einwirkung des Natriums beinahe noch etwas lebhafter  
und von einigem Schäumen begleitet.

Es scheint, dass auch hier die Einwirkung je nach  
der Temperatur, bei der sie stattfindet, zwei Phasen hat.  
Erwärmt man blos bis auf 100° C., so kommt endlich ein  
Punkt, wo neue Natriumstücke das Oel nur wenig mehr  
zersetzen und ziemlich lange in der Flüssigkeit verweilen  
können, ohne nur zu schmelzen. In diesem Zeitpunkte  
erkalten gelassen, wird die Masse fest, vom Aussehen der  
mit Kalium erzeugten. Mit steigender Temperatur aber  
zeigt sich eine neue Einwirkung auf das Oel und man  
kann bei 150—160° demselben noch so viel Natrium im-  
prägniren, dass es ganz dickflüssig und wenig Grade  
darunter schon fest wird; beim völligen Auskühlen wird  
die Masse ganz hart. Das Resultat ist dasselbe, wenn  
man mit Natronhydrat arbeitet. Allein diese Verbindungen

haben für die Reindarstellung den Uebelstand, dass sie in allen Lösungsmitteln fast gleich zerfliesslich sind.

Es ist in der That nicht gelungen, weder bei Anwendung von absolutem Alkohol, Aether oder Steinöl, sie in der Weise krystallisirt zu erhalten, wie die Kaliverbindung, ein Unterschied der Löslichkeitsverhältnisse, der auffallend genug ist.

Versetzt man eine concentrirte ätherische Lösung des Natronsalzes mit einer hinreichenden Menge einer concentrirten alkoholischen Lösung von Aëtzkali, so erstarrt sehr schnell das Ganze zu einer Krystallmasse der Kaliverbindung, und zwar wurde unter diesen Verhältnissen immer das zweite der angeführten Kalisalze erhalten.

#### 4. Barytverbindung.

Krystalle von Aëtzbaryt lösen sich in erwärmtem Kreosot auf, und die Lösung zeigt gegen den Einfluss des Sauerstoffs eine eben so grosse Empfindlichkeit, wie die mit Alkalien erzeugten.

Zur Darstellung der Verbindung wurden 3 Th. Kreosot mit 2 Th. abgetrockneter Barytkrystalle in dem anfangs beschriebenen Apparate behandelt. Es scheidet sich Wasser ab und beschlägt die Wände des Kolbens. Die Löslichkeit der Verbindung ist *unter diesen Verhältnissen* grösser als die der Kaliverbindung. Es wurde weniger Aether als dort angewandt. Die Lösung trübte sich und es schien, dass Wasser die Ursache davon sei. Desshalb wurden einige Stücke geschmolzenes Chlorcalcium hineingebracht und damit stehen gelassen. Sie hatte sich bald geklärt und auf Chlorcalcium hatten sich Krystallrinden des Salzes zu bilden angefangen. Sie konnte nun klar abgegossen werden und setzte, langsamer und spärlicher zwar als bei Anwendung von Kali, schöne, ganz weisse atlasglänzende Schüppchen an den Wänden der Flasche ab, die immer sehr kalt gehalten worden war. Die Krystalle wurden schnell abgepresst, mit kaltem Aether gewaschen, wieder gepresst und unter der Luftpumpe getrocknet. Sie erschienen blendend weiss, waren trocken sehr haltbar und ganz geruchlos.

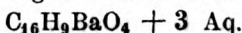
I. 0,5700 Grm. Substanz gaben 0,8640 Grm. Kohlen-  
säure und 0,222 Grm. Wasser.

II. 0,3055 Grm. Substanz gaben 0,1512 Grm. schwefel-  
sauren Baryt.

III. 0,2987 Grm. Substanz gaben 0,1480 Grm. schwefel-  
sauren Baryt.

IV. 1,1290 Grm. verloren im Wasserstoffstrome bei  
100° durch 8 Stunden getrocknet 0,130 Wasser.

Diese Bestimmungen führen zu der Formel:



	Berechnet.		Gefunden.	
C <sub>16</sub>	96	41,27	41,34	
H <sub>9</sub>	9	3,87	4,32	
O <sub>3</sub>	24	10,35		
BaO	76,6	32,93	32,51	32,55
3HO	27	11,58	11,51	
	232,6	100,00		

Das getrocknete Salz gab:

I. 0,234 Grm. Substanz gaben 0,130 Grm. schwefel-  
sauren Baryt.

II. 0,228 Grm. Substanz gaben 0,1276 Grm. schwefel-  
sauren Baryt.

	Berechnet.		I.	II.
C <sub>16</sub> H <sub>9</sub> O <sub>3</sub>	129			
BaO	76,6	37,25	36,50	36,77
	205,6			

### 5. Bleiverbindung.

Eine Lösung des neutralen Kalisalzes giebt mit Blei-  
zuckerlösung einen voluminösen weissen Niederschlag, der  
etwas in Wasser löslich ist. Er zersetzt sich beim längeren  
Auswaschen und es ist sehr schwer ihn von constanter  
Zusammensetzung zu erhalten.

Unter der Luftpumpe getrocknet stellt er nach dem  
Zerreiben ein weisses Pulver dar, welches schon unter  
100° zu einer durchsichtigen gummiartigen Masse schmilzt  
und rissig erstarrt. Dabei nimmt man übrigens etwas den  
Geruch des Oeles wahr. Es verlor dabei 2,5 p. C. Das  
unter der Luftpumpe getrocknete Präparat gab in Pro-  
centen:

C 32,70; H 3,20; PbO 53,00.

Bei einer andern Bereitung und ein wenig längerem Auswaschen wurden 52,40 p. C. Bleioxyd erhalten.

Diese Procente nähern sich der Formel  $2(C_{16}H_5PbO_4) + PbO + 2 Aq.$ , welche verlangt:

C	31,4
H	3,2
O	7,8
PbO	54,7
HO	2,9
	<hr/>
	100,0

### 6. Aethylverbindung.

Das neutrale Kalisalz zersetzt sich mit Jodäthyl beim Sieden in zugeschmolzenen Röhren leicht. Man erhält nach der Trennung vom Jodkalium, dem Abdestilliren des überschüssigen Jodäthyls, Rectificiren, Schütteln des Rectificates mit Silber, zur Entfernung der letzten Spuren Jod und nochmaligem Destilliren, ein Oel von schwach aromatischem Geruch, lichtbrechend, mit einem schwachen gelblichen Stich.

0,2468 Grm. Substanz gaben 0,653 Grm. Kohlensäure und 0,1905 Grm. Wasser.

Nach der Formel  $C_{16}(H_9C_4H_5)O_4$  verhält sich Rechnung und Versuch wie folgt:

	Rechnung.		Versuch.
C <sub>20</sub>	120	72,28	72,12
H <sub>14</sub>	14	8,43	8,57
O <sub>4</sub>	32	19,29	19,31
	<hr/>	<hr/>	<hr/>
	166	100,00	100,00

### 7. Benzoylverbindung.

Aequivalente Mengen von getrocknetem neutralem Kalisalz und Benzoylchlorür wurden auf einander einwirken gelassen, indem man in kleinen Antheilen das Salz in das Chlorür eintrug. Die etwas gefärbte Flüssigkeit wurde bald breiig; sie wurde mit verdünnter Sodalösung gewaschen und dann destillirt.

Nachdem die letzten Spuren von Wasser entwichen waren, ging in Streifen ein schweres Oel über, in welchem sich bald Nadeln ausschieden. Sie schienen Benzoësäure zu sein und von einer theilweisen Zersetzung der Verbin-

ung herzurühren. Der Geruch ist aromatisch, benzoëhnlich.

Diese und die vorige Verbindung geben in wenig Aether gelöst und mit concentrirter alkoholischer Kalilösung versetzt, wieder Ausscheidungen des neutralen Kalisalzes.

### 8. Das aus den Salzen abgeschiedene Oel.

Es wurde in grösserer Menge aus dem neutralen Kalisalz mit verdünnter Schwefelsäure oder Oxalsäure abgeschieden, mit Wasser wiederholt gewaschen und rectificirt. Davor wurde es so getrocknet, dass es, während ein Strom von Wasserstoff darüber strich, so lange auf 150—160° in einer Retorte erhalten wurde, als sich noch ein Wasseranflug zeigte, dann in eine andere, trockene, warme Retorte übergefüllt und abgezogen.

Das Trocknen mit Chlorcalcium geht darum nicht wohl an, weil das Oel ziemlich viel von diesem Salze auflöst, eine Eigenschaft, die auch das rohe Kreosot zeigt. Man erhielt dann nach dem Umdestilliren, wobei die ersten möglicher Weise noch Spuren von Wasser enthaltenden Portionen ganz entfernt wurden, ein farbloses, wasserklares Oel, welches nochmals mit eingesenktem Thermometer überdestillirt wurde.

Die ersten Erscheinungen des Siedens zeigten sich bei 212° C., dann stieg das Thermometer rasch auf 219°, wobei ein völliges Kochen statthatte, und die Hauptmenge, während das Thermometer stationär blieb, überdestillirte. Was nach 219° überging, wurde getrennt aufgefangen, es war der weit kleinere Theil, nahm später einen Stich ins Gelbliche an, und in der Retorte blieb ein geringer bräunlicher Rückstand.

Die Temperatur hatte sich zuletzt um 4—5 Grade erhöht.

Das reine Oel vom Siedpunkte 219° ist völlig farblos, stark lichtbrechend, von der Consistenz des Kreosots, einem besonders in der Verdünnung sehr angenehmen, fast vanilleartigen, an Peru-Balsam erinnernden Geruch, der mit dem

des Kreosots nicht entfernt etwas gemein hat, und brechend aromatischem Geschmack.

Es verändert sich beim langen Aufbewahren sehr wenig und nimmt nur, wenn das Gefäß öfters geöffnet wird, einen Stich ins Gelbe an.

Das specifische Gewicht wurde bei 13° C. = 1,0894 gefunden.

Wiederholtes Erhitzen und Umdestilliren in lufthaltigen Gefässen lässt es nicht ganz unzersetzt, wenigstens bleibt in der Regel ein geringer brauner Rückstand in der Retorte, und beim Rectificiren eines bei ganz constantem Siedpunkte übergegangenen Oeles steigt doch gegen das Ende das Thermometer um mehrere Grade.

Es ist nicht löslicher in Wasser als Kreosot, mischbar mit Alkohol, Aether, Eisessig und alkalischen Laugen. In einer Kältemischung wurde es nur dickflüssig, nicht fest. Die Silbersolution reducirt es beim Erwärmen spiegelnd. Mit zweifach schwefelsauren Alkalien geschüttelt wird es gelb, ohne sich damit zu verbinden.

Schüttelt man es aber mit starkem wässrigen Ammoniak, so erstarrt es schnell zu einem voluminösen, in kaltem Wasser schwer löslichen Krystallbrei. Eben so macht es Ammoniakgas in der kürzesten Zeit krystallinisch erstarren. Diese Verbindung ist jedoch sehr unbeständig: presst man sie von der ammoniakalischen Flüssigkeit ab, so entlässt sie an der Luft sowohl wie im leeren Raume das Ammoniak und verflüssigt sich nach und nach wieder völlig.

Mit Phenylamin ist das Oel mischbar ohne zu krystallisiren.

Die wässrige Lösung coagulirt eine filtrirte Eiweißlösung, wenn gleich nicht so schnell wie Kreosotwasser.

Mit wässriger Eisenchloridlösung geschüttelt, nimmt das Oel eine rothbraune Farbe an. Löst man es aber in Alkohol und fügt eine alkoholische Eisenchloridlösung hinzu, so erzeugt sich eine prachtvoll grüne Färbung, eine Reaction, die so intensiv und empfindlich ist, dass sie der salicyligen Säure mit Eisenchlorid an die Seite gesetzt werden kann. Kreosot verhält sich eben so.

Löst man festes Aetzkali durch Erwärmen in dem Oele auf, so erstarrt die Masse beim Erkalten schön strahlig-krystallinisch, während bei Anwendung von Kreosot sie keine krystallinische Structur zeigt. An der Luft bräunt sie sich. Will man die vorstehend beschriebenen Verbindungen so, wie aus Kreosot bereiten, so ist zu berücksichtigen, dass dort ihre Löslichkeitsverhältnisse durch den zweiten Bestandtheil des Kreosots wesentlich modificirt sind. Lässt man z. B. die warme im Wasserstoffstrom bereitete Kalilösung in Aether fließen, so wird die Masse schnell klumpig, fest, etwa wie wenn man geschmolzenes Wachs in Wasser giesst. Der Aether löst in diesem Falle viel zu wenig, und eine langsame Krystallisation kann nur durch Auflösen in siedendem Alkohol erzielt werden. Allein die Verbindung (das neutrale Kalisalz z. B.) entsteht aus dem reinen Oel sehr schön und mühelos durch Vermischen einer concentrirten ätherischen Lösung desselben mit einer ausreichenden Menge starker alkoholischer Kalilösung. Die geringe Färbung, die die Masse an der Luft annimmt, kann ihr durch Waschen mit kaltem Aether ganz entzogen werden. Erhitzt man das reine Oel mit Barytwasser oder Barytkrystallen, so verwandelt es sich in eine völlig weisse feste Verbindung, die sich in viel siedendem Alkohol und Wasser löst und sich an der Luft nicht färbt. Eine weingeistige Lösung des Oeles mit Barytwasser versetzt, giebt eine krystallinische Ausscheidung \*).

Salpetersäure wirkt äusserst heftig auf das Oel; krystallisirte Substitutionsprodukte zu erhalten gelang nicht. Die Oxydation geht leicht bis zur Bildung von Oxalsäure.

Kocht man in einer Proberöhre einige Tropfen des Oeles mit verdünnter Schwefelsäure ein, so nimmt die Flüssigkeit eine kirsch- oder violettrothe Farbe an.

Die Analysen des Oeles von verschiedener Bereitung (im Sauerstoffstrome ausgeführt) ergaben:

\*) Es scheint das saure Barytsalz zu sein. 0,306 Substanz gaben 0,0985 schwefelsauren Baryt = 21,15 p. C. Baryt.

Die Formel  $\begin{matrix} C_{16}H_8BaO_4 \\ C_{16}H_{10}O_4 \end{matrix} + 2 \text{ Aq.}$  verlangt 21,18 p. C. Baryt.



I. 0,2740 Grm. Substanz gaben 0,6970 Grm. Kohlen-  
säure und 0,1784 Grm. Wasser.

II. 0,2950 Grm. Substanz gaben 0,7534 Grm. Kohlen-  
säure und 0,2008 Grm. Wasser.

III. 0,2810 Grm. Substanz gaben 0,7183 Grm. Kohlen-  
säure und 0,1890 Grm. Wasser.

IV. 0,2605 Grm. Substanz gaben 0,6680 Grm. Kohlen-  
säure und 0,1773 Grm. Wasser.

V. 0,2832 Grm. Substanz gaben 0,7251 Grm. Kohlen-  
säure und 0,1945 Grm. Wasser.

VI. 0,2210 Grm. Substanz gaben 0,5672 Grm. Kohlen-  
säure und 0,1516 Grm. Wasser.

VII. 0,2672 Grm. Substanz gaben 0,6816 Grm. Kohlen-  
säure.

Diese Zahlen bestätigen die in den Salzen angenom-  
mene Formel  $C_{16}H_{10}O_4$ ; man hat in 100 Theilen:

	Berechnet.	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
$C_{16}$	96	69,56	69,37	69,64	69,71	69,93	69,83	69,99
$H_{10}$	10	7,24	7,23	7,54	7,47	7,56	7,63	7,61
$O_4$	32	23,20						
	138	100,00						

Bestimmung der Dampfdichte nach Dumas.

Temperatur der Luft 13° C.

Barometer 26" 9'''.

Temperatur des Bades beim Zuschmelzen 263° C.

Gewichtszunahme des Ballons 1,1152 Grm.

Capacität des Ballons 554 C. C.

Rückständige Luft nach dem Eindringen des Queck-  
silbers 1 C. C.

$C_{16}H_{10}O_4$   
(Condensation auf 4 Volumina.)

Berechnet.	Gefunden.
4,79	4,98

Es ist schon erwähnt, dass öfteres Erhitzen und  
Destilliren das Oel etwas verändert. Selbst im Wasser-  
stoffstrom hinterlassen dann die reinsten wassergleichen  
Substanzen eine Spur eines bräunlichen Rückstandes, und  
der Siedepunkt steigt zuletzt. Diese Partien für sich auf-  
gefangen, zeigen dann oft einen erhöhten Kohlen- und  
Wasserstoffgehalt, sind häufig gelblich gefärbt und geben

Zahlen, die sich der Formel  $C_{18}H_{12}O_4$  etwas nähern, so dass man glauben möchte, es mit einer homologen Substanz zu thun zu haben, wenn dem nicht die Siedepunktdifferenzen und der Umstand widerspräche, dass diese Oele in Kalisalz übergeführt, keine dieser Formel entsprechenden Verbindungen liefern. Die Menge dieses später übergehenden Oels ist gering. Sammelt man mehr und rectificirt es nochmals, so kommt es bei  $217^\circ$  ins Sieden, und bei  $219^\circ$  destillirt wieder die Hälfte ab, die der Formel  $C_{16}H_{10}O_4$  entspricht (Analyse III), so dass man überzeugt sein kann, dass diese Kohlenstoff- und Wasserstofferhöhung der letzten Partien nur Folge einer beginnenden Zersetzung sei.

Man fand in diesem Oel bei verschiedener Bereitung:

C	70,34	70,60	70,65	71,12	71,30
H	7,94	7,54	7,77	7,88	8,21

$C_{18}H_{12}O_4$  verlangt: C 71,05 und H 7,89.

### 9. Ammoniakverbindung.

Es wurde schon bemerkt, dass wenn man das Oel mit Ammoniakflüssigkeit zusammenschüttelt, das Ganze zu einer Krystallmasse wird. Mit Ammoniakgas verhält es sich eben so, und wenn auch die Verbindung an der Luft schnell zersetzt, so kann doch wenigstens die Menge des aufgenommenen Ammoniaks annähernd bestimmt werden.

Die in einer U-förmigen Röhre befindliche abgewogene Menge Oel wurde, während ein Strom von trockenem Ammoniak darüber strich, kalt gehalten und nach dem völligen Festwerden sogleich gewogen.

Man erhält eine schöne blättrige Krystallmasse.

I. 2,512 Grm. Oel absorbirten 0,157 Grm. Ammoniak.

II. 2,415 " " " 0,168 " "

Auf  $NH_4$  berechnet beträgt diess I. = 6,70; II. = 96 p. C.

Die Formel:  $\left. \begin{array}{l} C_{16}(H_9NH_4)O_4 \\ C_{16} \quad H_{10}O_4 \end{array} \right\}$ , welche dem sauren Kalisalz entsprechen würde, verlangt 6,14 p. C.  $NH_4$ .

Es scheint jedoch bei diesem Versuche leicht ein Ueberschuss an Gas aufgenommen zu werden, denn wenn man die Verbindung durch gelindes Erwärmen schmilzt so entwickelt sich rasch etwas Ammoniak, nichts desto weniger erstarrt sie, in ein verschliessbares Gefäss übergefüllt, wieder vollkommen, so dass das Aussehen allein auf das Gesättigtsein mit Ammoniak nicht schliessen lässt. Alkohol und Aether lösen die Verbindung sehr leicht; sie konnte aber daraus nicht umkrystallisirt werden.

Versetzt man die ätherische Lösung mit einer concentrirten Lösung von Aetzkali in Weingeist, so entsteht eine Krystallbildung, die bald die ganze Flüssigkeit erstarren macht.

Je nach der Menge der hinzugefügten Kalilösung entsteht hierbei entweder das eine oder das andere der beschriebenen Kalisalze. Das Ammoniak entweicht und trägt man nur so viel Kalilösung ein, dass die Flüssigkeit noch klar bleibt, so bilden sich nach einiger Zeit vom Boden aus sehr schöne Krystallbüschel, die dann ein schnelles Fortschreiten der Krystallisation bedingen.

Durch Zusatz von viel Kalilösung kann man aber sofort eine breiige Ausscheidung von Krystallen der zweiten Verbindung erhalten.

Eine krystallisirte Natronverbindung ist auch auf diesem Wege, wo die Kalisalze so leicht entstehen, nicht zu erzielen gewesen.

Die bisher beschriebenen Verbindungen gleichen in ihrer Constitution völlig denen der salicyligen Säure mit Basen. Eine alkoholische Lösung dieses Oeles mit wässrigem Ammoniak versetzt gab aber keinen dem Azosalicylhydrür entsprechenden festen Körper.

### 10. Bromverbindung.

Brom substituirt den Wasserstoff in dem Oele und giebt damit eine krystallisirte Verbindung. Die Reaction zwischen beiden Körpern ist sehr heftig und es entwickelt sich eine grosse Menge Bromwasserstoff. Man setzt tropfenweise so lange zu, bis die Farbe ein Vorwalten des Broms anzeigt. Es wird eine reichliche Menge Brom ge-

unden. Am besten operirt man in kleinen Mengen, verteilt das Oel auf flache Schalen oder Uhrgläser, und erwärmt zuletzt, um die Reste des freien Broms und Bromwasserstoffes zu verjagen.

In kurzer Zeit bilden sich in der dicklichen Masse Krystallansätze, oder sie erstarrt von den Rändern aus.

Man lässt sie ganz fest werden und krystallisirt sie um. Sie ist unlöslich in Wasser, aber so löslich in Alkohol und Aether, dass sie daraus ohne grossen Verlust nicht wieder erhalten werden kann. Ein besseres Lösungsmittel für sie ist starke erwärmte Essigsäure. Daraus schiesst sie beim Stehen in einem offenen Kolben in feinen, asbestartigen, vollkommen weissen Nadeln an.

Sie wurden gut abgepresst und im luftleeren Raume getrocknet. Das rohe Kreosot lieferte dieses Substitutionsprodukt gleichfalls; es erstarrt das Kreosot aber nach dem Bromiren nicht fest, wie das reine Oel, sondern giebt einen schmierigen, krystallinischen Brei, aus dem sich durch Abpressen nicht wohl die feinen Krystalle trennen lassen. Löst man aber das Ganze in wenig Essigsäure auf, so scheiden sich über Nacht eine ziemliche Menge der Krystalle aus, die man dann durch Leinwand von den Mutteraugen trennen und wiederholt umkrystallisiren kann bis sie farblos erscheinen. Die Krystalle sind weich, backen gedrückt zusammen, schmelzen leicht und erstarren krystallinisch.

I. 0,3116 Grm. Substanz gaben 0,3270 Grm. Kohlen- säure und 0,068 Grm. Wasser.

II. 0,4000 Grm. Substanz gaben 0,4080 Grm. Kohlen- säure und 0,089 Grm. Wasser.

III. 0,2850 Grm. Substanz gaben 0,3978 Grm. Brom- silber.

IV. 0,2992 Grm. Substanz gaben 0,4165 Grm. Brom- silber.

Diesen gefundenen Mengen entspricht sehr gut die Formel:



das ist die Formel des Oels zweimal genommen und darin 5 Aequivalente Wasserstoff durch Brom vertreten.

	Berechnet.		Aus reinem Oel. (I. u. III.)	Aus Kreosot. (II. u. IV.)
C <sub>32</sub>	192	28,61	28,62	27,82
H <sub>15</sub>	15	2,22	2,42	2,47
Br <sub>5</sub>	400	59,61	59,37	59,24
O <sub>8</sub>	64	9,56		
	671	100,00		

### 11. Chlorverbindung.

Bringt man in einen mit Chlor gefüllten Kolben etwas von dem reinen Oel, so erwärmt es sich, das Chlor verschwindet, und an seine Stelle tritt Salzsäure. Anfangs nimmt dabei das Oel eine bläulich violette Farbe an; bringt man wieder Chlor hinzu, so wird es gelbbraun und dickflüssig. Da wo das Oel in dünnen Schichten am Kolben haftet, zeigen sich bald Krystalle; die übrige Masse erstarrt nach etwa 24 Stunden.

Aus Essigsäure umkrystallisirt, gleicht sie im Aeussern der Bromverbindung.

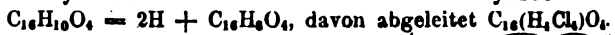
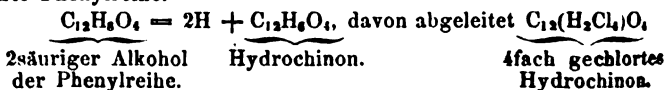
Vielleicht sind die kleinen farblosen Nadeln, die man bei der Darstellung des Hexachlorxylons in kleiner Menge erhält, auch diese Verbindung\*).

Der Chlorgehalt der Substanz entspricht der Formel C<sub>16</sub>(H<sub>7</sub>Cl<sub>2</sub>)O<sub>4</sub>.

0,2754 Grm. Substanz gaben 0,501 Grm. Chlorsilber = 44,97 p. C. Chlor.

Die Formel verlangt 44,10 p. C.

\*) v. Gorup-Besanez, dies. Journ. Bd. LX, p. 79. Die gechlorten Xylone von v. Gorup verhalten sich, wenn man die von Gerhardt (Lehrbuch Bd. III, S. 29) dafür vorgeschlagene Formeln annimmt, zu der Verbindung C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>, wie die gechlorten Hydrochinone zu dem noch nicht dargestellten zweisäurigen Alkohol der Phenylreihe.



Formel des Hexachlorxylons.

## II.

Mehrere der Eigenschaften des im vorigen Abschnitte beschriebenen Oeles und seine Zusammensetzung fordern zunächst zu einem Vergleiche auf mit dem als Guajacylhydrür (Guajakol, guajacylige Säure) beschriebenen Produkte der trockenen Destillation des Guajakharzes.

In der That ist das im Kreosot enthaltene, mit Basen verbindbare Oel kein neuer ganz unbekannter Körper; es ist identisch mit dieser guajacyligen Säure, die erhaltenen Verbindungen sind nichts anderes, als guajacylignsaure Salze, das Holztheer-Kreosot muss als eine ähnliche Verbindung angesprochen werden. (Was diesen Ausspruch etwas modificiren könnte, ist weiter unten angeführt.)

Dieser Abschnitt enthält einige Versuche mit den Destillationsprodukten des Guajakharzes, die, um hierfür den Beweis zu liefern, nöthig schienen\*).

Den Beschreibungen über die Erscheinungen bei der Destillation des Guajakharzes ist nichts hinzuzufügen. Bei der ersten Rectification des Rohproduktes ging anfangs mit viel Wasser das flüchtige spec. leichte, sogenannte Guajacen (Guajol) fort, später folgte ein Oel von der Consistenz und dem Lichtbrechungsvermögen des Kreosots, weiterhin wurde das Destillat immer dickflüssiger, die letzten Partien erstarrten endlich krystallinisch; sie enthalten das sogenannte Pyroguajacin. In dieser Periode bildete sich wieder etwas Wasser.

Das Guajacen wurde besonders aufgefangen, und der Rest in 3 Partien abgenommen. Diese, anfangs nur gelblich gefärbt, wurden bald röthlich, und in einigen Tagen fast undurchsichtig dunkelroth.

Die erste Partie ist noch sehr guajacenhaltig, die zweite, der Menge nach grösste, besteht vornehmlich aus Guajakol, die letzte dickflüssige scheint Pyroguajacin gelöst zu enthalten.

---

\*) Die Literatur, auf die wir zum Vergleiche zu verweisen haben, ist: Pelletier und Deville, d. Journ. XXXIII, 316. Ann. d. Chem. LII, 402. — Sobrero, Ann. d. Chem. XLVIII, 19. — Völckel, dies. Journ. LXII, 99. — Ebermayer, dies. Journ. LXII, 291.

Zu den nächsten Versuchen wurde die zweite benutzt. Dieses rohe Guajakol ist schwierig zu reinigen. Sobrero destillirt wiederholt um, und nimmt das Produkt von 210° für das reinste.

Pelletier und Deville reinigen das Rohprodukt so, wie man das Kreosot reinigt, und auch Völckel unterwirft es dieser Behandlung, die wesentlich in einer Einwirkung von Kalilauge in der Siedhitze besteht, worauf mehrmals rectificirt wird.

Diese wurde auch probeweise mit einigen Unzen rohen Guajakols wiederholt, allein das Produkt hatte nicht ganz die Eigenschaften, wie dasjenige, welches wir nach dem beim Kreosot befolgten Princip dargestellt haben.

Wir bereiteten wieder zuerst das Kalisalz, und schieden aus der möglichst gereinigten Verbindung das Oel ab.

Aber die bei dem Kreosot angewandte Methode, die dort verhältnissmässig leicht ein sehr schönes Präparat erzielen lässt, liefert beim Guajakol viel schwieriger ein solches. Die rohe Kalisalzmasse, die man in einer Wasserstoffatmosphäre zunächst allerdings unschwer erhält, wird an der Luft so überaus schnell grün und blau, dass damit sehr schlecht zu operiren ist.

Nach vielfachen vergeblichen Bemühungen, sie in der früher beschriebenen Weise zu reinigen, musste diese Methode hier aufgegeben werden.

Ein anderer Weg dagegen führte besser zum Ziele.

Er besteht darin, dass man sich zuerst die Ammoniakverbindung verschafft und diese durch Kali zersetzt.

Das durch mehrmalige Destillation und nach dem Verfahren von Völckel, vorläufig gereinigte Oel wurde zuerst durch Schütteln mit starker Ammoniakflüssigkeit in die feste Ammoniakverbindung verwandelt.

Sehr schnell erhält man hierbei eine voluminöse, nur sehr wenig gefärbte Krystallmasse; diese wurde schnell zwischen Leinwand und Papier scharf abgepresst; sie erscheint fast weiss.

Unmittelbar darauf wurde sie in wenig warmen Aether gelöst und die wieder erkaltete Lösung mit einer concentrirten alkoholischen Kalilösung in einem weithalsigen.

und dicht verschliessbaren Gefässe versetzt. In wenig Augenblicken erstarrte das Ganze unter starker Ammoniakentwicklung zu einer festen weissen Krystallmasse, die nun wieder schnell abgepresst, mit Aether gewaschen und unter der Luftpumpe getrocknet wurde.

Man findet manchmal, dass das durch die Operation des Destillirens nur oberflächlich gereinigte Guajakol beim blossen Schütteln mit Ammoniakflüssigkeit nicht immer gleich erstarrt. Manchmal stellt sich die Krystallisation erst bei längerem Stehen ein, aber sie wird jedesmal schnell erhalten, wenn man das Oel mit Ammoniakgas behandelt. Nach kurzem Durchleiten fängt die Bildung der festen Verbindung an, die rasch zu Ende schreitet. Mit solcher Ammoniakverbindung ist dann ziemlich leicht zu operiren.

Das rohe Guajakol färbt sich an der Luft mit überschüssigen Alkalien sehr rasch grün und braun, mit alkalischen Erden blau.

Reducirende Agentien, wie Schwefelwasserstoff, schwellige Säure, zerstören diese Farbe sogleich oder hindern ihr Auftreten, wenn sie gleich im Anfange zugesetzt waren.

Dasselbe thut auch Ammoniak unter diesen Umständen, und desshalb bleibt bei solchem Verfahren, wo man eine ganz von Ammoniak umgebene Masse schafft, die Kaliverbindung ganz farblos. Sehr schön wird sie, wenn man mit wässrigem Ammoniak bereitete Verbindung verwandte, wo die verunreinigenden Bestandtheile mit dem Ueberschuss der Ammoniakflüssigkeit ausgewaschen werden.

Es nimmt dann das Kalisalz beim Herausnehmen aus dem Glase nur eine geringe röthliche Färbung an. Diese geht beim nachherigen Auswaschen mit Aether in Lösung und durch Umkrystallisiren aus Alkohol wird ein blendend weisses Salz erhalten. Es ist schon bei der Beschreibung der Ammoniakverbindung aus dem Kreosotöl erwähnt, dass je nach der Menge des Kalis, das man zur Zersetzung anwandte, das eine oder das andere der beiden Kalisalze erhalten wird. Auch bei dieser Darstellung fand sich das bestätigt.



Bei Zusatz von nur so viel Kalilösung, dass die Flüssigkeit noch klar blieb, krystallisirte das saure Salz.

I. 0,4285 Grm. Substanz gaben 0,1168 Grm. schwefelsaures Kali.

II. 0,3386 Grm. Substanz gaben 0,0923 Grm. schwefelsaures Kali.

	Berechnet.	I.	II.
$C_{22}H_{19}O_7KO + 2 \text{ Aq. KO} =$	14,15	14,74	14,75

Mit einer zur völligen Zersetzung ausreichenden Kalimenge vermischt, erstarrte das Ganze sofort zu einem Krystallbrei des neutralen Salzes.

I. 0,297 Grm. Substanz gaben 0,1250 Grm. schwefelsaures Kali.

II. 0,313 Grm. Substanz gaben 0,1320 Grm. schwefelsaures Kali.

III. 0,800 Grm. Substanz gaben 0,3326 Grm. schwefelsaures Kali.

	Berechnet.	I.	II.	III.
$C_{16}H_9O_3KO + 4 \text{ Aq. KO} =$	22,17	22,76	22,80	22,48

Ein anderes gutes Reinigungsverfahren für das Gajakol besteht darin, dass man das Rohprodukt mit mässig starker Ammoniakflüssigkeit öfters durchschüttelt, die stark gefärbte Lauge abzieht, das Oel wäscht und dann etwa 4 Mal rectificirt. So vorbereitet wird dasselbe auch bei langem Aufbewahren nur noch schwach röthlich; man löst es hierauf in etwa dem gleichen Volumen Aether, und vermischt es mit einem sehr kleinen Ueberschuss der concentrirten alkoholischen Kalilösung. Die Verbindung (das neutrale Salz), die sich sogleich ausscheidet, anfänglich farblos, wird an der Luft zwar etwas missfarbig, lässt sich aber durch Waschen mit Aether wieder vollkommen weiss herstellen, und endliches Umkrystallisiren aus Alkohol liefert sie von derselben äusseren Reinheit wie die vorigen Salze.

Die Mutterlaugen von allen diesen Operationen enthalten noch viel Oel. Man sammelt, zersetzt und verarbeitet sie in derselben Weise wieder, wie schon beim Kreosot erwähnt ist.

Das nach einer dieser Methoden gewonnene Kalisalz wurde in Wasser gelöst, mit Oxalsäure oder verdünnter Schwefelsäure zersetzt, das abgeschiedene Oel gewaschen, getrocknet und rectificirt.

Es war ganz farblos, vom reinsten angenehmsten Geruch (alle frühern Beobachter bezeichnen den Geruch ihrer gereinigten Präparate als, wenn auch nicht ganz unangenehm, doch an Kreosot erinnernd; er hat aber bestimmt nichts davon) und zeigte äusserlich so vollständig die gleichen Eigenschaften und das Verhalten, wie das aus Kreosot gewonnene, dass man einen Zweifel über die Identität beider Produkte nicht haben zu können schien.

Allein nichts desto weniger waltet ein Unterschied ob, der hervorgehoben werden muss. Er besteht darin, dass, während das Produkt aus Kreosot bei einer nicht viel geringeren Temperatur als  $219^{\circ}$  ins volle constante Kochen kommt und bei dieser die Hauptmenge des Oeles überdestillirt, das Produkt aus Guajak oft schon bei  $203^{\circ}$  ins Sieden geräth und in einiger Menge abdëstillirt. Dann wird das Thermometer bei  $210-212^{\circ}$  einigermaassen stationär und steigt allmählich auf  $220-230^{\circ}$ .

Dasselbe beobachtete auch Völckel.

„Erst über  $200^{\circ}$  tritt das eigentliche Kochen ein.“ —

„Es geht nun bei fortwährendem Steigen des Thermometers das Guajakol über und zwar ungefähr ein Drittel bei  $203-210^{\circ}$ , die Hälfte von  $210-220^{\circ}$ , der Rest von  $220-230^{\circ}$ .“ (Dies. Journ. Bd. LXII, p. 99.)

Fängt man diese Portionen getrennt auf, so findet man einen erheblichen Unterschied in der Dichte und Zusammensetzung. Die vom niedern Siedpunkte haben eine grössere Dichte und sind kohlen- und wasserstoffreicher als die vom höhern Siedpunkte, die ein geringeres spec. Gewicht zeigen.

Partie von	210 (bei $13^{\circ}$ C.)	spec. Gew.	1,1171
„	„ 216—218 „	„	„ 1,1162
„	„ 218 „	„	„ 1,1115
„	„ 220 „	„	„ 1,0894
„	„ 220—225 „	„	„ 1,0900

Völckel fand bei seinem Guajakol:

Partie von 202—210 spec. Gew. 1,119

„ „ 210—220 „ „ 1,116

„ „ 220—220 „ „ 1,091

Im Folgenden sind nun die Analysen der, bei verschiedenen Temperaturen abgenommenen Partien zusammengestellt und die gefundenen Zahlen verglichen mit denen früherer Beobachter.

a) Partie von 205—210°.

I. 0,3689 Grm. Substanz gaben 0,9195 Grm. Kohlensäure und 0,2296 Grm. Wasser.

II. 0,3716 Grm. Substanz gaben 0,9257 Grm. Kohlensäure und 0,2331 Grm. Wasser.

		Formel d. Guajacylhydrürs von Pelletier u. Deville.	
	I.	II.	
C	67,97	67,93	C <sub>14</sub> 67,74
H	6,91	6,96	H <sub>8</sub> 6,45
O	25,12	25,11	O <sub>4</sub> 25,81
	100,00	100,00	100,00

b) Partie von 216—218°.

I. 0,3682 Grm. Substanz gaben 0,9247 Grm. Kohlensäure und 0,2225 Grm. Wasser.

II. 0,2765 Grm. Substanz gaben 0,6970 Grm. Kohlensäure und 0,1784 Grm. Wasser.

	I.	II.	Sobrero Mittel v. 4 Anal. 210.	Völckel 205—210.	Völckel 210—220.	Formel v. Sobrero berechnet.
C	68,49	68,73	68,81	68,84	68,88	C <sub>15</sub> 68,70
H	6,71	7,16	6,81	6,66	6,97	H <sub>9</sub> 6,87
O	24,83	24,18	24,38	24,50	24,15	O <sub>4</sub> 24,43
	100,00	109,00	100,00	100,00	100,00	109,00

c) Partie von 219—220°.

I. 0,2931 Grm. Substanz gaben 0,750 Grm. Kohlensäure und 0,2008 Grm. Wasser.

II. 0,3774 Grm. Substanz gaben 0,966 Grm. Kohlensäure und 0,2530 Grm. Wasser.

	I.	II.	Völckel 220—230.		Berechnet
C	69,86	69,80	69,06	69,17	C <sub>14</sub> 69,56
H	7,61	7,44	7,60	7,59	H <sub>10</sub> 7,24
O	22,52	22,76	23,34	23,24	O <sub>4</sub> 23,20
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Mit dem Guajakol haben ferner Sobrero (Ann. Bd. XLVIII, S. 25) und Deville (l. c.) Bestimmungen der Dampfdichte ausgeführt.

Sobrero.	Deville.	Berechnet. $C_{18}H_{10}O_4$ .
4,900	4,49	4,79

Der gelblich gefärbte Rest endlich, der zuletzt (230) abdestillirte, gab Zahlen, wie sie sich bei den letzten Partien des Kreosotproduktes auch herausgestellt hatten. Man erhielt C 70,65, H 7,77.

Jeder der früheren Bearbeiter dieses Gegenstandes hat für sein Produkt eine andere Formel aufgestellt, und so wurden nach einander die Formeln:

$C_{14}H_8O_4$  Deville und Pelletier,

$C_{15}H_8O_4$  Völckel,

$C_{15}H_9O_4$  Sobrero

in Vorschlag gebracht.

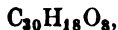
Es ist mehr als wahrscheinlich, dass von diesen Formeln nur eine der Zusammensetzung einer reinen Verbindung entspricht, und das ist die von Deville und Pelletier.

Sobrero's und Völckel's Formeln müssten, um zulässig zu sein, (und liesse sich das anders mit den Bestimmungen der Dampfdichte vereinen) wohl verdoppelt werden.

Die von Pelletier und Deville auch zwei Mal genommen, gäbe



Sobrero's



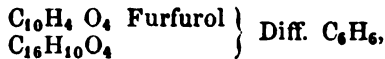
die früher für das Produkt aus Kreosot gefundene  $C_{32}H_{20}O_8$ .

Man sieht, das ist das Fortschreiten einer homologen Reihe.

Und wenn man die Analysen der Produkte, die bei verschiedenen Temperaturen abdestillirt sind, vergleicht, so muss man sich sagen, dass man es hier wahrscheinlich mit Gemischen von zwei unter einander homologen Substanzen zu thun hatte. Die Bildung solcher aus homologen Verbindungen bestehenden Rohprodukte bei trockenen Destillationen ist aber bekanntlich ein sehr häufiger Fall.

Nehmen wir an, er trete bei der trockenen Destillation des Guajaks auch ein, und es bilde sich nur z. B. eine

kleine Menge Furfurol (und man weiss, dass dieses als Produkt trockener Destillationen entstehen kann<sup>\*)</sup>), ein Körper, der nach der gegebenen Formel  $C_{16}H_{10}O_4$  mit dem Guajakol homolog wäre:



so wird eine kleine Menge hinreichen, Siedepunkt, Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt herabzudrücken, das spec. Gew. dagegen zu erhöhen (das spec. Gew. des Furfurols ist 1,168). Das Furfurol verändert sich sehr rasch an der Luft, wird röthlich, endlich braun und undurchsichtig, eine Erscheinung, die in ihrer Weise die Produkte der Guajakdestillation in hohem Maasse zeigen.

Es wird aber fast unmöglich hintanzuhalten sein, dass gewisse Mengen eines solchen homologen Körpers, der höchst wahrscheinlich ganz entsprechende Verbindungsverhältnisse zeigen wird, nicht auch in Salze, wie die hier benutzten des Kalis und Ammoniaks, mit übergehen, und so wird einzig eine Trennung durch die Verschiedenheit der Siedepunkte übrig bleiben.

Dass diese möglich ist ergibt sich aus dem Mitgetheilten.

Die Kaliverbindungen, so sehr sie in allen anderen Stücken denen aus Kreosot dargestellten gleichen, zeigen doch einen bis zu 0,6 p. C. grösseren Gehalt an Base, wie diess auch nach solcher Annahme der Fall sein müsste.

So geben ferner die Produkte von niedrigem Siedepunkt oder das nach Völckel gereinigte, mit Brom erhaltenen Erscheinungen der Bildung und den Eigenschaften nach, ohne Analyse geradezu von den früher beschriebenen ununterscheidbares Substitutionsprodukt, welches aber in seiner Zusammensetzung im Sinne dieser Annahme von jenen abweicht.

I. 0,300 Grm. Substanz gaben 0,270 Grm. Kohlensäure und 0,0557 Grm. Wasser.

II. 0,303 Grm. Substanz gaben 0,446 Grm. Bromsilber

III. 0,329 Grm. Substanz gaben 0,487 Grm. Bromsilber.

<sup>\*)</sup> Man erhält es bei der trocknen Destillation des Holzes neben Kreosot, und dieses ist eine Guajakolverbindung.

	I.	II.	III.	$C_{22}(H_{15}Br_3)O_4$ .
C	24,54			28,61
H	2,06			2,22
Br	—	62,63	62,98	59,61

Man kann in diesem Betrachte sagen, dass es leichter ist, aus Kreosot die reinen Verbindungen des Oeles  $C_{16}H_{10}O_4$  und dieses selbst darzustellen, als aus den Destillationsprodukten des Guajaks, welches ohne Frage ein viel complicirteres Gemisch ist als das Kreosot.

Wie dem auch sein mag, es ist fürs Erste bewiesen, dass die aus dem Kreosot und den rohen Guajakdestillaten darstellbaren Verbindungen mit Basen bei der Zersetzung eigenthümliche Oele liefern, von welchen die Partien, die von 219—220 abdestilliren, identisch sind und der Formel  $C_{16}H_{10}O_4$  entsprechen. Ist diese Formel die richtige, so kann der Körper als homolog mit dem Furfurol betrachtet werden, während er mit dem Alkohol der Anissäure isomerisch ist. Die Differenz der Siedpunkte, 219° als den unserer Verbindung angenommen, würde einem solchen Verhältnisse entsprechen. Für das Furfurol  $C_{10}H_4O_4$  ist der Siedpunkt von mehreren Beobachtern bestimmt. Fownes und 161°, Cahours 162°, Stenhouse 168°.

Legt man die Bestimmung von Cahours als die mittlere zu Grunde, so müsste nach Kopp's wichtigem Gesetze, welchem nach sich der Siedepunkt mit dem Eintritte von  $C_2H_2$  um 19° erhöht, der Siedepunkt von  $C_{16}H_{10}O_4 = 152 + 3 \cdot 19 = 219$  betragen.

Auch die übrigen Eigenschaften der Substanz machen es nicht gerade wahrscheinlich, dass diese Homologie eine mehr als äusserliche sei.

Ein Analogon des für das Furfurol charakteristischen Furfurins konnte jedoch nicht erhalten werden. Das Furfuramid lässt sich, wenn auch nicht seiner Constitution, doch seiner leichten Entstehungsweise nach einigermaassen mit der Ammoniakverbindung des Guajakols parallelisiren.

Im Uebrigen sind die Verbindungen des Furfurols und seine Abkömmlinge noch nicht untersucht. Die des Guajakols mit Basen sind so constituirt wie die der salicyligen Säure.

In so weit ist der Name Guajacylhydrür, den zuerst Deville gebrauchte, nicht unpassend.

Fassen wir zum andern noch kurz die Resultate im Allgemeinen zusammen, zu denen man bei der Untersuchung der Destillationsprodukte des Guajakharzes gelangt, so sind sie folgende:

Das Rohprodukt enthält neben dem flüchtigen Guajacen und dem krystallinischen Pyroguajacin wahrscheinlich zwei homologe Oele, davon das eine die Formel  $C_{16}H_{10}O_4$  besitzt, das andere, durch  $C_{14}H_8O_4$  sich ausdrücken lässt, das ist die Formel Deville's.

Was Völckel und Sobrero untersucht haben, kann nicht wohl etwas anderes sein, als ein Gemenge dieser beiden Körper; nur die von Völckel analysirte Partie, bei  $220^\circ$  abgenommen, ist ein ziemlich reines Produkt gewesen. Die Menge, in der diese beiden homologen Körper gebildet werden, mag unabhängig sein von der Beschaffenheit des Harzes sowohl als auch der Temperatur, bei der man destillirt.

Das hier untersuchte Oel wurde durch Destillation aus einem eisernen Cylinder erhalten, wobei zuletzt die Temperatur eine sehr hohe war. Man fand bei wiederholten Operationen die Mengen der Oele von höherem und niedrigerem Siedpunkte etwas wechselnd, durchschnittlich scheinen sie sich übrigens in ziemlich gleichen Quantitäten zu bilden. Beim blossen wiederholten Rectificiren des durch einmalige Destillation etwas gereinigten Rohproduktes, von dem man schon früher alles spec. leichtere Oel (Guajacen) abgenommen hatte, geht noch bis zum Siedepunkt  $200^\circ$  beinahe, ein Oel über, welches von diesem Guajacen enthält.

Dieses Oel, im Aeussern den spätern Partien ganz ähnlich und bei grosser Uebung einen geringen Neben-geruch (von Guajacen herrührend) verrathend, kann deshalb bei der Analyse wieder höhere Procentgehalte an Kohlenstoff und Wasserstoff liefern, als die folgenden Artheile. Von dieser Verunreinigung mit Guajacen kann das Oel nur durch Ueberführen in eine feste Verbindung

mit Kali oder Ammoniak und Abscheiden aus dieser ganz befreien \*).

Die folgenden Partien entsprechen sehr gut der Formel Deville's, färben sich ganz schwach an der Luft, verbinden sich mit Alkalien und Ammoniak, haben einen fast etwas mildern Geruch, in allen übrigen Eigenschaften aber mit der Verbindung  $C_{16}H_{10}O_4$  so viel Aehnliches, wie nur etwa Aethyl- und Methyl-, Phenyl- und Kressyl-Alkohol.

Es wurde von diesem Oel auch das neutrale Kalisalz dargestellt:

I. 0,3064 Grm. Substanz gaben 0,132 Grm. schwefelsaures Kali.

II. 0,361 Grm. Substanz gaben 0,152 Grm. schwefelsaures Kali.

III. 0,742 Grm. Substanz gaben beim Trocknen 0,136 Grm. Wasser ab.

IV. 0,809 Grm. Substanz gaben beim Trocknen 0,1496 Grm. Wasser ab.

	Berechnet.	I. u. III.	II. u. IV.
$C_{14}H_7O_2$	115	—	—
KO	47,2	23,81	23,37
4HO	36	18,16	18,49
	198,2		

0,356 Grm. getrocknetes Salz gaben 0,189 Grm. schwefelsaures Kali.

	Berechnet.	Gefunden.
$C_{14}H_7O_2$	—	—
KO	29,09	28,73

Hierauf folgt ein Destillat, der Menge nach das grösste, was die Zahlen Sobrero's und Völckel's liefert, und worauf sich  $C_{15}H_9O_4$  berechnen lässt. Natürlich ist die Abstufung der äussern Eigenschaften und des Verhaltens so gering, dass sie nicht ohne Analyse wahrgenommen werden kann. Schon die Formel dieses Oeles deutet auf ein Gemenge. Es ist:

$$C_{15}H_9O_4 = \frac{C_{16}H_{10}O_4 + C_{14}H_8O_4}{2}$$

\*) So fand man z. B. in einem Oele, abgenommen zwischen 180 und 200, dickflüssig wie die späteren Partien und mit Ammoniak erstarrend, C 70,76, H 7,48, was sich der Zusammensetzung eines Gemisches von  $2(C_{16}H_{10}O_4) + (C_{14}H_8O_4)$ , Guajacen) nähert.



Endlich wird der Siedpunkt bei 219° wieder sehr constant und dann erhält man vornehmlich den Körper  $C_{16}H_{10}O_4$ , der durch Abscheiden aus der Kaliverbindung am reinsten dargestellt werden kann.

In diesem Zustande besitzt er keinen fremden Neben-geruch, wird an der Luft nicht röthlich, sondern höchstens erhält er einen gelblichen Stich und liefert mit Leichtigkeit alle die schon beschriebenen Verbindungen, die sich auch aus Kreosot erhalten lassen.

Man könnte, um Verwechslungen zu vermeiden, dieses Oel Kreosot nennen und das andere als Guajakol unterscheiden.

Beide sind endlich homolog mit dem Furfurol.

Es bleibt uns nach den vorstehenden Erörterungen noch die Frage zu berühren übrig, wie das Kreosot seiner Zusammensetzung nach aufzufassen sei.

Die am häufigsten ausgesprochene Meinung ist, dass das Holztheer-Kreosot Phenylalkohol enthalte.

Dem Einwande, dass wir in dem aus Kreosot abgetschiedenen Produkt eine, möglicherweise phenylhaltige Substanz untersucht haben könnten, glauben wir vor allem dadurch begegnen zu können, dass das reine Oel aus dem Guajakharz, welches sich mit dem aus Kreosot gewonnen identisch erwies, auf eine Weise dargestellt worden war, welche die Einmischung von Phenylalkohol ganz ausschliesst, indem dieser sich in Ammoniak löst ohne zu krystallisiren, und also hätte abgetrennt werden müssen.

Die Analysen des Kreosots zu verschiedenen Zeiten und von verschiedenen Chemikern ausgeführt, scheinen zunächst zu beweisen, dass dessen Zusammensetzung sehr wechseln könne. Man hat gefunden:

	Ettling.		v. Gorup- B. *)	Deville.			Völckel.		
C	75,72	74,53	75,21	72,30	71,92	72,54	72,48	72,53	72,35
H	7,80	7,83	7,92	7,60	8,16	7,60	7,04	7,10	7,10
O	16,84	17,60	16,87	20,10	19,92	19,86	20,48	20,37	20,40
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

\*) Mittel aus 8 Analysen.

Unser Material, ohne andere Behandlung als die des Rectificirens im Wasserstoffstrome, aufgefangen zwischen 205 und 210, gab:

0,2235 Grm. Substanz gaben 0,6110 Grm. Kohlensäure und 0,163 Grm. Wasser, in 100 Theilen:

C	74,57
H	8,09
O	17,34
	<hr/>
	100,00

Diese Zahlen kommen denen von Ettling und Gorup am nächsten und die Analysen dieser Chemiker sind nicht mit Präparaten angestellt, die nach dem Verfahren von Völckel (einer langwierigen Behandlung mit Kalilauge in der Siedhitze) gereinigt worden waren.

Alle Beobachter stimmen wenigstens in der Beschreibung der physikalischen Eigenschaften, der Art des Destillirens, des Siedpunktes, gewisser Löslichkeitsverhältnisse und einiger mehr oder minder charakteristischen Reactionen soweit überein, dass, wenn auch das Kreosot je nach Art der Reinigung in den Fabriken etwas abweichende Zahlen bei der Analyse geben kann, es doch im Wesentlichen eine ziemlich constant zusammengesetzte Verbindung zu sein scheint.

Die Erfahrungen, dass die Analysen allein hier nicht immer durchaus maassgebend sind, sind bei anderen Körpern ähnlicher Art überdiess zahlreich genug, um auf diesen Punkt nicht mehr Gewicht legen zu lassen, als er verdient\*).

Diese Beweise erscheinen allein nicht zureichend, wenn man dem Kreosot eine bestimmte chemische Individualität absprechen wollte, wäre das Gegentheil nicht

\*) Man vergleiche z. B. nur, mit wie abweichenden Resultaten der Phenylalkohol von ausgezeichneten Chemikern schon analysirt wurde:

	Berechnet.	Gerhardt.	Laurent.	Gerhardt.	List und Limpricht.	Stenhouse.
C <sub>10</sub>	76,59	74,50	77,13	75,77	74,00	76,45
H <sub>8</sub>	6,38	6,90	6,64	6,67	6,80	7,77
O <sub>2</sub>	17,03	—	—	—	—	—
	<hr/>					
	100,00					

überdies aus den Arbeiten v. Gorup's und Völckel's genügend ersichtlich.

Das Buchentheer-Kreosot ist bestimmt nicht unreiner Phenylalkohol, wie Gmelin (Handbuch) und Städeler (Ann. LXXVII, 25) glaubten; es ist auch nicht entfernt zu verwechseln mit dem Steinkohlentheer-Kreosot, das nach Williamson und Fairlie vornehmlich aus dem Kressylalkohol  $C_{14}H_8O_2$  besteht, sondern es ist eine Verbindung des Körpers  $C_{16}H_{10}O_4$ , die wahrscheinlich den Salzen desselben mit unorganischen Basen entspricht.

Mehr als dieser allgemeine Schluss lässt sich aber zunächst nicht aussprechen, denn es war nicht möglich die Verbindung des zweiten Radicals, welches im Kreosot wahrscheinlich vorhanden ist, ganz rein zu isoliren.

Durch Kalihydrat lässt sich der Körper  $C_{16}H_{10}O_4$  nicht so vollständig abscheiden, dass man den andern Bestandtheil des Kreosots unvermischt übrig behielte. Das verhindert in diesem Falle die grosse Löslichkeit dieses Salzes in den, diesen zweiten Bestandtheil enthaltenden Mutterlaugen.

Man kann von diesen den Aether abdestilliren, sie mit Schwefelsäure zersetzen, und erhält nach dem Rectificiren ein Oel, im Geruch dem Kreosot nach sehr ähnlich, welches bei wiederholter Behandlung mit Kali neue Mengen Salz liefert, und so noch bei der dritten Operation. Diese aus den Mutterlaugen durch öftere Behandlung solcher Art gewonnenen Oele nehmen oft an der Luft eine grüne Farbe an, die bei wiederholter Rectification wieder verschwindet, und der Geruch ändert sich endlich ziemlich wesentlich. Der Siedpunkt wird niedriger und das Oel dünnflüssiger.

Allein es war eine vergebliche Mühe, ein Produkt von gleichen Eigenschaften zu erhalten, oder ein solches, in dem durch alkoholische Eisenchloridlösung nicht noch Guajakol nachzuweisen gewesen wäre.

Wenn man das Kreosot mit Kalium behandelt, wie das im Eingange dieser Abhandlung beschrieben wurde, so dunstet in dem Gasstrome eine kleine Menge eines

farblosen Oeles ab, welches von Kreosot in einigen Eigenschaften sich merklich unterscheidet.

Man kann bei der Verarbeitung grösserer Mengen Kreosot leicht mehrere Grammen desselben sammeln. Es ist farblos, dünnflüssiger als Kreosot, und hat einen dem Phenylalkohol ziemlich verwandten Geruch. An der Luft wird es allmählich röthlich, mit Chlorcalcium getrocknet, davon abgegossen und für sich rectificirt, zeigt es bei 160° ein schwaches Sieden, das Thermometer erhebt sich rasch, und wird bei 193° stationär. Zwischen 193° und 195° destillirte der grösste Theil über. Er zeigte die Zusammensetzung:

C	75,34	75,46
H	8,78	8,83
O	15,88	15,71
	100,00	100,00

die nahe genug der Formel  $C_{12}H_8O_2$  entsprechen würde.

Allein es mangeln alle Garantien der Reinheit dieses Oeles und die kleinen zu Gebote stehenden Mengen erlaubten keine weiteren Versuche. Mit Kalihydrat gab es übrigens keine feste Verbindung mehr wie Kreosot; alkoholische Eisenchloridlösung färbte es noch sehr intensiv grün.

Wir übergehen alle anderen angestellten Versuche, die vorliegende Frage zu lösen, da sie kein Resultat gegeben haben.

Die Destillation des Kreosots mit Kalk, die ein aromatisches Produkt, leichter als Wasser, von sehr unbeständigem Siedpunkte und wechselnder Zusammensetzung zur Folge hat (Völckel, dies. Journ. LXI, 512 und v. Group, dies. Journ. LX, 79), wird in diesem Betrachte auch wenig Aufschluss geben können.

Dieses Oel (es hat Aehnlichkeit mit dem Kapnomor Reichenbach's, das Völckel später auch untersucht hat, und nach ihm  $C_{20}H_{11}O_2$  ist) wird ein Gemenge sein von den Zersetzungsprodukten des Körpers  $C_{16}H_{10}O_4$  und denen des zweiten Bestandtheiles mit dem Kalk. — Wir könnten, wenn es einen Werth hätte, die Analysen dieser Flüssigkeit noch um eine vermehren, die

ziemlich dieselben Zahlen gab, wie sie v. Gorup erhalten hatte.

Der Verlauf der Erscheinungen hingegen entsprach der Beschreibung Völckel's.

So wenig sich daher vorläufig die Zusammensetzung des Kreosots in einer bewiesenen Formel wiedergeben lässt, so geht doch aus den mitgetheilten Versuchen so viel hervor, dass man durch langes Kochen mit Kalilauge das Kreosot wohl zersetzen, aber nicht reinigen kann, wie Völckel empfiehlt, und wovon sich v. Gorup mit dem grössten Verlust an Material überzeugen musste.

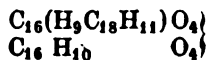
Nachdem v. Gorup ein Pfund Kreosot dadurch auf 3—4 Unzen reducirt hatte, giebt er auch an, dass das Produkt im Geruch an den des Guajakols erinnerte\*). Alle Analysen, die mit so behandeltem Kreosot ausgeführt sind, können daher schlechterdings nicht der Ausdruck seiner Zusammensetzung sein.

Da nun aber schon bei der ersten Bereitung des Kreosots in den Fabriken eine Reinigung mit Kali ausgeführt wird, so können die Produkte des Handels möglicherweise etwas abweichende Gehalte der Bestandtheile zeigen. Wohl aber mögen die mit höherem Kohlen- und Wasserstoffgehalt, noch am ehesten als eine bis zu einem gewissen Grade reine Verbindung betrachtet werden können.

Hebt man die betreffenden Analysen aus, so hat man:

	v. Gorup-B.**)			Ettling.	$C_{50}H_{30}O_8$
C	75,72	75,54	75,82	75,72	76,10
H	7,34	7,85	7,98	7,80	7,60
O	16,34	16,61	16,30	16,48	16,30

Die diesen Procenten ziemlich entsprechende Formel  $C_{50}H_{30}O_8$  könnte man so deuten, dass das Kreosot dem im Eingange beschriebenen sauren Kalisalze entspreche, wo das Kalium durch das Radical  $C_{18}H_{11}$  ersetzt ist, so dass man seine Formel schreiben könnte:

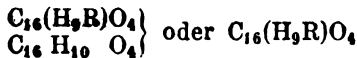


\*) Dies. Journ. LXVII, 137.

\*\*) Dies. Journ. LX, 79.

Das Radical  $C_{18}H_{11}$  wäre ein dem Phenyl homologes, davon schon einige Verbindungen bekannt sind.

Diese ganz ungefähre Vermuthung aber, für deren Richtigkeit wir nicht eintreten möchten, bei Seite gelassen, lässt sich mit mehr Sicherheit von einer allgemeinen Formel des Kreosots aussagen, dass sie wohl nur



sein wird, worin R ein sauerstofffreies Radical bedeutet.

### III.

#### *Guajacen (Guajol).*

Die nachstehenden Beobachtungen über diesen Körper sind von Herrn Dr. Hugo v. Gilm gesammelt.

Das rohe Destillat des Guajakharzes liefert beim Umdestilliren zuerst neben viel Wasser ein auf diesem schwimmendes gelbes Oel.

Sobald die Tropfen im Wasser unterzusinken begannen, wurde es abgenommen, vom Wasser getrennt und für sich abgezogen.

Diese Destillation wurde so lange fortgesetzt, als der Siedpunkt 120 nicht überstieg. Was nach dieser Temperatur übergeht, enthält viel Guajakol. Das Produkt ist gelb gefärbt.

Völckel hat sich zuletzt mit der Untersuchung desselben beschäftigt.

Er destillirte es wieder um, wobei es seine gelbe Farbe behielt, und unterwarf es der Analyse. Weiterhin aber bemerkte er:

„Da das Guajol durch Schütteln mit Kalilösung momentan entfärbt wird, so folgt daraus, dass die gelbe Farbe demselben nicht eigenthümlich ist, sondern einem Umänderungsprodukt angehört. Man sollte nun auf den ersten Blick glauben, das Guajol müsste durch Destillation mit nur wenig und stark verdünnter Kalilauge farblos erhalten werden können; allein dem ist nicht so, das Guajol geht wieder gelb gefärbt über.“ (Dies. Journ. LXII, 99.)

Es giebt ein sehr einfaches Mittel, das Guajacen rein

und vollkommen farblos zu erhalten. Man destillirt es über gebrannten Kalk.

Die letzten Spuren Guajakol, die sich durch fractionirte Destillation nicht leicht ganz trennen lassen, bleiben hier beim Kalk zurück.

Nach der ersten Behandlung hat das Oel meistens noch einen gelblichen Stich; man wiederholt sie, und erhält eine wasserklare, ganz farblose, sehr bewegliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit. Die Ausbeute beträgt  $\frac{1}{4}$  des rohen, gelben, angewandten Oeles. Es wurde getrocknet und nochmals rectificirt.

Der Geruch ist sehr stark, bittermandelölartig, sisslich, lange geathmet betäubt er, wie der von Aetherarten. Geschmack brennend aromatisch. Es siedet bei  $118^{\circ}$  C.

Das Lichtbrechungsvermögen ist sehr gross.

Kalilauge (1,25 spec. Gew.) bewirkt in der Kälte keine Veränderung. Die vielen intensiven Farbenerscheinungen die Völckel mit diesem Reagens beobachtete, müssen von einer Verunreinigung herrühren.

Beim Kochen färbt es sich gelb.

Ammoniak löst es nicht auf. Mit zweifach-schwefelsauren Alkalien geschüttelt, bleibt es flüssig. Das reine Guajacen lässt sich, ohne einen Rückstand zu hinterlassen, umdestilliren. Es darf, mit einer alkoholischen Eisenchloridlösung versetzt, sich nicht verändern. Noch Spuren von Guajakol können durch die grüne Färbung erkannt werden. Das nach Völckel's Art gereinigte Guajacen wird immer grün.

Vor Völckel hat Deville das Guajacen untersucht und dafür die Formel  $C_{10}H_8O_2$  gegeben, die durch eine Bestimmung der Dampfdichte controlirt war.

Die mit reinem Guajacen angestellten Analysen gaben in der That Zahlen, wie sie dieser Formel entsprechen.

I. 0,2994 Grm. Substanz gaben 0,7839 Grm. Kohlensäure und 0,2611 Grm. Wasser.

II. 0,3433 Grm. Substanz gaben 0,9016 Grm. Kohlensäure und 0,2997 Grm. Wasser.

III. 0,2399 Grm. Substanz gaben 0,6303 Grm. Kohlensäure und 0,2137 Grm. Wasser.

	Berechnet.		I.	II.	III.
C <sub>10</sub>	60	71,41	71,40	71,62	75,65
H <sub>8</sub>	8	9,52	9,69	9,69	9,89
O <sub>2</sub>	16	19,05	—	—	—
	84	100,00			

Völckel fand im Mittel seiner Analysen C<sub>69,9</sub> und H<sub>9,8</sub> und berechnet darauf C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>.

Chromsäure oxydirt das Oel unter Bildung von Essigsäure.

Mit Salpetersäure geht die Oxydation schnell bis zur Oxalsäurebildung.

Auf gepulvertes Aetzkali gebracht, erhitzt sich das Ganze, wird braun, entwickelt einen eigenthümlichen pfefferküßartigen Geruch und verharzt. Bei längerem Schmelzen entfärbt sich die Masse wieder.

Eine Mittheilung über das hierbei entstehende Oxydationsprodukt muss, weil das Material zu einer näheren Untersuchung nicht ausreichte, auf später verschoben werden; nur so viel kann angeführt werden, dass dasselbe nicht Angelikasäure ist. (Gerhardt spricht die Vermuthung aus, das Guajacen sei der Aldehyd der Angelikasäure).

Das Guajacen scheint in keiner genetischen Beziehung zum Guajakol zu stehen.

### *Pyroguajacin.*

Dieser Körper ist zuletzt von Ebermayer d. Journ. XII, 291 beobachtet und analysirt worden. — Völckel erwähnt desselben nicht, während ihn Pelletier und Deville auch beschrieben haben. Unter den hier untersuchten Destillationsprodukten des Guajaks fand er sich diesmal, und zwar trat er in der letzten Partie des Rectificats der rohen Guajaköle auf, welche gleich beim Ausguss aus der Retorte breiig erstarren.

Durch Leinwand lassen sich die Krystalle abpressen. Ihre Menge ist immer gering, aber die letzten dickflüssigen Oelfractionen scheinen davon aufgelöst zu enthalten.

Herr Dr. C. Nachbaur hat es übernommen, damit einige Versuche anzustellen, die vervollständigt werden



sollen, wenn grössere Mengen Materials zur Verfügung stehen werden.

Das Pyroguajacin krystallisirt leicht aus Alkohol in irisirenden Blättchen. Es schmilzt bei etwa  $183^{\circ}$  C. und erstarrt krystallinisch. Höher erhitzt sublimirt es leicht. In diesem Zustande ist es der Benzoëssäure ähnlich und vollkommen farblos. Das bloß aus Alkohol umkrystallisirte hat meistens eine röthliche Färbung. Es ist ganz unlöslich in Wasser, geruch- und geschmacklos. Die alkoholische Lösung wird von Eisenchlorid grün gefärbt.

Concentrirte Schwefelsäure löst es mit braungelber Farbe. Kocht man es mit etwas verdünnter Schwefelsäure in einer Proberöhre ein, so stellt sich zuletzt eine schön violette Farbe ein. — Die Analyse gab folgende Zahlen:

I. 0,2291 Grm. Substanz gaben 0,644 Grm. Kohlen-säure und 0,151 Grm. Wasser.

II. 0,2465 Grm. Substanz gaben 0,690 Grm. Kohlen-säure.

III. 0,2546 Grm. Substanz gaben 0,716 Grm. Kohlen-säure und 0,170 Grm. Wasser.

I. und II. sind mit, aus Alkohol wiederholt umkrystallisirter bei  $100^{\circ}$  getrockneter, III. mit sublimirter und dann geschmolzener Substanz ausgeführt.

	Nachbaur.			Deville.	Ebermayer.	
	I.	II.	III.			
C	76,66	76,32	76,69	76,93	78,46	78,47
H	7,32	—	7,41	7,46	6,90	7,04

Auf die ersten 4 Analysen passt am besten die empirische Formel  $C_{38}H_{22}O_6$ , welche verlangt:

C	76,51
H	7,31

W. Knop sprach bei Gelegenheit der Ebermayer'schen Mittheilung die Vermuthung aus, das Pyroguajacin für das Ebermayer die Formel  $C_{14}H_7O_2$  berechnet könnte bei Verdoppelung dieser Formel die Phenylverbindung von  $C_{16}H_9O_2$  sein =



Diese Ansicht gewänne an Wahrscheinlichkeit durch den Nachweis, dass mit dem Pyroguajacin zugleich die Verbindung  $C_{16}H_{10}O_4$  gebildet wird, in der sich auch leicht der Wasserstoff durch organische Radicale ersetzen lässt. Allein sie wird nicht unterstützt durch die Analysen und auch nicht durch Versuche, das Pyroguajacin in seine Bestandtheile zu spalten, oder aus den vermutheten künstlich zusammensetzen.

Chlorphenyl und das Kalisalz von  $C_{16}H_{10}O_4$  geben bei der Wechselwirkung keine krystallinische, sondern eine ölige, aromatisch riechende Verbindung, und die Behandlung des Pyroguajacins mit concentrirter Aetzkalilösung (wässriger sowohl als alkoholischer) hat nicht das Auftreten von Zersetzungsprodukten der vermeintlichen Art, sondern die Bildung einer Kaliverbindung zur Folge.

Die Versuche hierüber bedürfen noch der Vervollständigung; sie sollen ihrer Zeit des ausführlicheren mitgetheilt werden.

Es mögen nun zum Schluss die Resultate der vorliegenden Untersuchung noch einmal übersichtlich zusammengestellt sein.

1. Aus dem Buchentheer-Kreosot lässt sich ein Körper abscheiden, der der Formel  $C_{16}H_{10}O_4$  entspricht. Derselbe ist auch enthalten in dem Oele, welches man als Guajakol beschrieben hat.

2. Bei der trockenen Destillation des Guajakharzes entsteht ausserdem noch ein zweiter Körper, der mit diesem homolog ist. Beide scheinen ferner in eine Reihe zu gehören mit dem Furfurol.

$C_{10}H_6 O_4$  Furfurol,

$C_{12}H_8 O_4$  ?

$C_{14}H_8 P_4$  Guajakol,

$C_{16}H_{10}O_4$  Kreosotguajakol (Kreosot.)

3. Von den Verbindungen des Kreosots wurden dargestellt und untersucht:

- a)  $\left\{ \begin{array}{l} \text{C}_{16}(\text{H}_9\text{K})\text{O}_4 \\ \text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_4 \end{array} \right\} + 2 \text{ Aq. das saure Kalisalz.}$
- b)  $\text{C}_{16}(\text{H}_9\text{K})\text{O}_4 + 4 \text{ Aq. das neutrale Kalisalz.}$
- c)  $\text{C}_{16}(\text{H}_9\text{Ba})\text{O}_4 + 3 \text{ Aq. das Barytsalz.}$
- d)  $\left\{ \begin{array}{l} \text{C}_{16}(\text{H}_2\text{NH}_4)\text{O}_4 \\ \text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_4 \end{array} \right\} \text{ das Ammoniaksalz.}$
- e)  $\left\{ \begin{array}{l} \text{C}_{16}(\text{H}_9\text{Pb})\text{O}_4 \\ \text{C}_{16}(\text{H}_9\text{Pb})\text{O}_4 \end{array} \right\} + \text{PbO} + 2 \text{ Aq. das Bleisalz.}$
- f)  $\text{C}_{16}(\text{H}_9\text{C}_4\text{H}_5)\text{O}_4$  die Aethylverbindung.
- g)  $\text{C}_{16}(\text{H}_9\text{C}_{14}\text{H}_5\text{O}_2)\text{O}_4$  ? Benzoylverbindung.
- h)  $\text{C}_{16}(\text{H}_7\text{Cl}_2)\text{O}_4$  das Chlorsubstitutionsprodukt.
- i)  $\text{C}_{32}(\text{H}_{15}\text{Br}_5)\text{O}_8$  das Bromsubstitutionsprodukt.

4. Das Kreosot schliesst sich diesen Verbindungen an wahrscheinlich ist es  $\text{C}_{16}(\text{H}_9\text{R})\text{O}_4$  oder  $\text{C}_{32}(\text{H}_{19}\text{R})\text{O}_8$ , wo R ein sauerstoffreies Radical bedeutet.

5. Die gechlorten Xylone, die v. Gorup aus dem Kreosot dargestellt hat, können zu dem Oel  $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_2$  in der Beziehung stehen, wie die gechlorten Hydrochinone zu dem noch unbekanntem zweisäurigen Alkohol der Phenylreihe, unter der Voraussetzung, dass die von Gerhardt entwickelten Formeln für die Xylone die richtigen sind.

6. Die Formeln Sobrero's und Völckel's für Guajakol entsprechen keinen reinen Verbindungen; die von Deville und Pelletier lässt sich bestätigen.

7. Die untersuchten Verbindungen mit Basen sind so constituirt, wie die der salicyligen Säure.

8. Körper ganz ähnlicher Natur wie die abgehandelten sind jedenfalls noch die Nelkensäure, die zuletzt Brüning untersucht hat, dann wahrscheinlich das Krotonol von Schlippe, und das Cardol Städeler's.

9. Das Guajacen (Guajol) ist nach der empirischen Formel  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_2$  zusammengesetzt. Es ist nicht der Aldehyd der Angelikasäure.

10. Das Pyroguajacin ist keine Phenylverbindung. Es lässt sich vorläufig durch die Formel  $\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{O}_6$  ausdrücken.

## II. Ueber die Sulfophloretinsäure.

Von

Dr. C. Nachbaur.

Die sogenannten gepaarten Schwefelsäuren haben in der neuern Zeit wieder mehrfach das Interesse der Chemiker in Anspruch genommen, und ihre Anzahl ist durch eine Reihe ausgezeichnete Arbeiten um ein Beträchtliches vermehrt.

Eine besondere Bedeutung musste aber die Untersuchung zweibasischer Säuren in dieser Richtung haben, bei denen möglicherweise das Produkt der Einwirkung der Schwefelsäure dreibasisch sein konnte, ja eigentlich voraussichtlich sein sollte.

Mendius\*) hat indessen vor Kurzem durch die Untersuchung der Verhältnisse der Sulfosalicylsäure bewiesen, dass zweibasische Säuren hierin Ausnahmen unterworfen sein können (indem sie nur zweibasische Sulfosäuren geben), davon der Grund vorläufig noch nicht bestimmt anzugeben ist, und es wünschenswerth gemacht, mehr Beispiele für diese Eigenthümlichkeit zu sammeln.

Man hat jüngst in der Phloretinsäure eine der Salicylsäure homologe Säure kennen gelernt, die hierfür sehr geeignet zu sein schien. Ich habe eine mir von Prof. Hlasiwetz zu Gebote gestellte Partie derselben ganz in gleicher Weise behandelt, wie Mendius mit der Salicylsäure verfuhr, und dabei hauptsächlich die Darstellung neutraler Salze im Auge gehabt, die hier maassgebender sein mussten, als die sauren.

Die Versuche, so lückenhaft sie auch wegen der etwas beschränkten Menge des kostspieligen Materials ausfallen mussten, genügen vielleicht doch zu zeigen, dass auch in diesem Stücke die Phloretinsäure der Salicylsäure am

\*) Dies. Journ. LXXII, 223.

nächsten steht, denn es wiederholen sich in der Sulfophloretinsäure ganz die Verhältnisse der Sulfosalicylsäure.

Die zerriebene, wohlgetrocknete Säure wurde in einen geräumigen Kolben gebracht, und während derselbe kalt gehalten wurde, die Dämpfe der wasserfreien Schwefelsäure hineingeleitet. Es traten nun ganz die Erscheinungen ein, die Mendius von der Salicylsäure angiebt, die Säure verwandelte sich allmählich in eine geflossene Masse von teigig zäher Beschaffenheit und gelblicher Farbe. Als die ganze Masse gleichmässig verändert zu sein schien, wurde sie vorsichtig aus dem Kolben gebracht und mit kaltem Wasser behandelt. Der Rest unveränderter Phloretinsäure der zurückblieb, wurde abfiltrirt und die Lösung mit kohlensaurem Baryt gesättigt.

Das *Barytsalz* krystallisirt beim Einengen der Flüssigkeit in ziemlich gut ausgebildeten harten, wie es schien, rhomboëdrischen Krystallen, die unlöslich waren in Alkohol und Aether.

Das Salz entlässt sein Krystallwasser völlig erst bei 160° C.

I. 0,2944 Grm. Substanz verloren beim Trocknen  
0,0368 Grm Wasser.

II. 0,3136 Grm. Substanz verloren beim Trocknen  
0,0386 Grm. Wasser.

Dieser Gehalt entspricht 6 Aeq. Wasser.

	Berechnet.	I.	II.
$C_{11}H_8S_2Ba_2O_{12}$	380	—	—
6HO	54	12,44	12,30
	434		

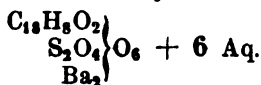
Das getrocknete Salz gab bei der Analyse:

0,1712 Grm. Substanz gaben 0,1607 Grm.  $CO_2$  und  
0,051 Grm. HO.

0,2750 Grm. Substanz gaben 0,1677 Grm.  $BaO + SO_2$ .

	Berechnet.		Gefunden.
$C_{16}$	108	25,48	25,60
$H_8$	8	3,21	3,31
$S_2$	32	10,26	—
2BaO	152	40,00	39,92
$O_{16}$	80	21,05	—
	380	100,00	

Man hat daher für das krystallisirte Salz die Formel:

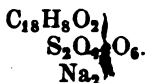


**Natronsalz.** Es wurde erhalten durch Zersetzung des Barytsalzes mit schwefelsaurem Natron, und bildete nach dem Abdampfen der Flüssigkeit harte, schwach gelblich gefärbte Krystallkrusten. Es ist leicht löslich in Wasser; unlöslich in Alkohol und Aether und entlässt sein Wasser vollständig bei 200° C.

0,342 Grm. getrockneter Substanz gaben 0,1682 schwefelsaures Natron.

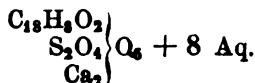
0,3026 Grm. getrockneter Substanz gaben 0,4143 Grm. CO<sub>2</sub> und 0,0815 Grm. HO.

Diese Zahlen entsprechen der Formel:



	Berechnet.		Gefunden.
C <sub>18</sub>	180	37,24	37,24
H <sub>8</sub>	8	2,76	2,99
S <sub>2</sub>	32	11,04	—
2NaO	62	21,38	21,30
O <sub>10</sub>	80	27,58	—
	290	100,00	

**Kalksalz.** Durch Sättigen der Lösung der freien Säure mit reinem kohlen-sauren Kalk erhalten. Nach dem Eindampfen der Flüssigkeit entstand eine krystallinische Masse dieses Salzes, welche nach der Formel



zusammengesetzt gefunden wurde.

I. 0,299 Grm. lufttrockner Substanz verloren beim Trocknen bei 170° C. 0,0613 Grm. Wasser.

II. 0,3767 Grm. lufttrockner Substanz verloren beim Trocknen bei 170° C. 0,0787 Grm. Wasser.

	Berechnet.		
C <sub>18</sub> H <sub>8</sub> S <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> O <sub>12</sub>	284	—	—
8HO	72	20,69	20,50
	356		20,91

III. 0,3118 Grm. getrocknete Substanz gaben 0,437 Grm. CO<sub>2</sub> und 0,0845 Grm. HO.

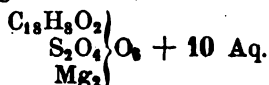
IV. 0,2501 Grm. getrocknete Substanz gaben 0,1209 Grm. CaO, SO<sub>2</sub>.

V. 0,307 Grm. getrocknete Substanz gaben 0,1452 Grm. CaO, SO<sub>2</sub>.

	Berechnet.		Gefunden.	
C <sub>18</sub>	108	38,02	38,22	
H <sub>8</sub>	8	2,81	3,00	
S <sub>2</sub>	32	11,29	—	
2CaO	56	19,71	19,90	19,79
O <sub>10</sub>	80	28,17	—	
	284	100,00		

*Magnesiumsalz.* Dargestellt durch Sättigen der Säure mit kohlenaurer Magnesia, bildete es beim Verdunsten der Lösung an der Luft eine gummiartige Masse, die nach und nach hart und zerreiblich wurde.

Die Analyse gab Zahlen, welche der Formel



entsprechen.

I. 0,5259 Grm. Substanz verloren bis 200° 0,1323 Grm. Wasser.

II. 0,5248 Grm. Substanz verloren bis 200° 0,1295 Grm. Wasser.

III. 0,2441 Grm. Substanz gaben 0,0807 Grm. schwefelsaure Magnesia.

	Berechnet.	I.	II.	III.
C <sub>18</sub> H <sub>8</sub> S <sub>2</sub> O <sub>10</sub>	228	—	—	—
10HO	90	25,14	25,15	24,68
2MgO	40	11,17	—	—
	358	—	—	11,02

IV. 0,3744 Grm. Substanz (getrocknet) gaben 0,557 Grm. CO<sub>2</sub> und 0,114 Grm. HO.

V. 0,3966 Grm. Substanz (getrocknet) gaben 0,1795 Grm. MgO, SO<sub>2</sub>.

	Berechnet.		Gefunden.
C <sub>18</sub>	108	40,29	40,56
H <sub>8</sub>	8	2,98	3,38
S <sub>2</sub>	32	11,96	—
2MgO	40	14,92	15,08
O <sub>10</sub>	80	29,85	—
	268	100,00	

Die reine *Sulfophloretinsäure* aus dem Barytsalz mit Schwefelsäure abgeschieden, der Ueberschuss der Schwefelsäure mit kohlen saurem Bleioxyd, die Spuren von Bleioxyd mit Schwefelwasserstoff entfernt. dann im Wasserbade eingedampft, stellte einen schwach gefärbten sehr sauren Syrup dar, sehr löslich in Wasser und Alkohol, von geringer Neigung zur Krystallisation.

### III.

## Ueber das Verhalten des Amylalkohols unter jenen Bedingungen, unter welchen der Aethylalkohol Knallsäure liefert.

Von

Dr. H. v. Gilm.

(Aus d. Sitzungsber. d. k. Akademie d. Wissensch. XXX. Bd.)

Es war bei dem zu beschreibenden Versuch von der Frage ausgegangen, ob man durch denselben zu einer der gewöhnlichen Knallsäure homologen Verbindung gelangen könne.

Die angewandten Mengen Substanz waren: 2 Theile Quecksilber, 12 Theile Salpetersäure, 10 Theile reiner Amylalkohol.

Die Lösung des Quecksilbers wurde in einem grossen Ballon auf dem Wasserbade auf etwa 60° C. erwärmt und dann die ganze Menge des Amylalkohols zugegeben.

Nach einigen Secunden trat eine äusserst heftige Reaction ein, die unter denselben Erscheinungen verlief, wie sie zuletzt v. Liebig in seiner Untersuchung über die Fulminursäure beschrieben hat. Nachdem sie geendigt, war die Flüssigkeit etwa auf die Hälfte ihres Volums reducirt, und es schied sich beim Ausgiessen und Abkühlen eine reichliche Menge eines weissen, körnig krystallinischen Salzes aus.



Die Mutterlauge lieferte beim Eindampfen noch mehr davon und endlich fällte Wasser aus den letzten Laugen noch eine beträchtliche Menge eines weissen, flockigen Niederschlages.

Das Salz war ganz unlöslich im Wasser und Alkohol schwer löslich in verdünnter Salpetersäure, völlig aber in concentrirter, aus der es Wasser wieder fällte.

Von einer kleinen Menge ätherartiger Verbindung wurde es durch Waschen mit Alkohol befreit.

Es hatte einen schwachen Stich ins Gelbe, verzichtete beim jähen Erhitzen ohne Rückstand; in einer Glasröhre bildete sich dabei ein staubiger Quecksilberanflug. Diese Zersetzung trat bei etwa 140° C. ein. In Cyankalium-Auflösung war es unter Abscheidung von Quecksilber leicht löslich. Die angegebenen Mengen lieferten etwa 60 p. C. des angewandten Quecksilbers an Verbindung.

Die bei 130° getrocknete Substanz gab bei der Analyse:

I. 1,0720 Grm. Substanz gaben 0,1829 Grm. Kohlesäure und 0,0311 Grm. Wasser.

II. 1,0292 Grm. Substanz gaben 0,1713 Grm. Kohlesäure und 0,0286 Grm. Wasser.

III. 0,8608 Grm. Substanz gaben 18,4 C. C. Stickstoff bei 26" 8" und 10° C.

IV. 0,9477 Grm. Substanz gaben 15,6 C. C. Stickstoff bei 26" 9" und 9° C.

V. 0,5307 Grm. Substanz gaben 0,4047 Grm. Quecksilber.

VI. 0,5045 Grm. Substanz gaben 0,3861 Grm. Quecksilber.

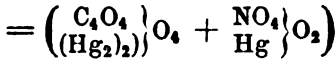
In 100 Theilen:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C	4,65	4,53	—	—	—	—
H	0,32	0,30	—	—	—	—
N	—	—	2,41	1,87	—	—
Hg	—	—	—	—	76,25	76,53

Die Eigenschaften dieses Salzes stimmen sehr nahe mit denen des oxalsauren Quecksilberoxyduls überein. das charakteristische Verhalten der oxalsauren Quecksilber-

verbindungen, beim Reiben zu verpuffen, zeigte aber das Salz in einem kaum merklichen Grade und zu dem differirt die gefundene Zusammensetzung zu sehr von der jener Verbindungen, als dass man es damit für identisch erklären könnte.

Die gefundenen Zahlen (den Wasserstoff als nicht zur Verbindung gehörig betrachtet) nähern sich vielmehr einem Doppelsalz von oxalsaurem Quecksilberoxydul und salpetersaurem Quecksilberoxyd



	Berechnet.		Mittel der Versuche.
C <sub>4</sub>	24	3,7	4,5
N	14	2,1	2,1
O <sub>14</sub>	112	17,3	—
Hg <sub>3</sub>	500	76,9	76,4
	650	100,0	

Eine ähnliche Doppelverbindung kennt man von oxalsaurem und salpetersaurem Bleioxyd.

Zersetzt man das Salz mit Schwefelwasserstoff, so erhält man, wenn man die Flüssigkeit nach dem Abfiltriren des Schwefelquecksilbers und Verjagen des Gases mit Ammoniak sättigt, beim Abdampfen Krystalle von oxalsaurem Ammoniak und in der Mutterlauge ist leicht Salpetersäure nachweisbar.

Abgeänderte Verhältnisse der Materialien, des Concentrationsgrades der Säure, der Mässigung der Reaction durch allmähliches Zubringen des Amylalkohol und dergl. lieferten nur wechselnde Mengen des Salzes, oder es wurden vornehmlich Aetherarten gebildet, niemals aber erhielt man eine Verbindung, die dem Knallquecksilber an die Seite gesetzt werden könnte.

## IV.

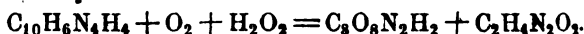
Ueber die Einwirkung des Cyanammoniums  
auf Alloxan.

Von

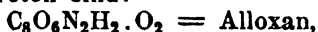
A. Rosing und L. Schischkoff.

*(Compt. rend. 1858. t. XLVI. (No. 2.) p. 104.)*

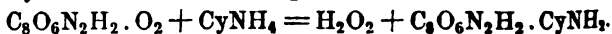
Die Harnsäure verwandelt sich bekanntlich unter dem Einfluss oxydirender Mittel in Harnstoff und Alloxan:



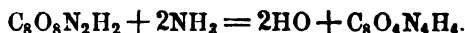
Vergleicht man die Zusammensetzung des Alloxans mit der der Harnsäure, so sieht man, dass sich beide durch 2 Aeq. Sauerstoff unterscheiden, welche an die Stelle von  $CyNH_2$  getreten sind:



Die vorliegende Arbeit hatte zum Zweck, die umgekehrte Reaction auszuführen, oder mit andern Worten, das Alloxan in Harnsäure umzubilden, indem  $O_2$  durch  $CyNH_2$  ersetzt würde. Wir untersuchten deshalb die Einwirkung des Cyanammoniums auf Alloxan und hofften auf diese Weise eine Elimination von Wasser auf Kosten des Sauerstoffs des Alloxans zu erzielen, während der Rückstand des Cyanammoniums die  $O_2$  ersetzte.



Wir kamen auf die Wahl dieses Reagens durch die Eigenschaften des Alloxans, das leicht 2 Aeq. Sauerstoff abgibt (Alloxantin, Dialursäure) und sich mit freiem Ammoniak in Mykomelinsäure unter Austreten von  $2HO$  verwandelt:



Der Versuch entsprach aber nicht den Erwartungen wenigstens nicht in der Weise, wie wir ihn anstellten. Statt der Harnsäure erhielten wir einen Körper von, wie es scheint, sehr complexer Natur, und dessen Zusammensetzung wir nach den bis jetzt beobachteten Reactionen

nicht mit Sicherheit bestimmen konnten. Wir werden weiter unten eine Formel angeben, welche am besten den Resultaten unserer Analysen entspricht, obwohl seine wahre Zusammensetzung nur durch ein ausführliches Studium seiner zahlreichen Reactionen wird gefunden werden können.

Wird eine Lösung von Alloxan in kleinen Portionen zu einer Lösung von Cyanammonium gesetzt, so entsteht fast augenblicklich ein weisser, reichlicher Niederschlag, der unter dem Mikroskop gesehen, aus sehr kleinen verfilzten Krystallen besteht. Der Niederschlag ist unlöslich in kaltem Wasser, zersetzt sich in kochendem fast vollständig und krystallisirt nur in sehr geringer Menge wieder heraus in Form eines seideglänzenden Pulvers. Kali und Ammoniak lösen diesen Körper leicht, man kann ihn aber aus diesen Lösungen nicht wieder erhalten.

Mit gelöschtem Kalk zusammengerieben entwickelt er eine grosse Menge Ammoniak. Die Analyse führte zu folgenden Resultaten, entsprechend der Formel:

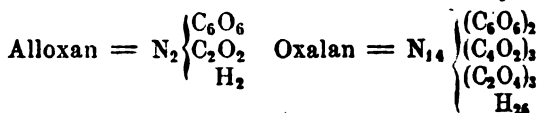


	I.	II.	III.	IV.	V.
C	27,68	27,48	27,26	27,00	28,05
H	4,37	4,13	4,01	3,96	4,05
N	30,29	30,08	—	—	30,52
O	—	—	—	—	37,38
					<hr/> 100,00

Kocht man diesen Niederschlag so lange mit Kali als alles Ammoniak entwichen ist, so entsteht oxalsaures Kali und zwar fanden wir, dass sich von 100 Th. des Niederschlages 17,5 p. C. Kohlenstoff, also  $\frac{2}{3}$  des sämmtlichen Kohlenstoffs im Niederschlage in Oxalat umwandeln.

Da das Alloxan unter denselben Umständen keine Oxalsäure giebt, so ist es wahrscheinlich, dass der Niederschlag zur Oxalsäuregruppe gehört, wesshalb wir ihn *Oxalan* nennen wollen.

Betrachtet man das Alloxan als ein von der Kohlensäure und der Mesoxalsäure derivirendes Amid, so kann man das Oxalan als ein analoges Amid ansehen, welches ausser der Kohlensäure- und Mesoxalsäuregruppe noch die Gruppe der Oxalsäure enthält:



Nach diesen Thatsachen wagen wir es nicht, die zwischen dem Alloxan und Cyanammonium stattfindende Reaction zu erklären, jedoch scheint es, als wirke das Cyanammonium nur durch sein Ammoniak, da das Verhältniss des Kohlenstoffs zum Sauerstoff dasselbe wie im Alloxan bleibt. Um zu sehen, ob das Oxalan Ammoniak im salzfähigen Zustande enthält, behandelten wir es mit concentrirter Schwefelsäure, worin es sich vollständig löst: setzt man sehr viel Wasser zu, so entsteht ein seidenglänzender Niederschlag, der an den der Harnsäure unter ähnlichen Umständen erinnert.

Dieser Niederschlag löst sich in der Wärme in vielem Wasser und fällt beim Erkalten wieder heraus. Die Analyse führte zu der Formel:  $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{N}_{12}\text{O}_{26}$ .

	I.	II.	III.	Berechnet
C	25,25	25,67	24,81	25,09
H	3,60	3,77	3,66	3,42
N	31,8	31,3	—	31,93
O	—	—	—	39,55
				100,00

Diese Formel zeigt, dass das Oxalan höchstens 2-Aeq. Stickstoff in Form von Ammoniak, den Rest wahrscheinlich als Amid enthält.

Die Mutterlaugen der verdünnten Schwefelsäure, aus welcher der Körper gefällt wurde, geben nach einiger Zeit grosse farblose Prismen, deren Menge aber immer relativ sehr klein ist. Ihre Analyse führte uns zu der Formel:  $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_{18}$ .

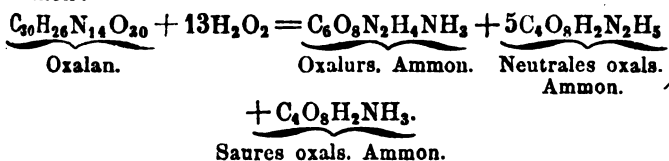
		Berechnet.
C	30,9	31,37
H	3,27	3,26
N	17,15	17,11
O	—	48,26
		100,00

Diese Substanz hat also die Zusammensetzung der Dialursäure plus 3 Aeq. Wasser; besitzt aber ganz andere Eigenschaften.

Kocht man den Niederschlag  $C_{22}H_{18}N_{12}O_{26}$  mit Aetzkali, so findet man, dass 16 Aeq. Kohlenstoff von den vorhandenen 22 Aeq. Oxalsäure bilden. Wir bemerken noch, dass zwischen dem Kohlenstoff- und Stickstoffgehalt dieses Körpers und des Oxalans eine gewisse Beziehung stattfindet:

$$\begin{aligned} 2 \times 30 &\cong 2 \times 22 + 16. \\ 2 \times 14 &= 2 \times 12 + 4. \end{aligned}$$

Wenn man das Oxalan lange Zeit mit viel Wasser kocht, so löst es sich endlich vollkommen; die Flüssigkeit hinterlässt beim Verdampfen eine saure, krystallinische Masse, die man wieder in warmem Wasser löst und das zuerst Krystallisirende für sich sammelt. Die so erhaltenen Krystalle sind oxalursäures Ammoniak, während die Mutterlaugen neutrales und saures oxalsäures Ammoniak enthalten:



Diese Bereitungsweise der Oxalursäure scheint vorzüglicher als die ältere.

## V.

### Beitrag zur Kenntniss der essigsäuren Uranoxyd-Doppelsalze.

Von

P. Weselsky,

Adjuncten bei der Lehrkanzel der allgemeinen Chemie am k. k. polytechnischen Institute.

(Aus den Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. Bd. XXX.)

Die folgende Mittheilung enthält die Untersuchung einiger essigsäuren Doppelsalze des Urans, welche in die Reihe der von J. Wertheim\*) zuerst dargestellten gehören.

\*) Dies. Journ. XXIX, 207.

Sie wurden durch Vermischen der entsprechenden einfachen Salze in ihren äquivalenten Mengen dargestellt, und die erhaltenen Krystalle nachher unter Zusatz von freier Essigsäure einer mehrmaligen Krystallisation unterworfen.

Die Untersuchung geschah theils nach der Methode von H. Rose\*), theils nach der Methode, welche Knop\*\*) zur Bestimmung der Phosphorsäure angab, und die ich umgekehrt für Uranoxyd anwandte.

Die erstere besteht darin, dass man die Lösung des Salzes mit einem Ueberschuss von kohlen-saurem Baryt versetzt und unter häufigem Umrühren bei der gewöhnlichen Temperatur behandelt.

Nach vollständiger Fällung des Uranoxydes, was in 24 Stunden geschieht, wird dasselbe sammt dem noch unzerlegten kohlen-sauren Baryt abfiltrirt, gewaschen, in Hydrochlor gelöst, der Baryt mit Schwefelsäure und aus der von dem schwefelsauren Baryt abfiltrirten Flüssigkeit das Uran kochend heiss mit Aetzammoniak gefällt, geglüht und das Uranoxyduloxyd gewogen.

Die von dem kohlen-sauren Baryt nicht gefällten Oxyde wurden aus dem Filtrate des Uranoxydbarytes nach den gewöhnlichen Methoden bestimmt, nachdem die Lösung derselben von dem Baryt mittelst Schwefelsäure befreit war.

Bei der Methode, welche Knop zur Bestimmung der Phosphorsäure angab, wird zu einer Substanz, die phosphorsäurehaltig ist und früher in Salzsäure oder Salpetersäure gelöst wurde, Aetzammoniak gefügt, dann mit Essigsäure erhitzt und endlich essigsäures Uranoxyd zugesetzt. Man erhält so einen Niederschlag von phosphorsaurem Uranoxydammoniak der geglüht  $2U_2O_3, PO_5$  ist, und gewogen wird. Ich versetzte bei meinen Bestimmungen das essigsäure Uranoxyddoppelsalz mit Aetzammoniak, löste das gebildete Uranoxydammoniak in freier Essigsäure und fügte gewöhnliches phosphorsaures Natron hinzu.

\*) Rose, analytische Chemie. II, 184.

\*\*) Chem. Centralbl. 1856. Nr. 47, p. 737 u. dies. Journ. LXX, 385.

Die von mir untersuchten Salze sind sämmtlich nach dem Typus  $\text{ROC}_4\text{H}_3\text{O}_8, 2\text{U}_2\text{O}_3\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_8, n\text{HO}$  zusammengesetzt mit Ausnahme des Cadmiumsalzes das der Formel  $\text{CdOC}_4\text{H}_3\text{O}_8, \text{U}_2\text{O}_3\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_8$  entspricht, also dem von J. Wertheim\*) beschriebenen Bleisalze analog ist.

Sie behalten die gelbe Farbe des essigsäuren Uranoxydes, wenn die andere einfache Verbindung farblos, und verändern sie dann, wenn diese gefärbt ist. Sie sind alle in Wasser leicht löslich. Die Messungen der Krystalle wurden von dem Herrn Prof. Dr. Grailich vorgenommen\*\*).

### 1. $\text{NiO}, 2\text{U}_2\text{O}_3, 3\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_8, 7\text{HO}$ .

Dieses Salz krystallisirt im orthotypen Systeme,  $a : b : c = 1 : 0,8977 : 0,9140$ , besitzt eine smaragdgrüne Farbe, und verliert weder an der Luft noch über Schwefelsäure Wasser.

Bei  $100^\circ \text{C}$ . wird es gelblich und giebt das Krystallwasser erst bei  $180^\circ \text{C}$ . vollständig ab.

I. 1,7395 Grm. des lufttrocknen Salzes gaben 0,899 Grm. Uranoxyduloxyd, d. i. 0,9159 Grm. Uranoxyd, was 52,66 p. C. entspricht.

II. 1,097 Grm. derselben Substanz gaben 0,5605 Grm. Uranoxyduloxyd, d. i. 0,5711 Grm. Uranoxyd entsprechend 52,05 p. C.

III. 1,345 Grm. Substanz gaben bei  $180^\circ \text{C}$ . erhitzt 0,1575 Grm. Wasser ab, d. i. 11,71 p. C., und 0,6927 Grm. Uranoxyduloxyd, dem 0,7057 Grm. Uranoxyd, d. i. 52,53 p. C. entsprechen.

IV 2,5495 Grm. des Salzes bei  $180^\circ \text{C}$ . erhitzt, gaben 0,293 Grm. Wasser 11,492 p. C. und 1,6665 Grm.  $2\text{U}_2\text{O}_3, \text{PO}_3$  die 1,3369 Grm. Uranoxyd, d. i. 53,0434 p. C. entsprechen.

	Berechnet.		Gefunden.			
			I.	II.	III.	IV.
$2\text{U}_2\text{O}_3$	288	53,175	52,66	52,05	52,53	53,043
NiO	37,6	6,943	—	—	—	—
$3\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_8$	153	28,249	—	—	—	—
7HO	63	11,633	—	—	11,71	11,492
	541,6	100				

\*) Dies. Journ. XXIX, 227.

\*\*) Eine von der k. Akad. d. Wissensch. gekrönte Preisschrift 1857.



2.  $\text{CoO}, 2\text{U}_2\text{O}_3, 3\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_3, 7\text{HO}$ .

Dieses Salz besitzt dieselbe Krystallform wie das Nickelsalz, hat eine grünlich braune Farbe und ist in den übrigen Eigenschaften dem vorhergehenden gleich, nur dass die Färbung dieses Salzes bei  $100^\circ$  C. dunkler und bei  $180^\circ$  C. grauviolett wird.

I. 2,395 Grm. des Salzes gaben 1,239 Grm. Uranoxyduloxyd, das 1,2623 Grm. Uranoxyd, d. i. 52,701 p. C. entspricht.

II. 1,827 Grm. derselben Substanz bei  $180^\circ$  C. behandelt gaben 0,2136 Grm. Wasser, d. i. 11,706 p. C., und 0,943 Grm. Uranoxyduloxyd, was 0,9607 Grm. Uranoxyd d. i. 52,587 p. C. giebt, dann 0,117 Grm. Kobaltoxydul, also 6,404 p. C.

III. 2,692 Grm. gaben 1,806 Grm. zweibasig phosphorsaures Uranoxyd, d. i. 1,448 Grm. Uranoxyd, in Procenten 53,788.

IV. 1,749 Grm. des Salzes gaben 0,222 Grm. Wasser, d. i. 12,096 p. C.

	Berechnet.		Gefunden.			
			I.	II.	III.	IV.
$2\text{U}_2\text{O}_3$	288	53,185	52,701	52,587	53,788	—
$\text{CoO}$	37,5	6,925	—	6,404	—	—
$3\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_3$	153	28,254	—	—	—	—
$7\text{HO}$	63	11,636	—	11,706	—	—
	541,5	100				

3.  $\text{ZnO}, 2\text{U}_2\text{O}_3, 3\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_3, 7\text{HO}$ 

Es besitzt eine schwefelgelbe Farbe, krystallisirt wie die vorhergehenden und verhält sich zum Wasser, zu Luft, so wie bei höherer Temperatur wie das Nickel- und Kobaltsalz; die Farbe geht bei  $180^\circ$  C. ins Schmutzgraue über.

I. 2,6805 Grm. des lufttrocknen Salzes gaben 1,788 Grm. zweibasig phosphorsaures Uranoxyd, d. i. 1,428 Grm. Uranoxyd, was 53,2 p. C. entspricht.

II. 1,7197 Grm. derselben Substanz gaben bei  $180^\circ$  C. 0,1968 Grm. Wasser ab, in Procenten 11,446, dann 0,882 Grm. Uranoxyduloxyd, was 52,24 p. C. giebt, und 0,1074 Grm. Zinkoxyd, d. i. 6,246 p. C.

	Berechnet.		Gefunden.	
			I.	II.
$2U_2O_3$	288	52,882	53,2	52,24
ZnO	40,6	7,45	—	6,245
$3C_4H_3O_3$	153	28,094	—	—
7HO	63	11,566	—	11,446
	544,6	100,0		

4.  $MgO, 2U_2O_3, 3C_4H_3O_3, 12HO.$ 

Diese Verbindung krystallisirt im orthotypen Systeme  $a : b : c = 1 : 0,6042 : 0,3960$ , und zeigt einen Dichroismus in einem weit stärkeren Grade als das salpetersaure Uranoxyd; es bildet sich bis zu einer Temperatur von  $+18^\circ C.$ , verwittert an der Luft mit einer grossen Leichtigkeit, verliert über Schwefelsäure 6 Äquivalente Wasser und verwandelt sich in das von Rammelsberg\*) beschriebene Salz; bei  $200^\circ C.$  giebt es vollständig das Krystallwasser ab.

I 1,727 Grm. des Salzes verloren über Schwefelsäure 0,1442 Grm. Wasser, bei  $200^\circ C.$  weiter 0,187 Grm., zusammen 0,3312 Grm., d. i. 19,18 p. C., ferner wurden 0,178 Grm. zweibasig phosphorsaure Magnesia erhalten, d. i. 0,0641 Grm. Magnesia, in Procenten also 3,71, dann 0,8565 Grm. Uranoxyduloxyd, d. i. 0,8726 Grm. Uranoxyd, was 50,72 p. C. giebt.

	Berechnet		Gefunden.
$2U_2O_3$	288	50,615	50,72
MgO	20	3,515	3,71
$3C_4H_3O_3$	153	26,889	—
12HO	108	18,981	19,18
	569	100,0	

5.  $MnO, 2U_2O_3, 3C_4H_3O_3, 12HO.$ 

Krystallisirt wie das Magnesiasalz, besitzt eine gelbe Farbe und verwittert ebenfalls mit einer grossen Leichtigkeit; bei  $100^\circ C.$  giebt es das Wasser vollständig ab.

I 1,855 Grm. des Salzes verloren über Schwefelsäure 0,1378 Grm. und bei  $200^\circ C.$  weitere 0,199 Grm., zusammen 0,3368 Grm., d. i. 18,15 p. C., ferner 0,888 Grm. Uranoxy-

\*) Rammelsberg, krystallographische Chemie. Supplementband. p. 142.

duloxyd, was 0,9055 Grm. Uranoxyd, d. i. 48,79 p. C. entspricht.

II. 2,2397 Grm. desselben Salzes gaben 1,0672 Grm. Uranoxyduloxyd, d. i. 1,084 Grm. Uranoxyd, in Procenten 48,41 und 0,1417 Grm. Manganoxxyduloxyd, d. i. 0,1318 Grm. Manganoxxydul, was 5,881 p. C. giebt.

Berechnet.		Gefunden.	
		I.	II.
2U <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	288	49,28	48,79
MnO	35,6	6,08	—
3C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	153	26,17	—
12 HO	108	18,47	18,15
	584,6	100	—

### 6. CaO, 2U<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 3C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>O<sub>3</sub>, 8HO.

Wertheim erwähnt schon in seiner Abhandlung über das Uran \*) dieses sowie des nächstfolgenden Salzes, ohne jedoch dieselben untersucht zu haben.

Das Kalksalz besitzt eine schwefelgelbe Farbe, krystallisirt im orthotypen Systeme  $a : b : c = 1 : 0,9798 : 0,389$  ist an der Luft unveränderlich und verliert das Krystallwasser erst bei 200° C. vollständig.

I. 1,5145 Grm. des Salzes gaben bei 200° C. erhitzt 0,191 Grm. Wasser ab, d. i. 12,611 p. C. und 0,205 Grm. schwefelsauren Kalk der 0,0844 Grm. Calciumoxyd, d. i. 5,57 p. C. entspricht.

II. 1,0998 Grm. der Substanz gaben 0,143 Grm. schwefelsauren Kalk, d. i. 0,0588 Grm. Calciumoxyd, was 5,346 p. C. giebt, und 0,58 Grm. Uranoxyduloxyd das 0,5909 Grm. Uranoxyd, d. i. 53,73 p. C. giebt.

III. 2,1816 Grm. derselben Substanz gaben 1,437 Grm. zweibasig phosphorsaures Uranoxyd, d. i. 1,1527 Grm. Uranoxyd, in Procenten 52,83.

Berechnet.		Gefunden.		
		I.	II.	III.
2U <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	288	53,234	—	52,83
CaO	28	5,175	5,37	—
3C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	153	28,281	—	—
8HO	72	13,310	12,611	—
	541	100,0	—	—

\*) Dies, Journ. XXIX, 231.

7.  $\text{SrO}, 2\text{U}_2\text{O}_3, 3\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_3, 6\text{HO}$ .

Dieses Salz krystallisirt im pyramidalen Systeme, Charakter der Combination hemipyramidal mit geneigten Flächen  $\alpha = 3,63^\circ$ , und besitzt dieselbe Farbe und dieselben Eigenschaften wie das Kalksalz.

I. 1,704 Grm. des Salzes gaben 0,888 Grm. Uranoxyduloxyd, d. i. 0,9047 Grm. Uranoxyd, in Procenten 53,08 und 0,27 Grm. schwefelsauren Strontian, was 0,152 Grm., d. i. 8,89 p. C. Strontiumoxyd giebt.

II. 2,3405 Grm. Substanz gaben 1,5395 Grm. zweibasig phosphorsaures Uranoxyd, die 1,235 Grm. Uranoxyd, d. i. 52,76 p. C. entsprechen.

III. 1,8205 Grm. derselben Substanz gaben bei  $200^\circ\text{C}$ . erhitzt 0,1833 Grm. Wasser ab, in Procenten 10,06.

	Berechnet.		Gefunden.		
			I.	II.	III.
$2\text{U}_2\text{O}_3$	288	52,670	53,08	2,76	—
$\text{SrO}$	51,8	9,470	8,89	—	—
$3\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_3$	153	27,986	—	—	—
$6\text{HO}$	54	9,874	—	—	10,06
	546,8	100,000			

8.  $\text{CdO}, \text{U}_2\text{O}_3, 2\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_3, 5\text{HO}$ .

Die Krystallform ist wie die des Magnesiasalzes, es zeigt auch denselben Dichroismus, an der Luft wird es erst nach einer langen Zeit etwas undurchsichtig, schmilzt bei  $180^\circ\text{C}$ . in seinem Krystallwasser und verliert das Wasser bei  $180^\circ\text{C}$ . vollständig.

Zur Untersuchung dieses Salzes wurde die Lösung mit Salzsäure stark angesäuert und hierauf das Cadmium mit Schwefelwasserstoff gefällt. Das gebildete Schwefelcadmium abfiltrirt, mit Salpetersäure oxydirt, durch kohlen-saures Natron gefällt und als Cadmiumoxyd bestimmt; aus dem Filtrate des Schwefelcadmiumniederschlages der überschüssige Schwefelwasserstoff durch Erhitzen vertrieben, das Uran auf die gewöhnliche Art durch Fällung mit Aetzammoniak erhalten.

I. 1,8875 Grm. des Salzes gaben 0,743 Grm. Uranoxydul, d. i. 6,7569 Grm. Uranoxyd, was in Proc. 40,10 giebt.

II. 2,4491 Grm derselben Substanz gaben 0,3323 Grm. Wasser ab, d. i. 13,56 p. C.; dann 0,9769 Grm. Uranoxyduloxyd die 0,995 Grm. Uranoxyd, d. i. 40,62 p. C. geben und 0,445 Grm. Cadmiumoxyd, d. i. 18,1 p. C.

III. 2,4495 Grm. der Substanz gaben 0,3275 Grm. Wasser, was 13,3 p. C. entspricht.

IV. 2,426 Grm. des Salzes gaben 0,975 Grm. Uranoxyduloxyd, d. i. 0,993 Grm. Uranoxyd, in Procenten 40,9.

	Berechnet.		Gefunden.			
			I.	II.	III.	IV.
U <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	144	40,563	40,10	40,62	—	40,9
CdO	64	18,029	—	18,1	—	—
2C <sub>4</sub> H <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	102	28,733	—	—	—	—
5HO	45	12,676	—	13,56	13,3	—
	355	100,000				

## VI.

Ueber die Trennung der Tantalsäure von den Säuren des Niobiums, so wie Bemerkungen über Pelopsäure.

Von

R. Hermann.

### 1) Ueber die Trennung der Tantalsäure von den Säuren des Niobiums.

Die A-Sulphate der Säuren des Niobiums und der Tantalsäure verhalten sich gegen Natronlauge verschieden. Die Säuren des Niobiums bilden nämlich sehr leicht Natronsalze, während das Sulphat der Tantalsäure grösstentheils zu Tantalsäure-Hydrat umgebildet wird. Man kann daher dieses Verhalten benutzen, um diese Säuren zu scheiden. Mit Hülfe dieser Methode gelang es nachzuweisen, dass der Columbit von Bodenmais eine grosse Menge Tantalsäure, und dass der Tantalit von Kimito niobige Säure enthalte.

Diese Angaben wurden von Oesten bestritten. Derselbe fand zwar auch, dass sich das A-Sulphat der Tantal säure nach dem Kochen mit Natronlauge nur theilweise in Wasser löste, aber die Quantität der ungelösten Säure war viel geringer als bei meinen Versuchen. Ausserdem löste sich die Säure aus Columbit von Bodenmais bei Oesten's Versuchen vollständig auf, während bei meinen Versuchen viel Tantalsäure ungelöst blieb.

Es hat mich immer gewundert und war mir immer ganz unerklärbar, wie so einfache Versuche Veranlassung zu so widersprechenden Resultaten geben konnten. Gegenwärtig aber habe ich den Grund davon in der Anwendung von Natronlauge von verschiedener Stärke gefunden. Sehr concentrirte Natronlauge giebt die von Oesten angegebenen, schwächere Lauge dagegen die von mir erhaltenen Resultate. Gegenwärtig wende ich zur Scheidung der Tantalsäure von den Säuren des Niobiums folgendes Verfahren an:

Das Gemenge dieser Säuren wird mit saurem schwefelsauren Kali zum klaren Fluss gebracht und die Salzmasse mit kochendem Wasser ausgewaschen. Die hierbei ungelöst bleibenden A-Sulphate werden bei der Temperatur des Zimmers getrocknet. Eine Quantität dieser Säure, welche 20 Gran wasserfreier Säure entspricht, wird mit 240 Gran einer Natronlauge, die 10 p. C. Natronhydrat enthält, aufgeköcht, wobei man darauf sehen muss, dass keine Klumpen bleiben. Hierauf setze man zu der Flüssigkeit 7 Unzen Wasser und erhitze wieder bis zum Kochen. Dabei lösen sich die Säuren des Niobiums vollständig; die Tantalsäure dagegen bleibt grösstentheils in Form eines weissen Pulvers, das Tantalsäure-Hydrat ist, welches nach Oesten etwas Natron enthalten soll. Man sammle das Hydrat der Tantalsäure auf einem Filter und wasche es gut mit kochendem Wasser aus. Das Filter muss hierauf verbrannt werden, da sich das Tantalsäure-Hydrat nicht gut davon ablöst. Um die Bestandtheile der Asche des Filters zu entfernen, schmelze man die Tantalsäure mit saurem schwefelsauren Kali, dem man etwas Fluornatrium

zusetzt, wasche das A-Sulphat gut aus und verflüchtige die darin enthaltene Schwefelsäure durch starkes Glühen.

Bei dem Behandeln der A-Sulphate mit Natronlauge und Wasser wird aber, gleichzeitig mit den Säuren des Niobiums stets etwas Tantalsäure gelöst. Um auch diese so viel wie möglich abzuscheiden, fälle man die gelösten Säuren durch Salzsäure und Ammoniak, schmelze den Niederschlag wieder mit saurem schwefelsauren Kali und behandle die A-Sulphate von Neuem mit Natronlauge, in dem angegebenen Verhältnisse. Manchmal gelingt es schon bei dieser zweiten Behandlung die Tantalsäure fast vollständig abzuscheiden, gewöhnlich muss man aber die Behandlung der A-Sulphate mit Natronlauge dreimal, selbst viermal wiederholen, ehe sich die Natronsalze des Niobiums klar lösen. Oft ist es vortheilhaft bei den letzten Behandlungen die Natronlauge, bei sonst gleichbleibenden Verhältnissen, von einem Gehalt von  $\frac{1}{15}$ , auf einen Gehalt von  $\frac{1}{15}$  und  $\frac{1}{20}$  Natronhydrat zu verdünnen. Es geht dann weniger Tantalsäure in Lösung über und die Operationen lassen sich schneller beenden. Feststehende Regeln lassen sich übrigens in dieser Beziehung nicht aufstellen, da sich die tantalähnlichen Säuren, jenachdem man blosser Menge, oder chemische Verbindungen vor sich hat, etwas verschieden verhalten und sich daher bald leichter, bald schwieriger scheiden lassen. Man muss daher in dieser Hinsicht eigene Erfahrungen sammeln.

Als Gegenprobe vorstehenden Verfahrens wurde folgender Versuch angestellt. Man mengte 50 Theile durch Natronlauge gereinigte Tantalsäure und 50 Theile halbniobsaure niobige Säure ( $\text{Nb}_2\text{Nb}$ ), brachte das Gemenge mit saurem schwefelsauren Kali zum klaren Flusse und behandelte die A-Sulphate zuerst mit Natronlauge von  $\frac{1}{15}$  und, bei der zweiten und dritten Behandlung, mit Natronlauge von  $\frac{1}{20}$  Gehalt an Natronhydrat. Dabei erhielt man:

bei der ersten Behandlung	42,62	Th. Tantalsäure
„ „ zweiten „	7,16	„ „
„ „ dritten „	0,00	„ „
	<hr/>	
	49,78	Th. Tantalsäure,

statt 50,00 Theilen.

2) *Ueber das Vorkommen von niobiger Säure im Tantalit von Kimito.*

Tantalsäure, aus Tantalit von Kimito, gab bei einer früheren Untersuchung folgende Resultate.

Bei der Behandlung der A-Sulphate von 100 Theilen Säure mit Natronlauge blieben ungelöst:

bei der ersten Behandlung	75,1	Th. Tantalsäure
„ „ zweiten	11,6	„ „
„ „ dritten	0,0	„ „
	<hr/>	
	86,7	Th. Tantalsäure.

Die bei der dritten Behandlung mit Natronlauge vollständig gelösten 13,3 Theile Säure, verhielt sich wie niobige Säure (Nb). Sie gab nämlich ein krystallisirtes Natronsalz, welches im wasserfreien Zustand 19,65 p. C. Natron enthielt und dessen Lösung mit Kaliumeisencyanür und Salzsäure einen braunen und mit Galläpfeltinctur und Salzsäure einen ziegelrothen Niederschlag hervorbrachte. Ausserdem färbt diese Säure, vor dem Löthrohre mit Phosphorsalz in der innern Flamme geschmolzen, dasselbe dunkelbraun.

Ich habe diese Versuche mit einer anderen Portion von Säure wiederholt, die von Neuem aus einer anderen Probe von Tantalit von Kimito dargestellt worden war. Dabei erhielt man, bei der Behandlung des A-Sulphates von 100 Theilen Säure, folgende Resultate:

bei der ersten Behandlung blieben	75,89	Th. Tantalsäure
„ „ zweiten	15,41	„ „
„ „ dritten	2,66	„ „
„ „ vierten	0,00	„ „
	<hr/>	
	93,96	Th. Tantalsäure.

Diese Probe enthielt mithin 6,04 p. C. niobige Säure. Dieselbe verhielt sich gegen Reagentien ganz so wie bei der vorigen Probe angegeben wurde.

3) *Ueber das Vorkommen von Tantalsäure im Columbite von Bodenmais.*

Bei einer frühern Untersuchung einer aus Columbit von Bodenmais abgeschiedenen Säure, mit einem specifischen Gewicht von 5,71, erhielt man, bei der Behandlung der A-Sulphate von 100 Theilen Säure, folgende Resultate:



bei der ersten Behandlung	blieben	24,00	Th. Tantalsäure
„ „ zweiten	„	5,17	„
„ „ dritten	„	0,00	„
		<u>31,17</u>	Th. Tantalsäure.

Die tantalähnlichen Säuren dieses Columbites bestanden demnach aus:

Tantalsäure	31,17
Säuren des Niobiums	68,83
	<u>100,00</u>

Dass übrigens die auf vorstehende Weise abgeschiedene Säure Tantalsäure war, ergab sich aus folgenden Versuchen. Die Säure hatte ein specifisches Gewicht von 7,14. Sie wurde während des Glühens nicht gelb. Sie gab vor dem Löthrohr, mit Borax und Phosphorsalz in der inneren Flamme geschmolzen, farblose Gläser. Bei der Umwandlung in Chlorid bildete sich keine Spur von weissem Chloride, sondern nur gelbes Chlorid. Mit Natron gab sie ein in blättrigen Aggregaten krystallisirtes Salz, dessen Lösung mit Kaliumeisencyanür und Salzsäure einen schweifgelben und mit Galläpfeltinctur und Salzsäure einen strohgelben Niederschlag erzeugte.

Auch diese Versuche wurden von Neuem wiederholt und zwar mit einer Säure, die aus einer anderen Portion von Columbite von Bodenmais dargestellt worden war, und die ein specifisches Gewicht von 5,55 hatte.

Bei der Behandlung der A-Sulphate mit Natronlauge blieben von 100 Theilen Säure ungelöst:

bei der ersten Behandlung	17,50	Th. Tantalsäure
„ „ zweiten	7,50	„
„ „ dritten	0,00	„
	<u>25,00</u>	

Die Säure dieses Columbites bestand demnach aus:

Tantalsäure	25,00
Säuren des Niobiums	75,00
	<u>100,00</u>

Die aus dieser Probe abgeschiedene Tantalsäure verhielt sich ganz so, wie oben angegeben wurde.

#### 4) Ueber die Zusammensetzung der Pelopsäure.

Mit dem Namen Pelopsäure bezeichnet H. Rose zwar ganz verschiedene Substanzen, nämlich die Säure, die aus

gelbem Chloride abgeschieden wurde, welches aus Säure aus Columbit von Bodenmais dargestellt worden war und die ein spezifisches Gewicht hatte, das zwischen 5,49 und 6,72 schwankte. Ausserdem nennt H. Rose auch noch die Säure Pelopsäure, die aus gelbem Chloride dargestellt worden war, das aus einer Säure bereitet wurde, die aus reinem weissen Niobchloride erhalten worden war. Letztere Säure muss ein viel niedrigeres spezifisches Gewicht und überhaupt ganz andere Eigenschaften haben, als erstere; sie kann nämlich nichts anderes sein, als  $\text{NbNb}$  oder  $\text{Nb}$ , während erstere ein Gemenge von Tantalensäure und  $\text{NbNb}$  ist. Um dieses zu beweisen, wurde gelbes Chlorid mit einer aus Columbit von Bodenmais dargestellten Säure, die ein spezifisches Gewicht von 5,55 hatte, bereitet. Die aus diesem gelben Chloride durch Wasser und Ammoniak abgeschiedene Säure, hatte ein spezifisches Gewicht von 6,41 und ausserdem alle Eigenschaften, die H. Rose von der schweren Pelopsäure angiebt. Diese Säure wurde mit saurem schwefelsauren Kali zum klaren Flusse gebracht und die A-Sulphate anfänglich mit Lauge mit einem Gehalt von  $\frac{1}{10}$  Natronhydrat, später mit den schwächeren Laugen behandelt. Dabei blieben von 100 Th. Säure ungelöst:

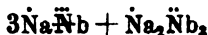
bei der ersten Behandlung	31,24	Th. Tantalensäure
"   "   zweiten      "	20,31	"   "
"   "   dritten     "	14,00	"   "
"   "   vierten     "	0,00	"   "
	<hr/>	
	65,55	Th. Tantalensäure.

Die auf diese Weise von der Tantalensäure getrennte Säure des Niobiums hatte ein spezifisches Gewicht von 4,28. Sie gab mit Natron ein in sternförmig gruppirten Prismen krystallisirtes Salz, welches im wasserfreien Zustande enthielt:

Säure des Niobiums	78,93
Natron	21,07
	<hr/>
	100,00

Das spezifische Gewicht und die Zusammensetzung des Natronsalzes stimmen daher mit denen überein, welche der Säure  $\text{NbNb}$  eigenthümlich sind. Es ist diess dieselbe Säure, welche Wasser aus  $\text{Nb}_2\text{Cl}_3 + \text{NbCl}_2$  abscheidet, und

welche auch im Aeschynite enthalten ist. Jenes Natronsalz ist nämlich:



Dieses Salz enthält:

	Berechnet.
$3\ddot{\text{N}}\text{b}\ddot{\text{N}}\text{b} = 7395,9$	79,10
$5\text{Na} = 1954,5$	20,90
$9350,4$	100,00

Das specifische Gewicht der, aus gelbem Chloride und aus Aeschynit abgeschiedenen, niobigen Niobsäure ( $\ddot{\text{N}}\text{b}\ddot{\text{N}}\text{b}$ ) schwankt zwischen 3,95 und 4,30.

Pelopsäure mit einem specifischen Gewicht von 6,41 besteht daher aus:

Tantalsäure	65,55
Niobiger Niobsäure	34,45
	100,00

Bei dieser Gelegenheit muss ich nochmals darauf aufmerksam machen, dass im Allgemeinen das specifische Gewicht der höheren Oxydationsstufen des Niobiums niedriger ist, als das der niobigen Säure. Es betragen nämlich die specifischen Gewichte der Säuren des Niobiums in dem Zustand, wie sie durch Glühen der A-Sulphate über der Lampe erhalten werden:

Niobige Säure ( $\ddot{\text{N}}\text{b}$ )	= 5,0—5,1;
Halbniobsaure niobige Säure ( $\ddot{\text{N}}\text{b}_2\ddot{\text{N}}\text{b}$ )	= 4,91;
Niobige Niobsäure ( $\ddot{\text{N}}\text{b}\ddot{\text{N}}\text{b}$ )	= 3,95—4,3.

Aus dieser Thatsache folgt, dass die aus Columbiten abgeschiedenen Säuren, die, in dem angegebenen Zustande ein höheres specifisches Gewicht als 5,1 haben, stets Tantalsäure enthalten müssen.

In diese Kategorie gehören demnach namentlich die von Oesten erwähnten Säuren mit folgendem specifischen Gewicht:

- 1) Säure aus Columbit von Bodenmais spec. Gew. 5,38
- 2) " " " " " " " " 5,70
- 3) " " " " Middletown " " " 6,10
- 4) " " " " Grönland " " " 5,85

Dagegen enthalten nach meinen Versuchen folgende Säuren keine Tantalsäure:

1) Säure aus Columbit von Middletown spec. Gew.	5,10
2) „ „ Samarskit von Miask „ „	4,91
3) „ „ Columbit von Miask „ „	4,70
4) „ „ Aeschynit von Miask „ „	3,95—4,3

## VII.

### Ueber das Schwefelniob.

Von

H. Rose.

(A. d. Ber. d. Berl. Acad.)

Das Schwefelniob kann aus der Niobsäure und aus dem Niobchlorid auf eine ähnliche Weise erhalten werden, wie das Schwefeltantal aus der Säure und dem Chloride des Tantals. Da aber die Niobsäure sich im Allgemeinen weit leichter reduciren lässt, als die Tantalsäure, so kann das Niob der Niobsäure leichter und bei niedrigeren Temperaturen mit dem Schwefel verbunden werden, als das Tantal.

Behandelt man Niobsäure mit Schwefelkohlenstoffdampf, so erfolgt die Erzeugung des Schwefelniobs schon beim Rothglühen, kann also in Apparaten von schwer schmelzbarem Glase ausgeführt werden. Der Verfasser zog es aber vor, die Niobsäure in einem Schiffchen von Porcellan in einer Porcellanröhre beim Weissglühen dem Schwefelkohlenstoffdampf auszusetzen.

Bei mehreren Versuchen wurde Schwefelkohlenstoff mittelst eines Stromes von Wasserstoffgas über die Niobsäure geleitet. Dadurch wurden die Versuche um etwas minder genau, weil in der That bei der hohen Temperatur sich eine unwägbare Spur von Kohle aus dem Schwefelkohlenstoff abschied. Es wurde daher weit zweckmässiger der Schwefelkohlenstoff durch einen Strom von Kohlenoxydgas über die Niobsäure geführt:

Das auf diese Weise erhaltene Schwefelniob ist ein schwarzes Pulver, das beim Reiben im Achatmörser zwar einen metallischen Glanz annimmt, aber vollkommen schwarz bleibt und sich dadurch wesentlich von Schwefeltantal unterscheidet. Es leitet die Elektrizität.

Das Schwefelniob ist, wie das analoge Schwefeltantal, nicht der Niobsäure analog zusammengesetzt, sondern hat wesentlich die Zusammensetzung  $Nb_2S_3$ , jedoch etwas weniger Schwefel.

Wird das Schwefelniob durchs Glühen beim Zutritt der Luft in Niobsäure verwandelt, so erhält man dieselbe Menge derselben, welche man zur Darstellung des Schwefelniobs angewandt hatte. Wir werden später sehen, dass dieses Resultat von Wichtigkeit ist.

Leitet man über Niobchlorid Schwefelwasserstoffgas, so kann unter Bildung von Chlorwasserstoffgas das Schwefelniob bei einer weit niedrigeren Temperatur erzeugt werden. Das Niobchlorid wird schon bei gewöhnlicher Temperatur durch Schwefelwasserstoffgas geschwärzt. Die vollständige Zersetzung erfordert aber ein Erwärmen. Man erhält auf diese Weise ein Schwefelniob, das etwas mehr Schwefel enthält und dessen Zusammensetzung mehr mit  $Nb_2S_3$  übereinstimmt, da bei seiner Bereitung eine weit geringere Hitze angewandt worden ist, als bei der Darstellung des Schwefelniobs mittelst des Schwefelkohlenstoffs.

Das Schwefelniob wird bei gewöhnlicher Temperatur gar nicht von Chlorgas angegriffen, wodurch es sich wesentlich von dem aus dem Chloride dargestellten Schwefeltantal unterscheidet. Beim schwachen Erhitzen verwandelt es sich aber in eine dunkelgelbe wollige Masse, die aus einer Verbindung von Niobchlorid und Chlorschwefel besteht, welche bei stärkerem Erhitzen zu einer dunkelgelben Flüssigkeit schmilzt und dann sublimirt. — Ist das Schwefelniob mit Sorgfalt bereitet worden, so hinterlässt das Schwefelniob bei der Behandlung mit Chlorgas nach dem Erhitzen keinen Rückstand.

Während man die Tantal säure mittelst des Schwefelwasserstoffgases bei erhöhter Temperatur nicht in Schwefeltantal verwandeln kann, gelingt es beim starken Roth-

glühen durch dasselbe aus Niobsäure Schwefelniob zu erhalten. Es ist indessen schwierig, dasselbe von grosser Reinheit darzustellen.

Wird niobsaures Natron beim Rothglühen mit Schwefelwasserstoffgas behandelt, so bildet sich, da das Schwefelniob kein Sulfid ist, kein Schwefelsalz desselben. Es erzeugt sich Schwefelniob, und Schwefelwasserstoff-Schwefelnatrium, das durch Auflösen in Wasser vom ersteren getrennt werden kann. Aber das Schwefelniob ist nicht rein, sondern enthält noch saures niobsaures Natron, das durchs Glühen unlöslich in Wasser geworden ist.

## VIII.

### Ueber das Niobfluorid,

Von

H. Rose.

(A. d. Ber. d. Berl. Academie.)

Das Hydrat der Niobsäure löst sich in wässriger Fluorwasserstoffsäure leicht auf, und diese Lösung giebt mit anderen Fluormetallen und mit Fluorwasserstoff eine Reihe von krystallisirten Doppelsalzen, von denen nur einige dargestellt wurden.

*Niobfluorkalium.* — Wird die Lösung der Niobsäure in überschüssiger Fluorwasserstoffsäure mit kohlen-saurem Kali versetzt, so entsteht zuerst ein voluminöser Niederschlag, der, wenn die Lösung sich der Neutralität nähert, verschwindet. Durchs Erkalten der warmen Lösung schied sich das Salz  $KF + NbF_5$  aus. Die Lösung desselben röthet stark das Lakmuspapier. In einem Platinlöffelchen schmilzt es leicht bei geringer Hitze, bei stärkerer Hitze wird es un-schmelzbar, und ganz blau. Der Rückstand bläut das Lakmuspapier.

Die vom Salze getrennte Lösung, gab nach dem Ein-

dampfen ein anderes Salz, das mehr Fluorkalium enthielt und dessen Zusammensetzung durch  $4KF + 3NbF_5$  ausgedrückt werden kann. Der Verfasser lässt es unentschieden, ob diese Verbindung eine eigenthümliche sei oder eine Mischung des vorigen Salzes mit Fluorkalium.

Aus der Mutterlauge von diesem Salze wurde durch ferneres Eindampfen eine bedeutende Menge von einem zerfließlichen, krystallinisch-fasrigen Salze erhalten, das aus reinem wasserhaltigen Fluorkalium bestand.

Wird die Lösung der Niobsäure in Fluorwasserstoffsäure mit Kalihydrat so vermischt, dass sie noch sauer bleibt, und dann bis zur Krystallhaut abgedampft, so erhält man die Verbindung  $(KF + NbF_5) + (KF + HF)$ .

*Niobfluornatrium.* — Wurde die Lösung von Niobsäure in Fluorwasserstoffsäure mit so vielem kohlen-sauren Natrium versetzt, dass sie noch schwach aber deutlich sauer reagirte, so entstand ein krystallinischer Niederschlag von der Zusammensetzung  $(2NaF + NbF_5) + (NaF + HF)$ . Wird dieses Salz im Platinlöffelchen erhitzt, so wird es blau schmilzt aber nicht; bei stärkerer Hitze wird es wieder weiss.

Die von diesem Salze getrennte Flüssigkeit gab durch Abdampfen ein zweites krystallinisches Salz von der Zusammensetzung  $(NaF + NbF_5) + (NaF + HF)$ .

Die Mutterlauge von diesem Salze, längere Zeit in einer Platinschale aufbewahrt, setzte ein blättrig krystallinisches Salz von der Zusammensetzung  $NaF + NbF_5$  ab.

Man sieht aus diesen Versuchen, dass das Niobfluorid sich in vielen Verhältnissen mit den alkalischen Fluormetallen und mit Fluorwasserstoff verbinden kann und wahrscheinlich wird dasselbe sich mit andern Fluormetallen auf eine ähnliche Weise in mannigfaltigen, aber doch einfachen Verhältnissen vereinigen können.

Auffallend ist es aber, dass unter den dargestellten Verbindungen keine sich findet, die den neutralen niob-sauren Salzen entspricht. Eine solche Verbindung müsste von der Zusammensetzung  $Rf + 2NbF_5$  sein.

Die Lösungen der Verbindungen des Niobfluorids mit den alkalischen Fluormetallen zeichnen sich dadurch aus,

dass in ihnen Schwefelsäure keine Trübung hervorbringt, und Niobsäure aus ihnen nicht fällt. Um das Niobfluorid in Niobsäure zu verwandeln, muss die Lösung mit einem Ueberschuss von Schwefelsäure abgedampft werden.

## IX.

### Chemische Mittheilungen.

Von

C. F. Schönbein.

(Aus den Verh. d. naturforschenden Gesellsch. in Basel.)

(Nachtrag zu der, in diesem Journ. Bd. LXXIV, p. 328 gemachten Mittheilung.)

#### 1. Ueber das Verhalten des Bittermandelöles zum Sauerstoff.

Aus den Thatsachen, welche über diesen Gegenstand a. a. O. mitgetheilt sind, glaubte ich den Schluss ziehen zu dürfen, dass wie die Elektricität und der Phosphor, so auch das Bittermandelöl das Vermögen besitze, unter Mitwirkung des Lichtes den gewöhnlichen Sauerstoff zu allotropisiren. Nachstehende Angaben lassen meines Bedünkens über die Richtigkeit dieser Folgerung keinen Zweifel übrig.

#### *Oxydation metallischer Elemente.*

1. *Arsen.* Meine früheren Versuche haben gezeigt, dass dieses Metall von dem ozonisirten Sauerstoff schon in der Kälte rasch zu Arsensäure oxydirt wird, während der gewöhnliche Sauerstoff diess nicht thut. Aus diesem Verhalten von  $O$  zu As erklärt sich die Thatsache, dass Arsenflecken vor einen durch  $O$  gehenden elektrischen Büschel gehalten, oder in stark ozonisirte Luft gebracht, schell verschwinden unter Zurücklassung von Arsensäure.



Lässt man auf einen mit Hilfe der Marsh'schen Methode um eine Glasröhre gelegten Arsenring einen Tropfen Bittermandelöl fallen, und dreht man die wagrecht gehaltene Röhre um ihre Achse so, dass das Oel den Metallring beständig umfließt, so wird letzterer rasch verschwinden, falls man diese Operation in beleuchteter atmosphärischer Luft vornimmt. Ist ein solcher Ring sehr dünn aber doch noch stark metallisch glänzend, und setzt man denselben in der vorhin erwähnten Weise der Einwirkung der unmittelbar von der Sonne beleuchteten Luft aus, so wird er schon nach 5—10 Secunden verschwunden sein, und selbst viel dickere Flecken sind unter diesen Umständen in wenigen Minuten vollständig oxydirt. Der auf der Röhre bleibende Rückstand ist ein Gemeng von Arsen- und Benzoësäure, wesshalb er auch feuchtes Lakmuspapier auf das Stärkste röthet.

2. *Antimon.* Nach meinen Erfahrungen oxydirt der ozonisirte Sauerstoff dieses Metall ungleich langsamer als das Arsen, so dass Antimonflecken ihren Metallglanz Tage lang in einer ozonisirten Luft behalten, worin gleich dicke Arsenflecken schon in wenigen Minuten sich oxydiren und daher verschwinden.

Behandelt man um Glasröhren gelegte, selbst noch so dünne Antimonringe ganz so wie vorhin beim Arsen erwähnt worden, so bleiben sie anscheinend gänzlich unverändert, wie lange sie auch der Einwirkung des unter den Einfluss des Bittermandelöles und Sonnenlichtes gehalten atmosphärischen Sauerstoffes ausgesetzt werden mögen.

Dieser zwischen den beiden sich sonst so ähnlichen Körpern bestehende grosse Unterschied des Verhaltens lässt sich daher auch benutzen, mittelst Bittermandelöles das Arsen vom Antimon leicht und rasch zu unterscheiden. zu welchem Behufe man einen Tropfen besagter Flüssigkeit auf den zu prüfenden Metallflecken fallen lässt und so verfährt, wie vorhin angegeben worden. Verschwindet der dünne Flecken nach wenigen Secunden (in der Sonne oder bei grösserer Dichte nach wenigen Minuten, so hat man es mit Arsen zu thun; bleibt er unverändert, so rührt derselbe von Antimon her.

3. *Cadmium*. Obwohl das Cadmium zu den oxydirbaren Metallen zählt, so wird es doch bei gewöhnlicher Temperatur von dem gewöhnlichen Sauerstoff nicht merklich angegriffen, während der ozonisirte Sauerstoff dasselbe schon in der Kälte oxydirt. Ganz wie  $O$  wirkt auch der unter dem Einflusse des Bittermandelöles und Lichtes stehende gewöhnliche Sauerstoff auf das Metall ein, das unter diesen Umständen in Oxyd übergeführt wird, welches mit der gleichzeitig gebildeten Benzoëssäure sich verbindet. Um in einfachster Weise von der raschen Oxydation dieses Metalles sich zu überzeugen, lasse man einige Tropfen Bittermandelöl auf ein cylindrisches Cadmiumstäbchen fallen und drehe dasselbe, wagrecht gehalten, in der besonneten Luft einige Minuten lang um seine Achse. Unter diesen Umständen bildet sich schon so viel benzoësaures Cadmiumoxyd auf dem beölten Theile des Stäbchens, dass derselbe mit wässrigem Schwefelwasserstoff übergossen stark gelb sich färbt in Folge gebildeten Schwefelcadmiums.

4. *Blei*. Gemäss meinen frühern Versuchen wird dieses Metall bei gewöhnlicher Temperatur durch ozonisirten Sauerstoff zu Superoxyd oxydirt; während der gewöhnliche Sauerstoff in der Kälte gegen das Blei vollkommen gleichgültig sich verhält. Lässt man auf ein Stückchen Bleiblech von reiner Oberfläche einige Tropfen Bittermandelöl in unmittelbar von der Sonne beleuchteter atmosphärischer Luft auch nur wenige Secunden lang rasch hin und her fließen, und giesst man hierauf wässrige Schwefelwasserstoffsäure auf die beölten Stellen, so werden diese von dem entstandenen Schwefelblei augenblicklich stark schwarzbraun gefärbt. Natürlich bildet sich unter diesen Umständen ebenfalls ein Benzoat, weil neben dem Blei auch der Benzoylwasserstoff zu Benzoëssäure sich oxydirt und kein Bleisuperoxyd entstehen kann, insofern  $PbO_2$  mit Bittermandelöl nach meinen Beobachtungen allmählich in benzoësaures Bleioxyd sich umsetzt.

5. *Kupfer*. Kaum ist nöthig zu bemerken, dass der ozonisirte Sauerstoff das Kupfer schon in der Kälte oxy-

dirt, was bekanntlich der gewöhnliche nicht thut. Anders ist das Verhalten von O bei Anwesenheit des Bittermandelöles und unter Mitwirkung des Lichtes. Lässt man bei lebhaftem Sonnenschein auf einem blanken Kupferblech einige Tropfen des genannten Oeles schnell hin und her laufen, so färbt sich letzteres rasch' blaugrün und erstarrt bald zu einer gleichgefärbten krystallinischen Masse, welche ein Gemenge von Kupferoxydbenzoat und Benzoësäure ist. In völliger Dunkelheit zeigt sich diese Reaction kaum, aber schon merklich im zerstreuten — und natürlich am raschesten im unmittelbaren Sonnenlicht.

6. Silber. Bekanntlich wird dieses Metall vom gewöhnlichen Sauerstoff weder in der Kälte noch bei erhöhter Temperatur auch nur spurenweise oxydirt, während es nach meinen Erfahrungen durch den ozonisirten Sauerstoff schon in der Kälte ziemlich rasch in Superoxyd verwandelt wird. Unter dem gleichzeitigen Einflusse des Bittermandelöles und Sonnenlichtes vermag aber auch der gewöhnliche Sauerstoff das Silber ziemlich rasch zu oxydiren, wie aus folgenden Angaben erhellen wird.

Behandelt man ein polirtes Stück chemisch reines Silberblech gerade so, wie vorhin beim Kupfer erwähnt worden, so werden die mit Bittermandelöl benetzten Stellen des Metalles schon nach einer halben Minute durch wässrigen Schwefelwasserstoff deutlich gebräunt werden in Folge des bereits gebildeten Silberoxydbenzoates, und bewegt man im Sonnenlichte das Oel einige Minuten lang auf dem Silberbleche hin und her, so wird letzteres beim Uebergiessen mit wässriger Schwefelwasserstoffsäure durch das unter diesen Umständen sich bildende Schwefelsilber sehr stark gebräunt. Nach kurzer Zeit erstarrt das Oel in der besonneten Luft zu einer weissen krystallinischen Masse, die aus Silberbenzoat und Benzoësäure besteht; und weil bekanntlich jenes Salz im Sonnenlichte sich bräunt, so nimmt in demselben die besagte krystallinische Masse auch eine braune Färbung an. Dass unter den erwähnten Umständen kein Silbersuperoxyd sich bildet, hat den gleichen Grund, wesshalb bei Anwendung von Blei

unter denselben Verhältnissen kein Superoxyd entstehen kann.

### *Oxydation geschwefelter Metalle.*

Wie ich schon längst gezeigt, verwandelt der ozonisirte Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur eine Reihe von Schwefelmetallen in Sulfate, und am raschesten erleidet das Schwefelblei und Schwefelkupfer diese Oxydation, wie man daraus ersieht, dass durch die genannten Schwefelmetalle gebräunte Papierstreifen in stark ozonisirter Luft schnell weiss werden, was in gewöhnlichem Sauerstoff nicht geschieht.

Solche gebräunte Streifen verfertigt man sich am besten aus ungeleimtem dünnen Postpapier, welches man in verdünnte Lösungen eines Blei- oder Kupfersalzes taucht, und nachdem es völlig trocken geworden in eine Schwefelwasserstoffgas haltende Glasglocke einführt. So zubereitete Papiere dienen auch dazu, die oxydirende Wirkung, welche der unter dem Einflusse des Bittermandelöles und Lichtes stehende gewöhnliche Sauerstoff auf die besagten Schwefelmetalle hervorbringt, in bequemster Weise augenfällig zu machen.

Mässig stark gebräuntes, von Schwefelblei oder Schwefelkupfer durchdrungenes Papier mit Bittermandelöl getränkt, bleicht sich schon in starkem zerstreuten Licht an der Luft in wenigen Minuten vollkommen aus und im unmittelbaren Sonnenlichte natürlich noch viel schneller.

Schliesslich erwähne ich noch eines bemerkenswerthen Falles von rascher Oxydation, welche der gewöhnliche Sauerstoff unter dem Berührungseinflusse des Bittermandelöles gerade so bewerkstelligt, wie diess der ozonisirte Sauerstoff thut. Letzterer wird augenblicklich von gelöstem Eisenoxydsalz aufgenommen, indem die Basis desselben in Oxyd übergeht, wie schon daraus erhellt, dass aus einer solchen Lösung ein schwer lösliches Oxydsalz sich abscheidet. Schüttelt man eine Lösung von reinem schwefelsauren Eisenoxydal mit Bittermandelöl und gewöhnlichem Sauerstoff im Sonnenlichte zusammen, so erzeugen sich rasch merkliche Mengen eines solchen Salzes

Aus den voranstehenden Angaben erhellt somit, dass unter dem gleichzeitigen Einflusse des Bittermandelöles und Lichtes der gewöhnliche Sauerstoff eine Reihe von Oxydationswirkungen hervorbringt, welche derselbe unter sonst gleichen Umständen für sich allein entweder gar nicht oder viel langsamer zu bewerkstelligen vermöchte, die aber der ozonisirte Sauerstoff, ohne irgend einer weiteren Vermittelung zu bedürfen, rasch zu Stande bringt. Wir dürfen desshalb auch aus den obenerwähnten Thatsachen den Schluss ziehen, dass der gewöhnliche Sauerstoff vollständig unter dem gedoppelten Einflusse des Bittermandelöles und Lichtes gerade so wie durch Phosphor oder Elektrizität verändert, d. h. ozonisirt wird.

Dass die Zahl der Materien, welche nach Art des Phosphors entweder für sich allein oder unter Beihülfe des Lichtes den unthätigen Sauerstoff in thätigen überführen, täglich wächst und unter denselben so viele organische Substanzen sich befinden, ist ein Umstand, welcher gewiss alle Beachtung verdient, und ich gebe mich gerne der Hoffnung hin, dass die Ermittlung der so augenscheinlichen Wirksamkeit des Bittermandelöles Einiges dazu beitragen werde, die Aufmerksamkeit der wissenschaftlichen Chemiker auf ein Forschungsgebiet hinzulenken, welches nach meinem Dafürhalten dieselbe in hohem Grade verdient und auf dem früher oder später Thatsachen von der grössten Bedeutung für die theoretische Chemie und Physiologie werden aufgefunden werden.

## 2. Ueber die Gleichheit des Einflusses, welchen in gewissen Fällen die Blutkörperchen und Eisenoxydsalze auf die chemische Thätigkeit des gebundenen Sauerstoffes ausüben.

In einer frühern Mittheilung habe ich gezeigt, dass der in dem Wasserstoffsperoxyd, dem Erzeugnisse der langsamen Verbrennung des Aethers und dem ozonisirten Terpenthinöl enthaltene active Sauerstoff für sich allein manche Oxydationswirkungen nur langsam hervorbringt, diess aber viel rascher bei Anwesenheit der Blutkörperchen thue.

Meinen neuesten Erfahrungen gemäss giebt es noch andere Materien, welche nach Art der Blutkörperchen wirken, und zeichnen sich als solche ganz besonders die Eisenoxydulsalze aus, wie diess die nachstehenden Angaben zeigen werden.

*Wasserstoffsperoxyd.* Wie schon früher von mir beobachtet worden, scheidet  $\text{HO}_2$  nicht sofort Jod aus dem Jodkalium ab und vergeht immer einige Zeit, bis die Zersetzung dieses Salzes bemerklich wird, woher es kommt, dass mein ozonoscopisches Papier oder Jodkaliumstärkekleister durch Wasserstoffsperoxyd nicht augenblicklich gebläut wird und diese Färbung nur allmählich eintritt.

Wie nun meinen ältern Beobachtungen zufolge die Anwesenheit im Wasser gelöster Blutkörperchen eine rasche Bläuung des mit  $\text{HO}_2$  vermischten jodkaliumhaltigen Stärkekleisters verursacht, so auch die Gegenwart einer Eisenoxydulsalzlösung. Vermischt man mit etwa 5 Grm. dünnen jodkaliumhaltigen Kleisters (aus 1 Theil Jodkalium, 5 Theilen Stärke und 200 Theilen Wasser bereitet) einige Tropfen verdünnten Wasserstoffsperoxydes und setzt man diesem Gemenge einen oder zwei Tropfen einer verdünnten Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul (aus 1 Theile des Salzes und 400 Theilen Wasser erhalten) zu, so erfolgt beinahe augenblicklich tiefste Bläuung.

Nach meinen Beobachtungen wird die Guajaktinctur durch blosses Wasserstoffsperoxyd gar nicht gebläut, erfolgt aber diese Färbung bei Anwesenheit gelöster Blutkörperchen, und ganz wie diese wirken auch die gelösten Eisenoxydulsalze. Ein Gemisch von etwa 5 Grm. frisch bereiteter harzarter Guajaktinctur und einigen Tropfen Wasserstoffsperoxyd bläut sich rasch beim Zufügen eines Tropfens der erwähnten verdünnten Eisenvitriollösung, gerade so wie durch einige Tropfen gelöster Blutkörperchen.

Indigolösung wird nach meinen Erfahrungen durch Wasserstoffsperoxyd für sich allein nur langsam zerstört, ungleich rascher aber bei Anwesenheit von Blutkörperchen. Färbt man verdünntes Wasserstoffsperoxyd durch Indigolösung stark blau, so wird dieses Gemisch beim Zu-

fügen kleiner Mengen der verdünnten Eisenvitriollösung beinahe augenblicklich entfärbt.

*Erzeugniss der langsamen Verbrennung des Aethers.* Das vom Wasser aufgenommene Erzeugniss der langsamen Verbrennung des Aethers, dessen Darstellung ich in einer frühern Mittheilung beschrieben habe, besitzt zwar unmittelbar nach seiner Bereitung das Vermögen, für sich allein den Jodkaliumkleister augenblicklich auf das Tiefste zu bläuen, büsst aber dasselbe schon nach 12—24 Stunden ein, obwohl die Flüssigkeit immer noch übertragbaren, d. h. solchen Sauerstoff enthält, welcher unter dem Einflusse der Blutkörperchen bestimmt werden kann, aus dem Jodkalium rasch Jod abzuscheiden, woher es kommt, dass Jodkaliumkleister mit kleinen Mengen des besagten Aetherproductes vermengt, bei Zusatz von Blutkörperchenlösung sich schnell auf das Tiefste bläut. Lässt man in ein Gemeng von etwa 5 Grm. des oben erwähnten verdünnten Jodkaliumkleisters und einigem Aetherproduct einen oder zwei Tropfen der verdünnten Eisenvitriollösung fallen, so färbt sich das Ganze sofort tiefblau.

Wie durch Blutkörperchenlösung die mit älterm Aetherproduct vermischte Guajakinctur gebläut wird, so auch durch die verdünnte Eisenvitriollösung. Einige Grammen der mit Aetherproduct versetzten Harzlösung erfordern zu ihrer Bläuerung nur einen, höchstens zwei Tropfen der verdünnten Eisenvitriollösung; denn wird von letzterer mehr zugefügt, so verschwindet die Färbung wieder.

Durch Indigolösung stark gebläutes Aetherproduct wird bei Anwesenheit gelöster Blutkörperchen ungleich rascher entfärbt, als diess ohne sie geschieht; wendet man anstatt der letztern Eisenvitriollösung an, so erfolgt die Zerstörung des Indigoblaues ebenfalls beinahe augenblicklich.

*Ozonisirtes Terpentinöl.* Bekanntlich verhält sich nach meinen Erfahrungen diese Flüssigkeit gegen jodkaliumhaltigen Stärkekleister, Indigolösung und Guajakinctur wie das Wasserstoffsuperoxyd und Aetherproduct: für sich allein bläut das ozonisirte Terpentinöl den Jodkaliumkleister nur langsam, entfärbt es die Indigolösung ebenfalls nur

nach und nach und bläut es die Guajactinctur gar nicht, während die Anwesenheit der Blutkörperchen die rasche Bläuung des Jodkaliumkleisters und der Guajactinctur, wie auch ziemlich schnell die Zerstörung der Indigolösung verursacht. 5 Grm. des oben erwähnten Jodkaliumkleisters mit zwei oder drei Tropfen stark ozonisirten Terpentinöles zusammen geschüttelt und dann mit einigen Tropfen Eisenvitriollösung vermischt, färben sich unverweilt tiefblau; mit ozonisirtem Terpentinöl vermengte Indigotinctur entbläut sich augenblicklich beim Zufügen kleiner Mengen der gleichen Eisensalzlösung und werden 5 Grm. harzarter Guajactinctur, die nur einen Tropfen ozonisirtes Terpentinöl enthalten, durch einen Tropfen Eisenvitriollösung tief gebläut.

Aus diesen Thatsachen erhellt, dass das schwefelsaure Eisenoxydul ganz so wie die Blutkörperchen wirkt, d. h. beide Materien den in dem Wasserstoffsperoxyd, dem Aetherproduct und dem ozonisirten Terpentinöl enthaltenen übertragbaren Sauerstoff zur raschen chemischen Thätigkeit bestimmen, oder, was dasselbe ist, ihm die gleiche Wirksamkeit ertheilen, welche dem freien ozonisirten Sauerstoff zukommt.

Wie chemisch verschieden nun aber auch die Eisenoxydulsalze von den Blutkörperchen sind, so findet doch zwischen Beiden wenigstens eine Gleichheit statt: die Eisen wie die Andern enthalten Eisen, und eben diese Gemeinschaftlichkeit eines ihrer Bestandtheile scheint mir aller Vermuthung Raum zu geben, dass die Blutkörperchen ihre so merkwürdige chemische Wirksamkeit dem in ihnen enthaltenen Eisen gerade so verdanken, wie ohne allen Zweifel die gleiche von den Eisenoxydulsalzen gezeigte Reactionsweise durch ihren Eisengehalt bedingt wird. In welchem Zustande das Eisen in den Blutkörperchen sich befindet, wissen wir dermalen noch nicht: einige Chemiker lassen dasselbe als Metall, Andere als Oxydul oder Oxyd darin vorhanden sein, über welche Verschiedenheit der Ansichten man sich um so weniger wundern darf, als noch nicht einmal bekannt ist, in welchem Zustande das Eisen in den sogenannten Eisenoxydulsalzen existirt. Der Eisen-



vitriol z. B. wird von den Einen als  $F + SO_4$ , von Andern als  $FeO + SO_3$  angesehen.

In welchem Zustande aber auch das Eisen in den Blutkörperchen und den Eisenoxydulsalzen existiren mag, Thatsache ist, dass beide ausserordentlich begierig sind activen Sauerstoff aufzunehmen; die ersteren, wie diese meine und Dr. Hiss' Versuche gelehrt haben, um gänzlich zu unorganischen Verbindungen oxydirt, die andern, um in Eisenoxydsalze übergeführt zu werden. Von den gelösten Eisenoxydulsalzen ist ferner wohl bekannt, dass sie selbst durch gewöhnlichen Sauerstoff allmählich in Oxydsalze verwandelt werden, und von dem dritten Sauerstoffäquivalent des Eisenoxydes, dass es im übertragbaren oder activen Zustand existirt. Ich bin desshalb auch geneigt anzunehmen, dass den Eisenoxydulsalzen das Vermögen zukomme, den gewöhnlichen Sauerstoff in ozonisirten überzuführen in ähnlicher Weise, wie diess das Stickoxyd ( $NO_2$ ) thut, welches mit O die Untersalpetersäure  $= NO_2 + 2O$  erzeugt. Da nun auch das Eisenoxydul, in Berührung mit O gesetzt, sich schnell in  $Fe_2O_3 + O$  verwandelt, so schliesst hieraus zu erhellen, dass in den Eisenoxydulsalzen  $FeO$  vorhanden und dieses Oxydul es sei, welches den genannten Salzen die Fähigkeit ertheilt, die chemische Thätigkeit des Sauerstoffes zu steigern.

Aus der Gleichheit der Wirkung, welche die Lösungen der Blutkörperchen und Eisenoxydulsalze in den oben erwähnten Fällen hervorbringen, möchte man daher auch geneigt sein zu schliessen, dass der Zustand, in welchem beide Arten von Substanzen das Eisen enthalten, der gleiche, d. h. in denselben Eisenoxydul vorhanden sei.

Herr Prof. Hiss theilte mir die interessante Thatsache mit, dass nach seinen Versuchen die chemische Wirksamkeit der Blutkörperchen in eben dem Maasse abnehme, in welchem denselben das Eisen entzogen werde.

Auch diese Thatsache scheint zu Gunsten der Vermuthung zu sprechen, dass die Blutkörperchen ihrem Eisengehalt das Vermögen verdanken, die chemische Thätigkeit des Sauerstoffes zu erhöhen.

Hiezu kommt noch die weitere Thatsache, dass Blutkörperchenlösung weder durch die Siedhitze, noch selbst durch theilweise Fäulniss dieses merkwürdige Vermögen inbüsst, was anzudeuten scheint, dass letzteres weniger auf einer bestimmten Organisation, als auf dem Eisengehalt der Blutkörperchen beruhe.

Wenn nun aber auch die erwähnten thatsächlichen Gründe es wahrscheinlich machen, dass der Eisengehalt der Blutkörperchen im engsten Zusammenhange stehe mit deren Fähigkeit, den Sauerstoff zu erregen, so dürfen wir liess, wie ich glaube, doch noch nicht für entschieden halten, und zwar der Thatsache wegen, dass es auch eisenreiche organische Substanzen giebt, welchen das Vermögen zukommt, den unthätigen Sauerstoff in thätigen überzuführen und eben deshalb Oxydationen zu veranlassen, welche der gewöhnliche Sauerstoff für sich allein nicht zu bewerkstelligen vermochte, wie z. B. das Bittermandelöl u. a. m. Es muss daher immer noch als eine Möglichkeit erscheinen, dass die Blutkörperchen ihr chemisches Erregungsvermögen unabhängig von ihrem Eisengehalte besitzen. Mag dem jedoch sein, wie ihm wolle, jedenfalls scheint mir die Thatsache, dass in manchen Fällen die Blutkörperchen und Eisenoxydulsalze die gleiche chemische Function verrichten, ein eigenthümliches Interesse den physiologischen Chemikern darzubieten und für sie die Auforderung zu enthalten, diesem Gegenstande ihre Aufmerksamkeit zu schenken.

### 3. Ueber die Entbläuung der Indigolösung durch saure Sulfit.

Wie wohl bekannt besitzt die schweflige Säure das Vermögen, die meisten rothen und blauen Blumenfarbstoffe zu entfärben, ohne jedoch dieselben zu zerstören, wie daraus erhellt, dass deren Färbung wieder hervorgerufen werden kann, durch alle die Mittel, welche die genannte Säure entweder aus diesen Pigmenten entfernen, wie Schwefelsäure, Phosphorsäure u. s. w.; oder zersetzen, wie durch Schwefelwasserstoff; oder zu Schwefelsäure oxydiren, wie durch ozonisirte oder besonnete Sauerstoff, das ozonisirte

Terpentinöl, Chlor u. s. w. Meine Versuche haben ferner gezeigt, dass selbst die an alkalische Basen gebundene und vollkommen neutralisirte Säure gegenüber den meisten blauen und rothen Pflanzenpigmenten noch dieses Entfärbungsvermögen besitzt. Was das in Schwefelsäure gelöste Indigoblau betrifft, so wird dasselbe zwar auch noch von der schwefligen Säure entfärbt, jedoch in einem sehr schwachen Grade und nicht plötzlich, und ungefähr eben so verhalten sich die Lösungen der neutralen Sulfit. Viel kräftiger und rascher entfärbend wirken aber die sauren Sulfit auf die Indigolösung ein, wie aus nachstehenden Angaben erhellen wird.

Uebersättigt man gelöstes Kali, Natron oder Ammoniak mit wässriger schwefliger Säure so, dass Lakmuspapier dadurch nur noch mässig stark geröthet wird, oder löst man Bittererde, Zinkoxyd u. s. w. in der gleichen Säure auf, so werden Flüssigkeiten erhalten, welche die Indigotinctur augenblicklich zu entbläuen vermögen. Tröpft man z. B. in gelöstes saures Ammoniaksulfit Indigotinctur so verschwindet die blaue Färbung derselben sofort und wird ein Gemisch erhalten, welches braungelbes Licht durchlässt und kupferrothes zurückwirft, welches letztere Verhalten man durch Schütteln sehr augenfällig machen kann. Die Lösungen aller der von mir geprüften sauren Sulfit verhalten sich auf die gleiche Weise; doch will ich nicht unbemerkt lassen, dass das Entbläuungsvermögen des schwefligsauren Kupferoxydes etwas stärker als dasjenige der übrigen Sulfit ist und dieses Salz überdies noch einige andere Eigenthümlichkeiten zeigt, deren weiter unten Erwähnung geschehen soll.

Die mittelst irgend eines sauren Sulfites aufgehobene blaue Färbung kann durch eine Reihe sehr verschiedenartiger Mittel wieder hervorgerufen werden.

1. *Durch stärkere Säuren.* Vermischt man mit der entfärbten Tinctur Vitriolöl, Phosphorsäure, Salzsäure oder Essigsäure in gehöriger Menge, so färbt sich die Flüssigkeit sofort wieder blau.

2. *Durch Alkalien.* Kleine Mengen von Kali-, Natron-

oder Ammoniaklösung stellen die blaue Färbung der entfärbten Indigotinctur augenblicklich wieder her.

3. *Durch Wasser.* Starke Verdünnung mit Wasser wirkt ähnlich den Säuren und Alkalien.

4. *Durch Weingeist und Holzgeist.* Diese Flüssigkeiten verhalten sich gegen die entbläute Tinctur, wie das Wasser, zeigen jedoch eine grössere Wirksamkeit als dieses, d. h. es ist weniger Holzgeist oder Weingeist als Wasser zur Herstellung der Farbe nöthig.

5. *Durch Bittermandelöl.* Schüttelt man, auch unter Ausschluss der Luft, diese Substanz mit entbläuter Indigotinctur zusammen, so färbt sich letztere wieder blau.

6. *Durch Chlor, Brom, Jod und Hypochlorite.* Die wässrigen Lösungen dieser Materien rufen die Färbung der entbläuten Indigotinctur augenblicklich wieder hervor, wobei es sich von selbst versteht, dass sie nicht im Ueberschuss angewendet werden dürfen, weil sonst das Indigo blau zerstört wird.

7. *Durch Schwefelwasserstoff.* Leitet man Schwefelwasserstoffgas durch die entfärbte Indigolösung, so bläut sie sich wieder unter Fällung von Schwefel.

8. *Durch Erwärmung.* Erhitzt man die entbläute Indigotinctur, so verschwindet die braungelbe Färbung und geht durch Missfarben in reines Blau über, sich um so tiefer färbend, je höher die Temperatur steigt, um bei erfolglicher Abkühlung jedoch wieder braungelb zu werden. Wie oft man auch die Flüssigkeit erwärmen oder abkühlen mag, so treten immer die erwähnten Farbenveränderungen ein.

9. *Durch Abkühlung.* Stellt man in einem Probegläschen die entbläute Indigolösung in ein Kältegemisch von Schnee und Salzsäure, so erstarrt die Flüssigkeit rasch zu einem violetten Eis, welches bei weiter gehender Abkühlung blau wird. Kaum ist nöthig zu bemerken, dass die Schmelzung dieses Eises wieder eine braungelbe Flüssigkeit liefert, welche sich bei Erhöhung der Temperatur abermals blau färbt.

Bemerkenswerth ist, dass die durch gelöstes Kupferoxydsulfit entbläute Indigotinctur weder bei der Erwär-

mung noch Abkühlung wieder blau wird. Durch Erhitzung wird sie im Gegentheil noch heller braungelb, als sie es bei gewöhnlicher Temperatur war; erhält man sie aber einige Minuten lang im Sieden, so färbt sie sich smaragdgrün, um bei der Abkühlung wieder braungelb zu werden. Beifügen will ich noch, dass die durch schwefligsaures Kupferoxyd entbläute Indigotinctur die Zurückwerfung von kupferrothem Lichte am stärksten zeigt.

Aus den voranstehenden Angaben erhellt, dass die durch die sauren Sulfito bewerkstelligte Entbläuung der Indigotinctur weder auf einer Zerstörung noch einer Desoxydation des Farbstoffes beruht; auf ersterer nicht, weil die ursprüngliche Färbung desselben wieder hergestellt werden kann, und auf einer Desoxydation desshalb nicht, weil besagte Färbung sowohl durch oxydirende als desoxydirende Mittel (durch Hypochlorite und Schwefelwasserstoff) sich wieder hervorrufen lässt, ja diess sogar geschehen kann ohne ein chemisches Agens, nämlich durch blosse Erwärmung oder starke Abkühlung.

Was nun die nächste Ursache der Wiederbläuung durch stärkere Säuren betrifft, so ist sie wohl in der Zersetzung der Sulfito zu suchen, welche jene bewerkstelligen Alkalien mögen dadurch wirken, dass sie die sauren Sulfito neutralisiren, in welchem Zustande diese Salze schwächer entbläuen, als diess die sauren thun. Worauf die Wiederherstellung der Färbung der Indigotinctur durch Vermischung mit Wasser, Weingeist, Holzgeist, Bittermandelöl, Erwärmung oder Erkältung beruht, weiss ich nicht anzugeben. Schwefelwasserstoff wirkt zersetzend auf die Sulfito ein und bewirkt dadurch zunächst die Wiederbläuung der Indigotinctur.

Dass die Sulfito ihr Entfärbungsvermögen nur innerhalb gewisser Temperaturgrenzen zeigen, ist ein Verhalten, welches auch der schwefligen Säure zukommt. Eine durch gasförmige  $\text{SO}_2$  völlig gebleichte Blume, z. B. eine Rose, färbt sich bei einer Temperatur von  $100^\circ$  (im Wasserdampf) roth, um bei der Abkühlung sofort wieder weiss zu werden, so dass man eine solche Blume (mittels Erwärmung und Abkühlung) in einer Minute dreissig Male

gebleicht und wieder gefärbt sehen kann. Eben so ist es von mir zu seiner Zeit gezeigt worden, dass z. B. der durch wässrige schweflige Säure entfärbte Pigmentauszug einer rothbraunen Dahlie schon bei 20—30° unter Null ein lebhaft roth gefärbtes Eis liefert, wie sich dieser Auszug auch bei der Erhitzung wieder färbt.

Vor einigen Jahren fand ich, dass beim Durchgang eines Stromes durch wässrige schweflige Säure an der negativen Elektrode eine braungelbe Flüssigkeit entsteht, welche sowohl für sich allein als an Salzbasen gebunden eine ganz ausserordentlich stark entbläuende Wirkung auf die Indigolösung hervorbringt, eine ohne allen Vergleich stärkere Wirkung als diejenige ist, welche die schweflige Säure und selbst die sauren Sulfit verursachen. In völlig gleicher Weise verhält sich die braungelbe Flüssigkeit, welche sofort beim Zusammenbringen von Zink- oder Eisenfeile mit wässriger schwefliger Säure entsteht. (S. dies. Journ. LVI, 203.)

Wie gross der Unterschied zwischen dem Entbläuungsvermögen des sauren schwefligsauren Zinkoxydes und demjenigen der durch die Berührung der schwefligen Säure mit metallischem Zink entstandenen Flüssigkeit ist, mag aus folgender Angabe erhellen. Zehn Grammen wässriger schwefliger Säure, die mit Zinkoxyd geschüttelt worden, vermochten höchstens zwei Gramme einer normalen Indigotinctur zu entbläuen, während zehn Grammen der gleichen Säure auf Zinkfeile gegossen tausend Gramme der erwähnten Indigolösung entfärbten, ohne dass deren Entbläuungsvermögen noch gänzlich erschöpft gewesen wäre.

Wie aus den in der erwähnten Abhandlung gemachten Angaben hervorgeht, beruht auch diese Entbläuung der Indigotinctur weder auf einer Zerstörung noch Desoxydation des Farbstoffes, indem durch eine Reihe von Mitteln, namentlich auch durch oxydirende und desoxydirende, die blaue Färbung der Indigolösung sich wieder herstellen lässt. Worin der Grund der letzterwähnten Entbläuung der Indigotinctur liegt, kann ich eben so wenig angeben, als sagen, wesshalb die schweflige Säure oder die Sulfit

die Färbung so vieler rothen und blauen Blumenpigmente aufheben; bemerkenswerth ist aber jedenfalls, dass die sonst so verschiedenen Verbindungen, welche derartige Bleichwirkungen hervorbringen, alle Schwefel enthalten: die schweflige Säure, die Sulfit, der Wasserstoffschwefel ( $\text{HS}_2$ ) und die braungelbe vorhin erwähnte saure Flüssigkeit und deren Salze.

#### 4. Ueber die Bildung des Bleisuperoxydes aus basisch-essigsauerm Bleioxyd mittelst Wasserstoffsperoxydes oder ozonisirten Terpentinöles.

Gewöhnliches Sauerstoffgas verhält sich gegen den Bleiessig völlig gleichgültig; denn wie lange man auch jenes durch die Salzlösung strömen lässt, so scheidet sich aus ihr doch keine Spur von Mennige oder Bleisuperoxyd ab. Anders der ozonisirte Sauerstoff, welcher nach meinen Versuchen das basische Salz in Bleizucker überführt dadurch, dass er einen Theil des Oxydes jenes Salzes in Superoxyd verwandelt, wie schon aus der Thatsache erhellt, dass mit Bleiessig getränkte Papierstreifen in stark ozonisirter Luft aufgehangen allmählich auf das Tiefste sich bräunen, welche Färbung von dem unter diesen Umständen gebildeten Bleisuperoxyde herrührt.

Das anfänglich sich bildende Superoxyd scheidet sich jedoch nicht rein ab, sondern reisst aus dem Bleiessig basisches Oxyd mit sich fort, so dass der zuerst erscheinende Niederschlag hellgelb aussieht, welcher jedoch bei fortgehender Einwirkung des ozonisirten Sauerstoffes pomeranzengelb und endlich tiefbraun wird, woraus erhellt, dass auch das mit dem Superoxyd aus dem Bleiessig tretende Oxyd in  $\text{PbO}_2$  übergeführt wird. Mit Bleioxydhydrat behaftete Papierstreifen verhalten sich in der That ganz so, wie die mit Bleiessig getränkten: erst färben sie sich in ozonisirter Luft strohgelb, dann orange und endlich braun. So lange der durch ozonisirten Sauerstoff aus dem Bleiessig gefällte Niederschlag noch gelb erscheint, löst er sich leicht in starker Essigsäure auf, gerade so, wie diess die Mennige thut, und liefert wie diese damit auch eine eminent oxydirende Flüssigkeit, aus welcher sich all-

mittelst Wasserstoffsperoxydes oder ozonisirten Terpentinöles. 89

mählich Bleisuperoxyd ausscheidet. (S. meine Abhandlung „über die Verbindbarkeit metallischer Superoxyde mit Säuren“. D. Journ. LXXIV, 315.)

*Bildung des Bleisuperoxydes mittelst Wasserstoffsperoxyd.*  
Da nach meiner Annahme ein Sauerstoffäquivalent dieser beiden Verbindungen im  $\overset{\circ}{\text{O}}$ -Zustande sich befindet, so hielt ich es für wahrscheinlich, das  $\text{HO}_2$  mit Bleiessig ebenfalls  $\text{PbO}_2$  zu erzeugen vermöge, und nachstehende Angaben werden zeigen, dass dem so ist. Lässt man in verdünntes Wasserstoffsperoxyd (mittelst  $\text{BaO}_2$  und Fluorkieselwasserstoffsäure bereitet) einige Tropfen Bleiessig fallen, so entsteht ein braungelber Niederschlag, welcher ein Gemenge von Bleisuperoxyd und basischem Oxyd ist. Dieser Niederschlag entfärbt sich jedoch bald wieder von selbst unter Entwicklung von Sauerstoffgas. Hieraus erhellt, dass  $\text{HO}_2$  einen Theil seines Sauerstoffes auf das Oxyd des Bleisalzes überträgt, um  $\text{PbO}_2$  zu bilden, welches ebenfalls aus dem basischen Salze einiges  $\text{PbO}$  fortreisst, dass aber dieses Superoxyd unmittelbar nach seiner Entstehung zersetzend auf das noch vorhandene  $\text{HO}_2$  einwirkt und dabei selbst zu Bleioxyd reducirt wird, wie eine solche gegenseitige Zersetzung bekanntlich auch stattfindet, wenn mit oxydfreiem Bleisuperoxyd oxydirtes Wasser in Berührung gesetzt wird.

*Bildung des Bleisuperoxydes mittelst ozonisirten Terpentinöles.* Schon vor Jahren zeigte ich, dass die Camphenöle das Vermögen besitzen, den gewöhnlichen Sauerstoff zu ozonisiren und mit  $\overset{\circ}{\text{O}}$  als solchem sich zu vergesellschaften, wodurch sie zu kräftig oxydirenden Agentien werden. Da dem Terpentinöl diese Eigenschaft in einem besonders ausgezeichneten Grade zukommt, so eignet sich dasselbe in seinem ozonhaltigen Zustande am besten zur Anstellung von Oxydationsversuchen.

In einer meiner frühern Mittheilungen ist bereits erwähnt worden, dass in Bezug auf chemische Wirkungsweise das ozonisirte Terpentinöl dem Wasserstoffsperoxyde gleiche, dass z. B. jenes wie dieses nur unter dem Einflusse von Blutkörperchen- oder Eisenvitriollösung die



Guanjaktinctur bläue u. s. w. Nachstehende Angaben werden zeigen, dass auch noch in anderweitigen Beziehungen beide  $\overset{\circ}{\text{O}}$ -haltigen Flüssigkeiten einander sehr ähnlich sich verhalten.

Zunächst will ich bemerken, dass es mir in neuester Zeit gelungen ist, das Terpentinöl mit nicht weniger als 5,2 p. C. activen Sauerstoffes zu beladen, ein Grad von Ozonisation, welcher von mir bis dahin noch nie erreicht worden, und ich will beifügen, dass dieser Sauerstoffgehalt mittelst Indigotinctur bestimmt wurde, die so titirt ist, dass zehn Gramme derselben durch ein Milligramm ozonisirten Sauerstoff völlig entbläut werden. Ein Gramm des besagten Terpentinöles vermochte daher 520 Gramme meiner Indigolösung zu zerstören, während das am stärksten ozonisirte Oel, welches ich früher erhalten hatte, nur 250 Gramme der titirten Tinctur zu entbläuen vermochte\*).

Schüttelt man ozonisirtes Terpentinöl von etwa 2 p. C.  $\overset{\circ}{\text{O}}$ -Gehalt mit Bleiessig lebhaft bei gewöhnlicher Temperatur zusammen, so färbt sich das Gemenge bald citronen-

---

\*) Nimmt man das Aequivalent des Terpentinöl zu 136 ( $\text{C}_{20}\text{H}_{34}$ ) an und würde mit demselben ein Aequivalent  $\overset{\circ}{\text{O}}$  als solcher verbunden sein, so enthielten 100 Theile eines solchen ozonisirten Oeles 5,2 Theile activen Sauerstoff. Wie man aus obiger Angabe erieht, hat das von mir ozonisirte Terpentinöl einen Procentgehalt an  $\overset{\circ}{\text{O}}$ , welcher der eben erwähnten Menge sehr nahe kommt. Berücksichtigt man nun, dass besagtes Oel schon merklich stark harzhaltig, somit ein Gemenge von Colophonium und ozonisirtem Terpentinöl ist, so darf man wohl annehmen, dass letzteres auf ein Aequivalent Oel wenigstens ein Aequivalent  $\overset{\circ}{\text{O}}$  enthalte.

Sollte sich das Terpentinöl nach Aequivalentverhältnissen mit ozonisirtem Sauerstoff verbinden, was ich für wahrscheinlich halte, so könnte es recht wohl eine Verbindung geben, welche  $\text{C}_{20}\text{H}_{34} + 2\overset{\circ}{\text{O}}$  wäre, d. h. den Elementen und stöchiometrischen Verhältnissen nach ganz so zusammengesetzt wie der gewöhnliche Campher, der  $\text{C}_{20}\text{H}_{34} + 2\overset{\circ}{\text{O}}$  ist. Es würden also diese beiden Verbindungen isomer sein, sich aber wesentlich dadurch von einander unterscheiden, dass die eine kräftigst oxydirte, der andern aber dieses Vermögen gänzlich abginge. In einem solchen Falle läge offenbar der nächste Grund der Isomerie dieser Verbindungen in der Verschiedenheit der allotropischen Zustände des in ihnen vorhandenen Sauerstoffes.

gelb und bei fortgesetztem Schütteln röthgelb, welche Färbung von ausgeschiedenem Bleisuperoxyd und Oxyd herrührt. Wird das so behandelte Terpentinöl durch Papier geseiht, so läuft es vollkommen klar und braunroth gefärbt durch das Filtrum und bleibt auf diesem eine rothgelbe Materie zurück, welche sich als ein Gemenge von  $PbO_2$  und  $PbO$  verhält. Aus dem filtrirten Terpentinöl setzt sich im Laufe von 24 Stunden eine rothgelbe Substanz ab, ebenfalls aus  $PbO_2$  und  $PbO$  bestehend, und erscheint nun die Flüssigkeit nur noch blassgelb gefärbt, was von Spuren gelösten Bleisuperoxydes herrührt.

Kaum habe ich nöthig zu bemerken, dass das durch  $PbO_2$  braunroth gefärbte Terpentinöl eine oxydirende Flüssigkeit ist, welche z. B. die Guajaktinctur und den Jodkaliumkleister aufs Tiefste bläut. Wässrige schweflige oder arsenige Säure entfärben das Oel augenblicklich unter Bildung von schwefel- oder arsensaurem Bleioxyd. Wird die aus dem braunrothen Terpentinöle freiwillig ausgeschiedene rothgelbe Substanz mittelst Weingeist von dem anhaftenden Oele befreit und dann mit reiner verdünnter Salpetersäure behandelt, so erhält man als Rückstand Bleisuperoxyd und gelöstes Bleioxydnitrat. Dieselbe rothgelbe Substanz löst sich in concentrirter Essigsäure auf und liefert damit eine Flüssigkeit, welche sich wie die Mennigelösung verhält, das heisst eminent oxydirende Eigenschaften besitzt, und aus welcher sich allmählich selbst in der Kälte Bleisuperoxyd abscheidet.

Hieraus folgt, dass die besagte rothgelbe Substanz  $PbO_2$  und  $PbO$  enthält, und aus diesen Thatsachen erhellt, dass der im ozonisirten Terpentinöl enthaltene active Sauerstoff mit einem Theile des im Bleiessig vorhandenen  $PbO$  zu  $PbO_2$  sich verbindet und letzteres ebenfalls basisches Oxyd aus der Salzlösung mit sich fortreisst.

Wendet man ein sehr stark ozonisirtes Terpentinöl an, ein solches z. B., das 5 p. C.  $O$  enthält, und fügt man ihm verhältnissmässig nur wenig Bleiessig zu, z. B. einige Tropfen auf zwei oder drei Gramme des Oeles, so färbt sich das Gemenge gar nicht, wie lange man es auch

schütteln mag. Bei Anwendung von etwas mehr Bleiessig kommt beim Schütteln zwar eine schwache gelbe Färbung zum Vorschein, welche aber bald wieder verschwindet. Den Bleiessig in noch grösserer Menge angewendet, z. B. ein Volumen desselben auf zwei Raumtheile ozonisirtes Oel, erhält man das weiter oben erwähnte Ergebniss: starke Färbung des Gemisches u. s. w. In welchem Verhältniss man aber auch Bleiessig und ozonisirtes Terpentinöl mit einander zusammen schütteln mag, nie wird oxydfreies Bleisuperoxyd erhalten, so wenig als mit Wasserstoffsperoxyd, eine Thatsache, welche in nachstehenden Angaben ihre Erklärung finden wird.

Das ozonisirte Terpentinöl, gleich dem Wasserstoffsperoxyd, hat das Vermögen, das Bleisuperoxyd in das basische Oxyd zurückzuführen, und indem es diese reducirende Wirkung hervorbringt, selbst seinen activen Sauerstoff zu verlieren, und der zwischen beiden  $\text{O}$ -haltigen Flüssigkeiten bestehende Unterschied zeigt sich nur darin dass das ozonisirte Terpentinöl in der angegebenen Beziehung weniger kräftig wirkt, als das Wasserstoffsperoxyd.

Wird wenig Bleisuperoxyd mit verhältnissmässig viel ozonisirtem Terpentinöl zusammengebracht, jedoch so dass diese Flüssigkeit noch eine deutlich braune Färbung zeigt, so verschwindet letztere beim Schütteln nach und nach unter Bildung von Bleioxyd, was nicht geschieht, wenn man zu diesem Versuche sauerstoffreies Terpentinöl anwendet, woraus allein schon erhellt, dass es nicht das Oel ist, welches dem  $\text{PbO}_2$  die Hälfte seines Sauerstoffes entzieht, um sich entweder noch stärker zu ozonisiren oder sich eigentlich zu oxydiren. Sauerstoffreies Oel, welches ich mit  $\text{PbO}_2$  vermengt 24 Stunden unter häufigem Schütteln bei gewöhnlicher Temperatur zusammen stehen liess, war nicht im Geringsten verändert und enthielt namentlich keine Spur activen Sauerstoffes, wie dies leicht mit Indigotinctur oder Jodkaliumkleister und Blutkörperchen oder Eisenvitriol ermittelt werden konnte.

Liess ich auf zehn Gramme ozonisirtes Terpentinöl

von dem ein Theil 300 Theile meiner titrirten Indigolösung zu zerstören vermochte, welches also 3 p. C. activen Sauerstoff enthielt, ein Gramm Bleisuperoxyd unter häufigem Schütteln 24 Stunden lang in der Kälte einwirken, so hatte dieses Oel sein oxydirendes Vermögen beinahe gänzlich verloren, so dass ein Gramm desselben kaum noch zehn Gramme der besagten Indigotinctur entbläuen konnte, das Oel also anstatt 3 p. C. höchstens noch ein Tausendstel activen Sauerstoff enthielt.

Hieraus ist abzunehmen, dass unter dem Berührungseinflusse des Bleisuperoxydes der mit dem Terpentinöle vergesellschaftete ozonisirte Sauerstoff verschwindet, gerade so wie unter dem gleichen Einflusse das Wasserstoffsperoxyd sein oxydirendes Vermögen dadurch einbüsst, dass dessen activer Sauerstoff in den unthätigen Zustand zurückgeführt und gasförmig entbunden wird.

Aus Terpentinöl, das 5 p. C. activen Sauerstoff enthält, mit Bleisuperoxyd in Berührung gesetzt, entwickelt sich unter schwacher Wärmeentbindung eine merkliche Menge von Gas, dessen Natur ich noch nicht habe genauer untersuchen können, weil mir nur sehr kleine Menge des stark ozonisirten Oeles zu Gebote standen. Da ich hoffe, bald über grössere Quantitäten verfügen zu können, so werde ich nicht säumen, besagtes Gas genauer zu prüfen, wie überhaupt darüber ins Klare zu kommen, was aus dem activen Sauerstoff des mit  $\text{PbO}_2$  behandelten Terpentinöles wird, ob er aus diesem als O sich entbindet oder zur wirklichen Oxydation des Oeles: zur Kohlensäure und Harzbildung u. s. w. dient.

Wie es sich aber auch damit verhalten mag, sicher ist jetzt schon, dass unter dem Berührungseinflusse des Bleisuperoxydes der mit dem Terpentinöle vergesellschaftete ozonisirte Sauerstoff als solcher verschwindet und das Bleisuperoxyd ebenfalls sein  $\overset{\circ}{\text{O}}$  verliert, indem  $\text{PbO}_2$  zu  $\text{PbO}$  reducirt wird, eine Thatsache, welche nach meinem Dafürhalten eine nicht ganz geringe theoretische Wichtigkeit hat und einen neuen merkwürdigen Fall von katalytischer Thätigkeit liefert.

Um die mittelst Wasserstoffsperoxyd oder ozonisirtem Terpentinöl bewerkstelligte Zurückführung von  $PbO_2$  auf  $PbO$  in bequemer und augenfälliger Weise zu zeigen, bediene ich mich eines Reagenspapieres, welches kleine Mengen Bleisuperoxyd enthält, aber dadurch doch noch deutlich gefärbt ist. Die Bereitungsweise dieses Papiers ist folgende: Zwei Raumtheile Terpentinöl von 3 p. C. Ö-Gehalt werden mit einem Raumtheil Bleiessig so lange zusammen geschüttelt, bis das Gemenge stark rothgelb gefärbt erscheint; ich filtrire dann das  $PbO_2$ -haltig gewordene und braunroth gefärbte Terpentinöl, tränke mit demselben Streifen von Filtrir- oder ungeleimtem Postpapier und lasse diese in der Luft trocknen.

Uebergiesst man kleine auf Uhrgläser gelegte Stücke dieses gefärbten Papiers mit Wasserstoffsperoxyd oder ozonisirtem Terpentinöl, so bleichen sie sich aus, schneller oder langsamer, je nach der Concentration des Wasserstoffsperoxydes oder dem Ö-Gehalt des Terpentinöls. Nach dem Gesagten versteht es sich von selbst, dass das durch gelöstes  $PbO_2$  braunroth gefärbte Terpentinöl sich ebenfalls mittelst Wasserstoffsperoxyd oder stark ozonisirtem Terpentinöl entfärben lässt, falls diese Flüssigkeiten in gehöriger Menge dem braunrothen Oele beige-fügt werden.

Die oben erwähnte Thatsache, dass ozonisirtes Terpentinöl mit wenig Bleiessig geschüttelt sich nicht färbt, d. h. anscheinend kein Bleisuperoxyd erzeugt, hat meinem Dafürhalten nach einfach darin seinen Grund, dass das wenige unter diesen Umständen entstehende  $PbO_2$  durch das reichlich vorhandene und stark ozonisirte Terpentinöl eben so schnell wieder katalytisch zersetzt als gebildet wird, weshalb es das Aussehen hat, als ob Bleiessig und ozonisirtes Oel gar nicht auf einander einwirkten. Dass diess aber dennoch geschieht, ergiebt sich aus dem Ö-Gehalte des so behandelten Terpentinöls. Das Oel, von welchem ein Gramm 330 Gramme der titrirten Indigolösung zu zerstören vermochte, entbläute nur noch 240 Gramme, nachdem ihm nach und nach ein Viertel seines Volumens Blei-

müsstelst Wasserstoffsperoxydes oder ozonisirten Terperntinöles. 95

essig so allmählich zugefügt worden war, dass das Gemenge niemals sich gelb färbte. Hieraus erhellt, dass unter diesen Umständen das ozonisirte Terperntinöl beinahe 1 p. C. seines  $\overset{\circ}{\text{O}}$ -Gehaltes verloren.

Die schon vor Jahren von mir ermittelte Thatsache, dass unter dem Berührungseinflusse einer Reihe sehr verschiedenartiger Substanzen  $\overset{\circ}{\text{O}}$  in  $\text{O}$  übergeführt werde und namentlich auch das Bleisuperoxyd durch seine desoxydierende Wirksamkeit sich auszeichne, liess vermuthen, dass zwischen dem freien ozonisirten Sauerstoff und  $\text{PbO}_2$ , eben so gut, wie zwischen  $\text{HO}_2$  und  $\text{PbO}_2$  eine gegenseitige Wirkung statffinde, d. h. dass das freie  $\overset{\circ}{\text{O}}$  und das  $\overset{\circ}{\text{O}}$  von  $\text{PbO} + \overset{\circ}{\text{O}}$  sich wie das  $\overset{\circ}{\text{O}}$  von  $\text{HO} + \overset{\circ}{\text{O}}$  und  $\text{PbO} + \overset{\circ}{\text{O}}$  gegenseitig in  $\text{O}$  überführen, was die Reduction des Bleisuperoxydes zu  $\text{PbO}$  nach sich ziehen müsste.

Vermöchten wir grössere Mengen ozonisirten Sauerstoff darzustellen, was bis jetzt leider immer noch nicht der Fall ist, so liesse sich die Richtigkeit dieser Vermuthung leicht so ermitteln, dass wir freies  $\overset{\circ}{\text{O}}$ , über  $\text{PbO}_2$  leitend, desozonisirten und sähen, ob unter diesen Umständen das Bleisuperoxyd zu basischem Oxyd reducirt würde. Wäre dies der Fall, so folgte hieraus, dass wie das Wasserstoffsperoxyd, so auch der freie ozonisirte Sauerstoff das Bleisuperoxyd zu katalytisiren, d. h. aus letzterem gewöhnlichen Sauerstoff zu entbinden vermöge. Obgleich dieser entscheidende Versuch dermalen noch nicht angestellt werden kann, so habe ich doch einen thatsächlichen Grund, welcher es mir wahrscheinlich macht, dass freies  $\overset{\circ}{\text{O}}$ , indem es selbst in  $\text{O}$  verwandelt wird, auch das Bleisuperoxyd in basisches Oxyd überführe.

Es ist weiter oben erwähnt worden, dass das durch Bleisuperoxyd gefärbte Papier durch Wasserstoffsperoxyd oder ozonisirtes Terperntinöl gebleicht werde, in Folge der unter diesen Umständen statffindenden Ueberführung von  $\text{PbO}_2$  in  $\text{PbO}$ . Wird nun ein derartiger Papierstreifen in möglichst stark ozonisirter Luft aufgehangen, so bleicht er sich allmählich eben so vollkommen aus, als ob derselbe der Einwirkung des Wasserstoffsperoxydes oder

ozonisirten Terpentinöles ausgesetzt worden wäre, aus welcher Thatsache ich zu vermuthen geneigt bin, dass das  $PbO_2$  des Papierses durch den freien ozonisirten Sauerstoff zu  $PbO$  reducirt worden sei.

Die Thatsache, dass der ozonisirte Sauerstoff mit Bleioxydhydrat oder Bleiessig Bleisuperoxyd erzeugt, scheint im Widerspruch zu stehen mit der Vermuthung, gemäss welcher  $PbO_2$  durch ozonisirten Sauerstoff zu  $PbO$  reducirt würde. Es tritt jedoch der gleiche Widerspruch auch auf in dem Verhalten des Wasserstoffsuperoxydes oder ozonisirten Terpentinöles zum Bleiessig und Bleisuperoxyd: die beiden  $O$ -haltigen Flüssigkeiten oxydiren einen Theil der Basis des Bleiessigs zu Superoxyd, reduciren aber auch  $PbO_2$  zu  $PbO$ .

Derartige scheinbar sich widersprechende chemische Erscheinungen kommen jedoch nicht selten vor, wie z. B. das Verhalten des Eisens zum Wasser und des Eisenoxydes zum Wasserstoff, oder dasjenige des Chlors zum Wasser und zur Untersalpetersäure und der Chlorwasserstoffsäure zur Salpetersäure. Eisen zersetzt Wasser unter Entbindung von Wasserstoff und Bildung von Eisenoxyd, und Wasserstoff reducirt Eisenoxyd unter Bildung von Wasser. Wässriges Chlor und Untersalpetersäure setzen sich in Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure um, und concentrirte Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure in Chlor, Untersalpetersäure und Wasser. Die Chemiker pflegen derartige Umkehrungen der Affinitätserscheinungen dem Massenverhältniss der auf einander wirkenden Stoffe zuzuschreiben, und es scheint in der That, dass es auch in den vorhin erwähnten Fällen der Masseneinfluss zunächst ist, welcher so entgegengesetzte chemische Ergebnisse veranlasst.

Zu den räthselhaftesten Erscheinungen der Chemie gehört jedoch die Zersetzung, welche die mit einander in Berührung gesetzten Superoxyde des Wasserstoffes und des Bleies oder Mangans erleiden. Wie kommt es, muss man fragen, dass unter diesen Umständen der thätige Sauerstoff beider Verbindungen in den unthätigen Zu-

stand übergeführt und eben desshalb in Freiheit gesetzt wird? Wie kommt es ferner, dass, wie ich vermüthe, auch der freie ozonisirte Sauerstoff und das im Bleisuperoxyd vorhandene  $\overset{\circ}{\text{O}}$  sich gegenseitig desozonisiren? Ich fürchte, die heutige theoretische Chemie vermüge es nicht, diese Frage irgend wie genügend zu beantworten, und es kann desshalb auch mir nicht in den Sinn kommen, über die in Rede stehenden Erscheinungen eine Erklärung geben zu wollen. Nach meinem Dafürhalten zeigen uns diese räthselhaften Thatsachen ein chemisches Fundamentalphänomen, welches, einmal auch nur seiner nächsten Ursache nach verstanden, kaum fehlen dürfte, unsere Kenntniss über die Natur des Sauerstoffes und seiner verschiedenen allotropischen Zustände wesentlich zu erweitern.

Es sei mir schliesslich gestattet, eine Vermüthung zu äussern, welcher die eben berührte katalytische Erscheinung Raum zu geben scheint und die ich schon längst hege, ohne ihr aber noch einen besondern Werth beilegen zu wollen. Ist doch ohne Vermüthung ein erfolgreiches Forschen auf irgend einem Gebiete der Natur unmöglich.

Dass eine Anzahl für einfach gehaltener Körper in mehreren allotropen Zuständen zu existiren vermag ist ein Erfahrungssatz, an dessen Wahrheit wohl Niemand mehr zweifelt, und was den Sauerstoff betrifft, so nehmen wir jetzt zwei solcher Modificationen an: es ist aber nicht unmöglich, dass es deren noch mehrere, z. B. drei gäbe. Nehmen wir an, es existiren zwei thätige Zustände dieses Elementes, welche Zustände so seien, dass sie sich zu inander wie entgegengesetzt algebraische Grössen oder wie die Glaselektricität zur Harzelektricität verhielten, nämlich so, dass diese zwei Sauerstoffarten zu gleichen Theilen zusammengebracht ihre entgegengesetzten Zustände gegenseitig aufhoben, d. h. zu gewöhnlichem Sauerstoff sich ausglich.

Bezeichnete man die eine Art von Sauerstoff mit  $\oplus$ , die andere mit  $\ominus$ , und nähme man an, das Wasserstoffsperoxyd sei  $=\text{HO} + \oplus$  und das Bleisuperoxyd  $=\text{PbO} + \ominus$  oder umgekehrt, so würde einer solchen Voraussetzung



gemäss die nächste Ursache der gegenseitigen Katalyse dieser beiden Superoxyde darin liegen, dass sich das  $\oplus$  des einen mit dem  $\ominus$  des andern zu O ausgliche, welches als solches weder mit HO noch mit PbO verbunden bleiben könnte und desshalb vom Wasser und Bleioxyd sich abscheiden müsste, wie es in der Wirklichkeit auch geschieht. Nach dieser Hypothese würde es somit drei Arten von Sauerstoff geben: einen positiv-activen, einen negativ-activen und einen indifferenten, und dürfte der letztere eben so wenig für den eigentlichen chemischen Gegensatz des thätigen Sauerstoffes angesehen werden, als der null-elektrische Zustand der Körper für den Gegensatz des positiv-elektrischen oder negativ-elektrischen Zustandes zu nehmen ist.

Wodurch derartige verschiedene Zustände des Sauerstoffes bedingt würden, lässt sich freilich dermalen noch eben so wenig einsehen, als wir den nächsten Grund der Gegensätzlichkeit der beiden Elektricitäten anzugeben vermögen; worauf aber auch immer derartige chemische Gegensätze beruhen möchten, gewiss ist, dass die Entdeckung ihres Bestehens von sehr grosser theoretischer Bedeutung wäre.

Schliesslich erlaube ich mir noch zu bemerken, dass wie auffallend und abentheuerlich auch die oben erwähnte Hypothese klingen mag, wir doch schon eine Materie kennen, welche nicht minder sonderbare Zustände zeigt als die sind, welche meine Hypothese beim Sauerstoff für möglich hält. Die beiden Säuren, aus deren Vereinigung nach den schönen Untersuchungen Pasteur's, die Traubensäure entspringt, stehen in einem krystallographisch-optisch polaren Verhältniss zu einander, obwohl sie stofflich gleich sind und natürlich auch die aus ihrer Verbindung entstehende Säure ihnen isomer ist. Wenn nun aber eine und eben dieselbe zusammengesetzte Materie solche gegensätzliche Zustände anzunehmen vermag, warum sollte nicht auch ein einfacher Körper, wie z. B. der Sauerstoff, diese Fähigkeit besitzen können?

### 5. Ueber das Verhalten des Wasserstoffsperoxydes und der Uebermangansäure zum Ammoniak.

Das Ammoniak, in so vielen Beziehungen eine der merkwürdigsten und räthselhaftesten, Substanzen der unorganischen Chemie, scheint mir ein ganz besonderes Interesse darzubieten durch den Zustand, in welchem seine beiden Bestandtheile, namentlich aber der Wasserstoff sich befinden, welcher, obwohl schon an Stickstoff gebunden, doch durchschnittlich eine viel grössere Neigung zur chemischen Vergesellschaftung zeigt, als djiess der freie Wasserstoff thut. Man könnte desshalb den Wasserstoff des Ammoniaks activ nennen im Gegensatz zu dem ungebundenen, der gegen eine Anzahl von Stoffen sich indifferent verhält, mit welchen unter sonst gleichen Umständen der im Ammoniak enthaltene Wasserstoff sich bereitwilligst verbindet.

In dieser Beziehung ist namentlich sein Verhalten zum ozonisirten Sauerstoff hervorzuheben, welcher bei gewöhnlicher Temperatur so wenig als O mit dem freien Wasserstoff eine Verbindung eingeht, wohl aber mit dem Wasserstoff des Ammoniaks, welchen er zu Wasser, gleichzeitig aber auch den Stickstoff zu Salpetersäure oxydirt.

Unlängst habe ich eine Reihe von Thatsachen ermittelt, die zeigen, dass unter dem Berührungseinflusse des Platins, Kupfers u. s. w. der gewöhnliche Sauerstoff bestimmt wird, beide Bestandtheile des Ammoniaks zu oxydiren und zwar den Stickstoff zu salpetriger Säure. Es schien mir desshalb wahrscheinlich, dass in manchen Fällen auch der gebundene active Sauerstoff ähnlich auf die Ammoniakbestandtheile einwirke, und nachstehende Angaben werden die Richtigkeit dieser Vermuthung ausser Zweifel stellen.

*Wasserstoffsperoxyd.* Lässt man ein Gemisch von verünnntem Wasserstoffsperoxyd und wässrigem Ammoniak einige Zeit zusammen stehen, so enthält dasselbe salpetersaures Ammoniak, wie man sich hiervon durch eine Reihe Reactionen überzeugen kann, am bequemsten mittelst angesäuertem (durch  $\text{SO}_2$ ) jodkaliumhaltigen Stärkekleister,

welcher bekanntlich durch Nitrite augenblicklich auf das Tiefste gebläut wird.

*Uebermangansäure.* Es ist eine wohl bekannte Thatsache, dass diese Säure sowohl im freien als gebundenen Zustande schon bei gewöhnlicher Temperatur einen Theil ihres Sauerstoffes bereitwilligst an eine grosse Zahl oxydirbarer Substanzen abgiebt und je nach Umständen zu Superoxyd, Oxyd oder Oxydul reducirt wird. Auch das Ammoniak erleidet durch die Uebermangansäure eine Oxydation, und zwar nicht nur der Wasserstoff desselben, wie bisher angenommen worden, sondern auch ein Theil seines Stickstoffs, welcher zu salpetriger Säure oxydirt wird. Fügt man im Ueberschuss Ammoniak zu wässriger Uebermangansäure, so scheidet sich aus dem Gemisch allmählich braunes Mangansperoxydhydrat aus und ist bei gewöhnlicher Temperatur die Säure im Laufe von 4–6 Stunden gänzlich zersetzt, in der Siedhitze in wenigen Minuten, wie daran erkannt wird, dass das Gemisch flür eine farblose Flüssigkeit liefert. Letztere mit verdünnter Schwefelsäure übersäuert, färbt den Jodkaliumkleister zu das Tiefste blau und bringt überhaupt alle die bekannten Reactionen eines Nitrites hervor, woraus erhellt, dass unter den erwähnten Umständen der Stickstoff des Ammoniaks zu salpetriger Säure oxydirt wird.

Auf eine ganz gleiche Weise verhält sich auch eine wässrige Lösung des übermangansäuren Kalis zum Ammoniak; bei gewöhnlicher Temperatur ist nach einigen Stunden die Uebermangansäure zersetzt und erhält man eine Flüssigkeit, welche salpetrigsäures Kali enthält, wie man schon aus der tiefen Bläuung des angesäuerten Jodkaliumkleisters ersieht, welche die vom Mangansperoxyd abfiltrirte Flüssigkeit verursacht. Der Rückstand, den letztere beim Verdampfen lässt, entbindet mit Schwefelsäure übergossen rothbraune Dämpfe, färbt Eisenvitriollösung braun und zerstört die mit etwas Schwefelsäure versetzte Indigo-lösung.

Die erwähnten Thatsachen zeigen, dass drei Sauerstoffäquivalente der Uebermangansäure oder ein Sauerstoffäquivalent des Wasserstoffsperoxydes die beiden Be-

standtheile des Ammoniaks zu oxydiren vermögen, und dieselben somit gegen diese Verbindung wie der gewöhnliche unter den Berührungseinfluss des Platins oder Kupfers gestellte Sauerstoff sich verhalten.

### 6. Ueber den Einfluss des Platins auf die chemische Thätigkeit des gebundenen Sauerstoffes.

Bis jetzt ist meines Wissens hauptsächlich nur der Einfluss untersucht worden, welchen das Platin auf die chemische Thätigkeit des freien gewöhnlichen Sauerstoffes ausübt, und das Meiste, was wir hierüber wissen, verdanken wir den Untersuchungen Davy's, vorzugsweise aber den schönen Arbeiten des verstorbenen Döbereiner. Ich habe in der neuesten Zeit einige Thatsachen ermittelt, welche zeigen, dass das Platin in manchen Fällen auch auf den chemisch gebundenen Sauerstoff in der Weise einwirkt, dass es letztern entweder zu raschen Oxydationswirkungen bestimmt, welche unter sonst gleichen Umständen bei Abwesenheit des Metalles nur langsam erfolgten, oder aus seinen chemischen Verbindungen frei macht.

*Uebermangansäure oder Kalpermanganat.* Färbt man verdünntes wässriges Ammoniak mittelst der einen oder andern der genannten Substanzen tiefroth, so vergehen in der Kälte mehrere Stunden bis die Uebermangansäure völlig zersetzt ist, d. h. das Gemisch seine rothe Färbung verloren hat, während sich dasselbe, wenn es mit einer gehörigen Menge Platinrohr geschüttelt wird, beinahe augenblicklich entfärbt unter Ausscheidung von Mangansuperoxydhydrat und Bildung eines Nitrites: des salpetrigsauren Kalis bei Anwendung von Kalpermanganat, des salpetrigsauren Ammoniaks bei Anwendung von wässriger Uebermangansäure und überschüssigem Ammoniak. In einer frühern Mittheilung ist bereits erwähnt worden, dass die Uebermangansäure oder deren lösliche Salze für sich allein mit wässrigem Ammoniak Nitrit bilden, rasch in der Wärme, langsam in der Kälte.

Beifügen will ich hier noch, dass durch Uebermangansäure oder Kalpermanganat gerötheter Weingeist in

der Kälte nur allmählich sich entfärbt, sehr rasch aber beim Schütteln mit Platinmohr.

*Chromsäure.* Eine concentrirte Lösung dieser Säure vermag schon für sich allein bei gewöhnlicher Temperatur Jod aus dem Jodkalium abzuscheiden und daher den mit diesem Salze versetzten Stärkekleister sofort zu bläuen. Diese Wirkung erfolgt jedoch nicht mehr augenblicklich, falls die Säurelösung einen gewissen Grad von Verdünnung hat, und findet um so langsamer statt, je ärmer die Lösung an Säure ist. Ein Raumtheil verdünnten Jodkaliumkleisters (aus einem Theil Jodkalium, zehn Theilen Stärke und tausend Theilen Wasser bestehend), mit einem Raumtheile hundertfach verdünnter Chromsäure vermischt, bläut sich beinahe noch augenblicklich, mit zweihundertfach verdünnter Säure in etwa zwei Minuten, und mit fünfhundertfach verdünnter in etwa einer halben Stunde; führt man aber in letzteres Gemenge Platinmohr ein, so folgt augenblickliche tiefste Bläuung.

*Jodsäure.* Die durch Indigotinctur gebläute wässrige Lösung der Jodsäure entfärbt sich bei gewöhnlicher Temperatur nur langsam, beim Schütteln mit einer gehörigen Menge von Platinmohr aber beinahe augenblicklich, d. h. gerade so, als ob sie bis zum Sieden erhitzt worden wäre. In schwefelsäurehaltigem Wasser gelöstes Kalijodat wirkt in der Kälte ebenfalls nur allmählich zerstörend auf die damit vermischte Indigotinctur ein, thut diess aber unter dem Berührungseinflusse des Platinmohrs sehr rasch.

*Chlorsäure.* Bei gewöhnlicher Temperatur zerstört die verdünnte chlorfreie Säure die damit vermischte Indigolösung nur äusserst langsam, sehr rasch dagegen beim Schütteln mit Platinmohr. Kalichloratlösung mit etwas Schwefelsäure versetzt und durch Indigotinctur gebläut, ist bei gewöhnlicher Temperatur nach tagelangem Zusammenstehen noch nicht entfärbt, während sie unter dem Einflusse des Platinmohrs sich sofort entbläut. Alles Uebrige sonst gleich verhält sich die Ueberchlorsäure und das Kaliperchlorat wie die Chlorsäure und das Kalichlorat, mit dem Unterschiede jedoch, dass jene unter dem Einflusse des Platins etwas langsamer als diese wirken.

*Bromsäure.* Mit wässriger Bromsäure habe ich keine Versuche angestellt. Die schwefelsäurehaltige Kalibromatlösung entbläut nach meinen Erfahrungen die damit vermischte Indigotinctur in der Kälte zwar auch nicht augenblicklich, doch bewirkt sie die Zerstörung des Farbstoffes ungleich rascher, als diess die Jodate, Chlorate oder deren verdünnte Säuren thun. Bei Anwesenheit von Platinmoor erfolgt die Entbläuung augenblicklich.

Weitere Untersuchungen werden ohne Zweifel zeigen, dass es noch andere als die erwähnten Sauerstoffverbindungen giebt, auf welche das Platin in ähnlicher Weise wie auf die Uebermangansäure, Chromsäure, Jodsäure u. s. w. einwirkt, d. h. welche so beschaffen sind, dass ein Theil ihres Sauerstoffes unter dem Berührungseinflusse des genannten Metalles viel rascher auf andere mit ihnen in Berührung gesetzte oxydirbare Materien überführt wird, als diess bei Abwesenheit des Platins geschehen würde, wenn auch alle übrigen Umstände: Temperatur, Verdünnungsgrad u. s. w. sonst gleich wären.

*Salpetersäure.* Bekanntlich lässt sich nicht allzu concentrirte Salpetersäure bis zum Sieden erhitzen und destilliren, ohne auch nur spurenweise in Untersalpetersäure und Sauerstoffgas zu zerfallen; unter dem Einflusse des Platins verhält sich diess aber anders, wie aus nachstehenden Angaben erhellen wird. Da bei den zu erwähnenden Versuchen bisweilen nur sehr kleine Mengen von Untersalpetersäure zum Vorschein kommen, so will ich vorerst bemerken, dass die beste Art, deren Anwesenheit in der Salpetersäure zu ermitteln, folgende ist. Man versetzt die mit  $\text{NO}_4$  zu prüfende Säure mit ihrem mehrfachen Volumen Wasser und giesst sie in verdünnten Jodkaliumeisen; ist die Salpetersäure gänzlich frei von  $\text{NO}_4$ , so bleibt das Gemisch völlig farblos, während dasselbe im entgegen gesetzten Falle sich augenblicklich bläut, und zwar schon sehr stark selbst bei nur äusserst kleinen Mengen vorhandener Untersalpetersäure. Versteht sich von selbst, dass das angewendete Jodkalium vollkommen frei von Jodat sein muss.

Erhitzt man chemisch reine Salpetersäure (völlig frei von  $\text{NO}_4$ ) von 1,35 in einer Retorte bis zum Sieden und destillirt man einen Theil derselben über, so lässt sich in dieser eben so wenig als in der rückständigen Säure auch nur die kleinste Spur von Untersalpetersäure mittelst des erwähnten Reagens nachweisen, zum Beweise, dass bei ihrem Siedepunkt eine solche Salpetersäure auch nicht einmal spurenweise in Untersalpetersäure und Sauerstoff zerlegt wird!

Führt man aber in die gleiche Säure eine merkliche Menge Platinmohr ein, dieselbe bis zum Sieden erhitzend, so treten bald in der Retorte schon für das Auge deutlich bemerkbare Dämpfe von Untersalpetersäure auf und wird unter diesen Umständen eine Säure überdestillirt, welche mit Wasser verdünnt den Jodkaliumkleister augenblicklich auf das Tiefste bläut.

Sonst alles Uebrige gleich, zersetzt sich die Salpetersäure um so reichlicher, je concentrirter sie ist, so dass z. B. aus einer Säure von 1,45 in der Siedhitze mehr  $\text{NO}_4$  entbunden wird, als aus einer Säure von 1,35. Lässt man Salpetersäure von 1,48, welche keine Spur von  $\text{NO}_4$  enthält, in völliger Dunkelheit und bei  $0^\circ$  etwa zwölf Stunden lang mit einer merklichen Menge Platinmohr zusammenstehen, so werden in ihr schon nachweisbare Mengen von  $\text{NO}_4$  angetroffen, wie die tiefe Bläuung des Jodkaliumkleisters zeigt, welche diese mit Wasser gehörig verdünnte Säure verursacht; wobei noch zu bemerken ist, dass diese Mengen um so grösser werden, je höher die Temperatur ist, der man die mit Platinmohr in Berührung stehende Säure aussetzt.

Wird chemisch reiner Kalisalpeter mit der drei- oder vierfachen Menge reinen Vitriolöles erhitzt, bis sich das Salz vollständig gelöst hat und die flüssige Masse anfängt zu sieden, so enthalten die sich entwickelnden Säuredämpfe so wenig  $\text{NO}_4$ , dass sie farblos erscheinen; führt man aber unter diesen Umständen Platinmohr in die Flüssigkeit ein, so findet ein heftiges Aufschäumen statt unter Entbindung ziemlich reichlicher rothbrauner Dämpfe.

Da das Platin, wie in vielen Fällen, so namentlich auch mit Bezug auf die Salpetersäure ähnlich der Wärme wirkt und diese Wirksamkeit alles Uebrige sonst gleich, um so grösser wird, je geringer der Wassergehalt der Säure ist, so lässt sich vermuthen, dass der Platinmohr schon bei gewöhnlicher Temperatur die wasserfreie Salpetersäure mit Heftigkeit in Untersalpetersäure und Sauerstoffgas zerlegen, d. h. die Verpuffung derselben verursachen würde.

*Jodsäure.* Eine schon ziemlich concentrirte wässrige Lösung dieser Säure kann bekanntlich bis zum Sieden erhitzt werden, ohne auch nur spurenweise in Jod und Sauerstoff zu zerfallen. Anders bei Anwesenheit von Platin. Erhitzt man eine solche Säurelösung in einem Probegläschen mit Platinmohr bis zum Sieden, so findet allerdings in einem sehr schwachen, doch aber noch nachweisbaren Grade eine Zersetzung der Jodsäure statt, wie diess schon der Geruch nach Jod andeutet, auf das Zweifelloseste aber an der Bläuung eines mit Stärkekleister getränkten und in das Versuchsglas gehaltenen Papierstreifens erkannt wird. Schwefelsäurehaltige Kalijodatlösung lässt sich ebenfalls bis zum Sieden erhitzen, ohne dass hierbei eine Spur von Jod frei würde; was jedoch sofort bei Einführung von Platinmohr geschieht, wie diess die Färbung eines mit Stärkekleister behafteten Papierstreifens zeigt, den man in die aus der siedenden Flüssigkeit sich entwickelnden Dämpfe hält.

Ich will hier nicht unerwähnt lassen, dass das Guajak für das Jod wenigstens eben so empfindlich ist, als die Stärke, wie daraus erhellt, dass mit frischer Guajaktinctur getränkte Papierstreifen schon durch die allerschwächsten Joddämpfe eben so rasch gebläut werden, als die von Stärkekleister durchdrungenen. Man kann daher in den letzterwähnten Versuchen zur Nachweisung entbundenen Jodes auch besagtes Harz anwenden, da unter diesen Umständen die Färbung des Guajaks nur durch Jod bewerkstelligt wird.

*Uebersäure.* Es ist eine bekannte Thatsache, dass die Salpetersäure schon in der Kälte allmählich die



Zersetzung des in ihr gelösten Kalipermanganates bewerkstelligt und hierbei die Säure dieses Salzes in Mangansuperoxyd und Sauerstoff zerfällt. Färbt man kalte Salpetersäure von 1,35 mittelst übermangansauren Kalis tief roth, so erscheint sie erst nach einigen Stunden wieder farblos und hat sich braunes Mangansuperoxydhydrat ausgeschieden; wird aber die rothe Flüssigkeit mit einer hinreichenden Menge Platinmohr geschüttelt, so erfolgt deren Entfärbung (Zersetzung der Uebermangansäure) beinahe augenblicklich. Bei erhöhter Temperatur entfärbt sich die durch das Permanganat geröthete Säure für sich allein eben so rasch, als diess beim Schütteln mit Platinmohr in der Kälte geschieht.

Was nun die Fähigkeit des Platins betrifft, in den oben angeführten Fällen die chemische Thätigkeit des chemisch gebundenen Sauerstoffes zu steigern, so hängt sie wahrscheinlich zusammen mit dem wohlbekannten Vermögen dieses Metalles, den freien gewöhnlichen Sauerstoff thätiger zu machen, als er es für sich allein ist. Haben aber diese beiden durch das Platin hervorgebrachten Wirkungen einerlei Ursache, so kann nach meinem Dafürhalten die Annahme, dass die erhöhte chemische Thätigkeit des freien gewöhnlichen Sauerstoffes auf einer durch das besagte Metall bewerkstelligten Verdichtung dieses Gases beruhe, kaum gegründet sein. Der in der Uebermangansäure, Chromsäure, Jodsäure, Chlorsäure u. s. w. enthaltene Sauerstoff, welcher gemäss den oben gemachten Angaben unter dem Berührungseinflusse des Platinmohrs zu raschen Oxydationswirkungen bestimmt wird, bedarf der Verdichtung oder Entsagung nicht mehr: er ist ja in den vorhin genannten Säuren schon im verdichteten und nicht mehr im gasförmigen Zustande. Auch wird man kaum annehmen wollen, dass das Platin auf irgend eine physikalische Weise besagten Säuren erst Sauerstoff entziehe und dann denselben noch mehr verdichte, um ihn nachher auf das Ammoniak, Indigoblau, Jodkalium u. s. w. überzutragen. Am allerunstatthaftesten dürfte aber die Annahme sein, dass das Platin auf Kosten der erwähnten sauerstoffhaltigen Verbindungen sich oxydire und das Oxyd dieses Metalles

das oxydirende Agens sei, in welcher Weise Herr de la Rive die Oxydationserscheinungen zu erklären sucht, die der gewöhnliche freie Sauerstoff unter der Mitwirkung des Platins so leicht zu verursachen im Stande ist.

Wie das Platin chemisch erregend sowohl auf den freien gewöhnlichen — als in gegebenen Fällen auch auf den gebundenen Sauerstoff einwirkt, lässt sich meines Bedünkens dermalen noch nicht einsehen; es ist aber für den Fortschritt der Wissenschaft sicherlich zuträglicher, sich unserer Unwissenheit über die Ursache von Erscheinungen klar bewusst zu sein, als über dieselben voreilige oder ungegründete Erklärungen aufzustellen; denn eben ein solches Bewusstsein stachelt zur weitem Erforschung der unerklärten Phänomene an und wird dadurch zur Mutter wirklichen Wissens.

Das zuletzt erwähnte Verhalten des Platins zur Salpetersäure, Jodsäure und Uebermangansäure scheint mir sehr ähnlich demjenigen des gleichen Metalles zum Wasserstoffsperoxyd zu sein: in allen diesen Fällen wird unter dem Berührungseinflusse des Platins chemisch gebundener Sauerstoff in Freiheit gesetzt, ohne dass das Metall stofflich sich irgend wie an diesen Zersetzungen theilte, wie einfach daraus erhellt, dass es nach volltrachter chemischer Arbeit immer noch das ist, was es vorher gewesen. Es liegt deshalb auch die Vermuthung sehr nahe, dass alle die erwähnten Zersetzungserscheinungen durch die gleiche Ursache hervorgerufen werden.

Nach meinem Dafürhalten beruhen dieselben zunächst auf einer Zustandsveränderung (Allotropie) des in den besagten Verbindungen enthaltenen ozonisirten Sauerstoffes: es wird  $\overset{\circ}{\text{O}}$  in  $\text{O}$  übergeführt, welches  $\text{O}$  eben so wenig mit  $\text{H}$ , als mit  $\text{J}$ ,  $\text{NO}_2$  oder  $\text{MnO}_2$  verbunden bleiben kann, wesshalb das Wasserstoffsperoxyd in Wasser und gewöhnlichen Sauerstoff, die Salpetersäure in  $\text{NO}_2$  und gewöhnlichen Sauerstoff u. s. w. zerfällt. Wie aber das Platin die Umwandlung des chemisch gebundenen  $\overset{\circ}{\text{O}}$  in  $\text{O}$  bewerkstelligt, vermögen wir freilich dermalen eben so wenig zu sagen, als wir wissen, in welcher Weise die

Wärme  $\overset{\circ}{O}$  in O, oder die Elektrizität wie auch der Phosphor O in  $\overset{\circ}{O}$  überführt.

7. Ueber den Einfluss des Eisens und seiner Oxydulsalze auf die chemische Thätigkeit des gebundenen Sauerstoffes.

*Chromsäure.* Wie weiter oben bemerkt, bläut die fünfhundertfach mit Wasser verdünnte Chromsäure den zu gleichen Raumtheilen mit ihr vermischten und im Vorstehenden erwähnten verdünnten Jodkaliumkleister nur langsam, wohl aber augenblicklich beim Zusammenschütten mit feinem Eisenpulver. Eben so wirksam verhalten sich die Oxydulsalzlösungen dieses Metalles, wie daraus erhellt, dass ein aus verdünnter Chromsäure und Jodkaliumkleister bestehendes Gemenge beim Zufügen einiger Tropfen Eisenvitriollösung sofort auf das Tiefste gebläut wird.

Da meinen frühern Mittheilungen gemäss die Blutkörperchen in manchen Fällen gerade so wie die Eisenoxydulsalze wirken, so erwartete ich, dass jene wie die unser Gemenge ebenfalls und zwar augenblicklich bläuen würden. Dem ist aber nicht so: die Blutkörperchen lassen das Gemisch nicht nur ungebläut, sondern, wenn in gehöriger Menge angewendet, verhindern es sogar, dass Platinmohr, Eisen oder Vitriollösung diese Wirkung hervorbringen. Wie ich mich durch wiederholte Versuche überzeugt habe, liegt der nächste Grund dieses auffallenden negativen Verhaltens in der ausserordentlich starken Neigung der Blutkörperchen, einen Theil des Sauerstoffes der selbst noch so stark verdünnten Chromsäure sich anzueignen, in Folge dessen sie (durch Oxydation) zerstört werden; wesshalb dieselben auch beim Vermischen mit der jodkaliumkleisterhaltigen Chromsäure sofort den übertragbaren Sauerstoff dieser Verbindung für sich allein in Beschlag nehmen, während dagegen die Eisenoxydulsalze einen Theil dieses Sauerstoffes dem Jodkalium überlassen. Es wirken mit andern Worten die Blutkörperchen rascher desoxydierend auf die verdünnte Chromsäure ein, als diess die Eisenoxydulsalze thun, aus welchem Grunde der über-

tragbare Sauerstoff von  $\text{CrO}_2$  nicht zwischen jenen und dem Jodkalium sich so theilen kann, wie diess zwischen den Eisenoxydulsalzen und  $\text{KJ}$  geschieht, wesshalb sich auch aus letzterem bei Anwendung von Blutkörperchen kein Jod abscheidet.

*Chlorsäure.* Verdünnte reine (von Chlor freie) Chlorsäure wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr langsam zerstörend auf die Indigolösung ein, schüttelt man aber diese durch Indigotinctur gefärbte Säure mit Eisenfeile oder fügt man derselben einige Tropfen Eisenvitriollösung zu, so erfolgt die Entbläuung der Flüssigkeit beinahe augenblicklich.

Verdünnter Jodkaliumkleister wird durch die verdünnte reine Chlorsäure nicht gebläut, wohl aber sofort unter dem Einflusse des metallischen Eisens oder eines Eisenoxydulsalzes. Verdünnter Jodkaliumkleister lässt sich auch mit schwefelsäurehaltiger Kalichloratlösung vermischen, ohne gebläut zu werden, wird aber das Gemenge mit Eisenfeile geschüttelt oder mit einigen Tropfen Eisenvitriollösung versetzt, so erfolgt augenblicklich eine tiefe Bläuung. Ueberchlorsäure und Perchlorate verhalten sich wie die Chlorsäure und Chlorate, es wirken jedoch jene merklich langsamer als diese.

Es lässt sich nun fragen, wesshalb bei Gegenwart von Eisen oder seiner Oxydulsalze die verdünnte Chromsäure auf das Jodkalium, oder die Chlorsäure auf das gelöste Indigoblau rascher oxydirend einwirke, als diess bei Abwesenheit der besagten Substanzen geschieht. Da das genannte Metall wie auch dessen Oxydulsalze sehr begierig sind, Sauerstoff aufzunehmen, so möchte man geneigt sein zu vermuthen, dass das in Oxydation begriffene Eisen oder Oxydulsalz es sei, welches auch die metallische Grundlage des Jodkaliums oder des Indigoblau bestimme, einen Theil des in der Chromsäure oder Chlorsäure enthaltenen Sauerstoffes sich anzueignen, dass wir somit in den fraglichen Wirkungen Fälle von Uebertragung der chemischen Thätigkeit eines Körpers auf einen andern hätten. Die Thatsache jedoch, dass der Platinmohr das Gemisch von verdünnter Chromsäure und Jodkaliumkleister

eben so gut bläut oder die durch Indigolösung gebläute Chlorsäure entfärbt, als diess das Eisen oder dessen Oxydulsalze thun, scheint es mir noch zweifelhaft zu machen, dass in dem Oxydationsacte der letztgenannten Materien die nächste Ursache der besprochenen Wirkungen liege: denn wenn das Platin, ohne dabei selbst auch nur spurenweise oxydirt zu werden, die Chromsäure oder Chlorsäure bestimmen kann, rasch oxydirend auf das Jodkalium oder Indigoblau einzuwirken, so muss es wenigstens als möglich erscheinen, dass auch das Eisen und dessen Oxydulsalze nach Art des Platins wirken, d. h. unabhängig von ihrer eigenen Oxydation den Sauerstoff der besagten Säuren zur chemischen Thätigkeit anregen, und dass diese ihre eigene Oxydation eben so gut als diejenige des Kaliums, des Jodmetalles oder des Indigoblaues nur die Folge einer dieser Reactionen vorausgegangenen Einwirkung des Eisens oder seiner Oxydulsalze wäre.

## X.

### Ueber die Gegenwart des activen Sauerstoffs in der Atmosphäre.

Von

**A. Houzeau.**

*(Compt. rend. 1858. t. XLVI. (No. 2.) p. 89.)*

Der Beweis für die Existenz von activem Sauerstoff in der Atmosphäre scheint sich nach meiner Ansicht auf folgende Thatsachen zu stützen:

1) Neutrales in reinem Wasser gelöstes Jodkalium wird alkalisch, wenn man es lange genug, bei Abhaltung des Sonnenlichtes und des Regens, der freien Landluft aussetzt.

2) Destillirtes Wasser bleibt in derselben Zeit und denselben Einflüssen ausgesetzt neutral.

Die unter 1) beobachtete alkalische Reaction rührt also nicht von ammoniakalischen Dünsten und alkalischem in der Luft schwebenden Staub her, welche das Jodkalium zersetzen könnten.

3) Eine Lösung von neutralem Jodkalium wird in derselben Zeit nicht alkalisch, wenn sie bei abgehaltener Sonne der Luft eines geschlossenen und unbewohnten Raumes ausgesetzt wird.

Es beweist diess, dass die unter 1) eintretende alkalische Reaction nicht bedingt wird durch die Anwendung des destillirten Wassers oder eine Einwirkung des Wassers oder des Jodürs selbst auf das Gefäss, in welchem es enthalten ist, oder auf die Bestandtheile der Atmosphäre, Stickstoff, gewöhnlicher Sauerstoff, Kohlensäure etc.

4) Dieselbe Lösung von neutralem Jodkalium wird nicht alkalisch, wenn man sie mit dem aus der Luft auf eine Schale abgesetzten Staub gemischt hat, und sie nun von Neuem dieselbe Zeit und bei Abhaltung der Sonne mit der Luft eines geschlossenen und unbewohnten Raumes in Berührung lässt.

Die beobachtete alkalische Beschaffenheit ist also nicht durch Wirkung des in der Atmosphäre befindlichen organischen Staubes auf das Jodkalium hervorgebracht.

5) Sehr empfindliches blaues oder geröthetes Lakmuspapier zeigte bei abgehaltener Sonne auf die zum Versuch angewendeten Schalen gelegt niemals die Anwesenheit einer Säure oder eines Alkalis in der Atmosphäre an; sie entfärbten sich im Gegentheil in der freien Luft, während sie ihre Farbe in abgeschlossener Luft behielten.

Es wird dadurch die Beobachtung 2) über Abwesenheit alkalischer oder saurer Körper in der Luft bestätigt \*). Ausserdem zeigen diese Versuche, dass zwischen der Zersetzung der Pflanzenfarben und dem Erscheinen der alkalischen Reaction des Jodkaliums eine merkwürdige Beziehung stattfindet, oder besser gesagt,

---

\*) Die Luft kann jedoch bald alkalische bald saure Eigenschaften besitzen, ich beobachtete diess an der Schicht, welche auf der Erde aufliegt.

dass das entfärbende Agens, und das, welches die alkalische Beschaffenheit des Jodkaliums hervorruft, ohne selbst ein Alkali zu sein, Aehnlichkeit in ihren Eigenschaften haben.

6) Kohlensäure macht bei Gegenwart von Luft das neutrale Jodkalium nicht alkalisch, wie es z. B. unter gewissen Umständen die Essigsäure thut; denn eine Jodkaliumlösung, wie sie zu den vorstehenden Versuchen benutzt wurde, blieb neutral als sie während  $1\frac{1}{2}$  Monate mit einer Luft in Berührung war, welche 4 p. C. Kohlensäure enthielt, die durch Glühen von doppelt kohlen-saurem Natron bereitet worden war.

Das Jodkalium war also in Berührung mit der freien Luft bei Versuch 1) nicht durch die atmosphärische Kohlensäure alkalisch geworden.

7) Das der freien Luft ausgesetzt gewesene Jodkalium enthielt weniger Jod und dieser Verlust entsprach fast der unter 1) angegebenen alkalischen Beschaffenheit d. h. einer Bildung von Kali, welche dieser nahezu äquivalent ist. Das so veränderte Jodkalium verlor übrigens seine alkalische Reaction nicht durch Erhitzen, wie es ein ammoniakalisches Wasser thun würde.

*Schlussfolgerung.* Da nach dem gegenwärtigen Stand der Wissenschaft von allen Körpern, welche bei  $+30^{\circ}$  bestehen können, nur der active Sauerstoff die Fähigkeit zeigt das Jodkalium unter Bildung von Kali zu zersetzen und unter denselben Umständen, die Wärme, der gewöhnliche Sauerstoff oder natürliche oxydirende Körper diese Fähigkeit bei Abwesenheit von Säuren und dem Sonnenlichte nicht besitzen, so kann man annehmen, dass die Eigenschaft der freien Luft neutrales Jodkalium alkalisch zu machen durch einen Gehalt an activem Sauerstoff bedingt wird. Es wird diese Ansicht bestätigt durch die rasche Entfärbung des Lakmuspapiers an freier Luft, indem der active Sauerstoff wie das Chlor ein kräftiges Entfärbungsmittel ist. Die beschriebenen Versuche wurden in der Zeit vom 9. Juli bis 9. August 1856 in der Gegend von Montmorency gemacht. Ich sammelte die Luft 4 Meter

über dem Boden und wiederholte die Versuche im October zu Laqueue auf dem Plateau von la Brie.

In einer spätern Arbeit werde ich angeben, welche wichtige Rolle der active atmosphärische Sauerstoff bei den Erscheinungen der Nitrification spielt. Ohne allen Zweifel rühren von diesen, wenigstens zum Theil, die Anomalien her, welche in letzterer Zeit Cloëz, de Luca und Boussingault hinsichtlich des Gehalts der Luft an Nitraten beobachtet haben. Schönbein hat gezeigt, dass der Stickstoff der Atmosphäre unter dem Einfluss von Ozon und einer alkalischen Base in ein Nitrat übergehen kann; ich habe andererseits gefunden, dass das freie oder das Kohlensäure Ammoniak gleichfalls durch Ozon und bei Abwesenheit von Stickstoffgas, eine nicht weniger auffallende Nitrification erleidet. Es wird also künftighin bei Untersuchungen über die Quelle der in der Natur vorkommenden Nitrates vorzüglich auf das Ammoniak und den activen Sauerstoff Rücksicht zu nehmen sein.

## XI.

Ueber einen eigenthümlichen Fall, in welchem Baryterde durch Schwefelsäure nicht gefällt oder doch nicht vollständig gefällt wird.

Von

**Th. Scheerer.**

Der im Handel vorkommende Borax pflegt durch eine Menge von schwefelsaurem Natron und Chlorstrontium verunreinigt zu sein; und auch im geschmolzenen Borax (Boraxglas) lassen sich diese Beimengungen nachweisen. Eine gleiche Verunreinigung zeigt das (bei Löthrohr-Versuchen angewendete) sogenannte Phosphorsalz, phosphorsaures Natron-Ammoniak; wird dasselbe aber geschmolzen, so lässt sich in dem zurückbleibenden meta-

Journ. f. prakt. Chemie. LXXV. 2.



phosphorsauren Natron,  $\text{Na}^2\text{P}$ , wohl noch Chlor, aber durch eine Baryterde-Solution keine Schwefelsäure mehr entdecken.

Es erschien mir nun unwahrscheinlich, dass, während ein kleiner Schwefelsäuregehalt aus schmelzendem borsauren Natron *nicht* ausgetrieben wird, ein ähnlicher Schwefelsäuregehalt aus schmelzendem metaphosphorsauren Natron ausgetrieben werde. Ich kam daher auf die Vermuthung, dass auch letzteres noch Schwefelsäure enthalte, dass aber die Gegenwart der Metaphosphorsäure die Fällung der Schwefelsäure durch eine Baryterde-Solution beeinträchtige. Diess hat sich bestätigt.

Setzt man zu einer Auflösung von metaphosphorsaurem Natron eine grössere Menge verdünnte Salzsäure und darauf Chlorbaryum-Solution — welche man tropfenweise und unter Umrühren hinzufügt, damit sich der anfangs entstehende Niederschlag von metaphosphorsaurem Baryt in einem hinreichenden Ueberschuss an Salzsäure und Wasser wieder auflöst — und giesst dann in die vollkommen klare Lösung stark verdünnte Schwefelsäure, so entsteht kein Niederschlag von schwefelsaurem Baryt. Nach mehrstündigem, mitunter erst nach tagelangem Stehen, fängt die Flüssigkeit an, sich zu trüben; wird sie dagegen gekocht, so hat diess die Bildung eines mehr oder weniger starken weissen Niederschlages zur Folge.

Durch Wiederholungen dieses Versuchs überzeugte ich mich, dass es beim Hervorrufen dieser paradoxen Erscheinung auf die Verdünnungsverhältnisse ankommt. Ist die Schwefelsäure nicht hinreichend verdünnt, oder setzt man ein sehr grosses Uebermaass verdünnter Schwefelsäure hinzu, so wird dadurch die Bildung jenes weissen Niederschlages beschleunigt; aber doch scheidet sich derselbe meist nur allmählich aus, und die davon abfiltrirte Flüssigkeit fährt fort sich zu trüben. Auch pflegt der Niederschlag nicht das gewöhnliche Ansehn des aus Solutionen präcipitirten schwefelsauren Baryts zu haben, sondern sich zum Theil an den Wänden des Glases in mikroskopisch kleinen Krystallen abzusetzen.

Weder mit gewöhnlicher — dreibasischer — Phosphorsäure noch mit Pyrophosphorsäure konnten ähnliche Erscheinungen hervorgerufen werden.

Es war nun von Interesse, sowohl hinsichtlich jener Verdünnungsverhältnisse, wie über die chemische Beschaffenheit des eigenthümlichen Niederschlages, etwas Näheres zu ermitteln. Diess unternahm mein Assistent, Herr Dr. Rube, indem er die folgenden Versuche anstellte.

Die hierzu angewendeten Solutionen besaßen Concentrationsgrade, wie sie in der folgenden Zusammenstellung angegeben sind. C. C. bezeichnet einen Cubikcentimeter.

A.	B.	C.	D.
Solution von metaphosphors. Natron.	Verdünnte Salzsäure.	Solution von Chlorbaryum.	Verdünnte Schwefelsäure.
In 100 C. C.	In 100 C. C.	In 100 C. C.	In 100 C. C.

Bei der ersten Versuchsreihe.

10 Gr.  $\text{Na}^{\ddot{\text{P}}}$  8 C. C. concentrirte Salzsäure. 10,50 Gr. BaCl 6,32 Gr.  $\text{S}^{\ddot{\text{H}}}$ .

Bei der zweiten Versuchsreihe.

Desgleichen. Desgleichen. 19,96 Gr. BaCl 26,94 Gr.  $\text{S}^{\ddot{\text{H}}}$ .

Um die Resultate der verschiedenen Versuche möglichst übersichtlich und leicht mit einander vergleichbar zu machen, wurden dieselben tabellarisch zusammengestellt. Mit A, B, C und D sind die eben angeführten Solutionen von den angegebenen Concentrationsverhältnissen bezeichnet.

Erste Versuchsreihe.

Nummer d.	Angewendete Menge der Solutionen.				Niederschlag v. BaS, welcher hiernach hätte entsteh. sollen. Grm.	Wirklich entstandener Niederschlag	
	A.	B.	B.	D.		nach 24 Stunden.	nach 48 Stunden.
	C. C.	C. C.	C. C.	C. C.	Grm.	Grm.	Grm.
10	300	2,5	2,5		0,295	Spur von Trübung.	Stärkere Trübung.
10	300	5	5		0,589	0,038	0,175
15	300	5	5		0,589	0,146	0,337
5	300	5	5		0,589	0,269	0,482

Aus der Vergleichung des Versuchs 2 mit den Versuchen 4 und 3 ergibt sich, dass hier die Menge des Niederschlages nicht nur bei der Verminderung des phos-

phorsäuren Natrons, sondern auch bei der Vermehrung desselben zunimmt. Jedoch haben alle diese Niederschläge eine verschiedene chemische Zusammensetzung, und die darin enthaltenen Mengen der Baryterde verhalten sich nicht wie die Gewichte der Niederschläge. Die beim-Versuche 1 entstandenen Trübungen waren zu gering, um sie quantitativ genau zu bestimmen.

## Zweite Versuchsreihe.

Nummer d. Vers.	Angewendete Menge der Solutionen.				Niederschlag von BaS, welcher hier- nach hätte ent- stehen sollen. Grm.	Wirklich ent- standener Niederschlag nach 24 St. Grm.
	A. C. C.	B. C. C.	C. C. C.	D. C. C.		
5.	20	300	5	5	1,119	0,976
6.	25	300	5	5	1,119	0,622
7.	30	300	5	20	1,119	0,781

Bei der näheren Untersuchung der Niederschläge beider Versuchsreihen fand Herr Dr. Rube, dass dieselben sämtlich nicht bloss schwefelsäuren, sondern auch phosphorsäuren Baryt enthielten. Die Menge der Phosphorsäure variierte in einigen derselben zwischen 6 p. C. und 14 p. C.

Es lag nicht die Absicht vor, die quantitative Seite dieses eigenthümlichen Verhaltens der Schwefelsäure bei Gegenwart von Metaphosphorsäure genau zu erforschen — wobei jedenfalls auch die Temperaturen der Solutionen hätten in Berücksichtigung kommen müssen — sondern nur die Thatsache anschaulich zu machen, dass in diesem Fall die gewohnte Unfehlbarkeit der gegenseitigen Fällung von Baryterde und Schwefelsäure eine Ausnahme erleidet.

Nach Dr. Rube's Versuchen zeigen Strontianerde und — was weniger befremden kann — Kalkerde dasselbe Verhalten zur Metaphosphorsäure wie Baryterde; auch überzeugte sich derselbe, dass metaphosphorsaures Natron in ganz ähnlicher Weise die Ausfällung der Baryterde, Strontianerde und Kalkerde mittelst kohlen-säuren Ammoniaks beeinträchtigt.

## XII. Notizen.

### 1) Ueber das Phtalamin, ein neues Alkaloid aus dem Naphtalin.

Von P. Schützenberger und E. Wilm.

(Compt. rend. 1858. t. XLVII. (No. 2.) p. 82.)

Béchamp hat neuerlich gezeigt, dass man das Naphtilamin durch Reduction aus dem Nitronaphtalin mittelst essigsäuren Eisenoxyduls oder eines Gemenges von Eisenfeile und Essigsäure erhalten kann.

Wir haben Gelegenheit gehabt, mittelst dieser Reaction grosse Mengen dieses Alkaloids darzustellen und uns von der grossen Einfachheit des Verfahrens überzeugt.

Indem wir einige Derivate des auf solche Weise dargestellten Naphtilamins untersuchten erhielten wir mit der Theorie so wenig übereinstimmende Resultate, dass wir annehmen mussten, es sei das Produkt dieser Reaction ein Gemenge aus Naphtilamin und einer anderen Base. Wirklich erhielten wir durch Behandlung des rohen Produkts (von der ersten Destillation herrührend) mit Schwefelsäure zwei hinsichtlich ihrer Löslichkeit in Wasser verschiedene Sulfate, die alle beide in perlmutterglänzenden Blättchen krystallisiren.

Das weniger lösliche Sulfat gab:

Krystallwasser	8,65
Kohlenstoff	62,3
Wasserstoff	5,3
Schwefelsäure	20,8

Diese Zahlen führen zur Formel des *schwefelsauren Naphtilamins*:



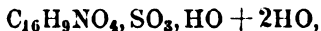
Das löslichere Sulfat gab:

Krystallwasser bei 140° weggehend: 8,06 — 8,15 p. C.  
0,2575 der bei 140° getrockneten Substanz gaben 0,455 Kohlensäure und 0,121 Wasser.

0,325 trockne Substanz gaben 0,162 Platin aus Platinalmiak, entsprechend 7,05 p. C. Stickstoff.

100 Theile enthielten 19,8 p. C. Schwefelsäure.

Diese Zahlen führen zur Formel:



welche erfordert:

Kohlenstoff	48,00	48,19
Wasserstoff	5,00	5,22
Stickstoff	7,00	7,05
Schwefelsäure	20,00	19,8
Krystallwasser	8,2	8,06—8,15

Die Base fällt aus dem schwefelsauren Salze durch Ammoniak in Form öliger Tröpfchen, welche etwas schwerer als Wasser sind. Sie schmeckt wie das Naphtilamin, ihre Salze röthen sich aber nicht so leicht an der Luft. Wir wollen sie *Phtalamin* nennen.

Diese Analysen sind bestätigt durch die des Aethylderivats, welches man durch Erhitzen einer Lösung von Phtalamin in Jodäthyl auf 100° erhält. Nach Verlauf von einigen Minuten verwandelt sich die Flüssigkeit in eine Masse blättriger Krystalle von Aethylphtalaminjodür, das man durch Krystallisation aus Wasser oder Alkohol reinigen kann. Diese Verbindung wird im feuchten Zustand an der Luft grün, sie enthält aber kein Wasser.

Die Analyse gab:

Kohlenstoff	39,42
Wasserstoff	4,5
Jod	40,8

Die Formel  $C_{16}H_8(C_4H_5)NO_4J$  erfordert:

Kohlenstoff	39,0
Wasserstoff	4,5
Jod	41,1

Die äthylirte Base ist, durch Ammoniak abgeschieden, flüssig und ölig, flüchtig bei 300° wie Phtalamin, veränderlich an der Luft und von brennendem Geschmack.

## 2) Als Brennmaterial zu Löthrohrversuchen

schlägt F. Pisani (*Compt. rend.* 1857. t. XLV. (No. 21) p. 903) vor, ein Gemisch von Alkohol und Terpentinöl anzuwen-

den\*). Es kann in den gewöhnlichen Lampen gebrannt werden, giebt bei Anwendung des Löthrohrs eine grössere Hitze und brennt mit leuchtender Flamme ohne Verbreitung eines unangenehmen Geruches.

Das Gemenge besteht aus 6 Vol. Alkohol von 85° und 1 Vol. Terpentinöl, dem einige Tropfen Aether zugesetzt ist; wo es wohlfeiler ist Holzgeist anzuwenden, nimmt man 4 Vol. von diesem. Die Flüssigkeit muss vollkommen klar sein, da ungelöstes Terpentinöl ein Ressen der Flamme verursachen würde. In einer solchen Flamme konnte mit dem Löthrohr ein Platindraht von  $\frac{2}{10}$  Mm. Durchmesser an seinen Enden geschmolzen werden, ebenso ein Eisendraht von  $\frac{3}{10}$  Mm. Stärke, zu einer Kugel von 2 Mm. Durchmesser.

P. Schmidt hat im Laboratorium des Verf. auf gleiche Weise in einem Kohlengrübchen 4,6 Grm. Kupfer und 23,5 Grm. Silber geschmolzen und 5 Grm. silberhaltiges Blei abgetrieben.

Bei etwas Uebung kann man 2—3 Grm. Kupfer und 15 Grm. Silber schmelzen und 3 Grm. Blei cupelliren. Alle Löthrohrversuche sind mit diesem Mittel leichter auszuführen, denn in dieser Flamme schmilzt das kohlen saure Natron eben so leicht wie das Cyankalium in der Alkoholflamme. Auch ist die Reductionsflamme hierbei sehr scharf abgegrenzt und gut zu erkennen.

---

### 3) *Neuer Fall einer Vergiftung durch Einathmung von Terpentinöldämpfen.*

Dr. Favrot hat einen derartigen Vergiftungsfall beobachtet, welcher durch den Aufenthalt in einem frisch gemalten Zimmer entstanden war und Marchal de Calvi darüber folgende näheren Mittheilungen gemacht (*Compt. rend. 1857. t. XLV. (No. 21) p. 886*):

Mlle. H., von guter Constitution und nervös-sanguini-

---

\*) wie im hiesigen Laboratorium bereits seit längeren Jahren geschieht. E.

schem Temperament, war seit einigen Tagen von einem acuten Gelenkrheumatismus genesen als sie die Thüren und Fenster ihres Zimmers mit gewöhnlicher Oelfarbe (Bleiweiss, Mohnöl und Terpentinöl) hatte anstreichen lassen. Ihr Schlafzimmer ist geräumig, luftig und hat zwei Thüren und zwei Fenster. An dem Tage wo im Zimmer gemalt wurde kam sie durch einen Ausgang etwas ermüdet nach Hause und legte sich zeitig zu Bett, erwachte aber nach kaum dreistündigem Schlafe und fühlte sich sehr unwohl. Sie hatte noch Kraft Dr. Favrot rufen zu lassen. Dieser fand sie in folgendem Zustande: das Gesicht blass, eingefallen, die Augen tiefliegend mit schwarzen Rändern umgeben, die Stimme schwach; sie war ganz entkräftet, die Gliedmaassen beim Aufheben wieder zurückfallend. Heftige Schmerzen in den Gelenken, fortwährend und am heftigsten im Unterleib, so dass sich die Kranke zusammenkrümmte, wiederholte Uebelkeiten, Athem kurz und ängstlich, Puls fadenförmig, kaum merkbar, kalter klebriger Schweiß über den ganzen Körper.

Nach diesen Symptomen hätte man glauben können die Kranke sei von der Cholera befallen, wenn nicht der charakteristische Geruch in dem Zimmer, welcher Dr. Favrot bis zum andern Tag Kopfschmerz verursachte, auf eine andere Ursache hingedeutet hätte.

Die Kranke wurde sogleich in ein benachbartes Haus gebracht und ihr dort sehr warmer Chamillenthee mit Branntwein gereicht, dann ein Getränk mit Zimmtinctur verordnet und Senfteig aufgelegt, so wie im Bette eine Dampfdouche gegeben.

Trotz dieser Behandlung blieb Mlle. H. während 36 Stunden in einem bedenklichen Zustande und konnte sich erst nach 8 Tagen wieder aufrecht erhalten. Gegenwärtig ist sie vollkommen wieder hergestellt.

#### 4) Reinigung des Olivenöls mittelst Schwefelkohlenstoff.

Loutsoudie hat Dumas (*Compt. rend.* 1858. t. XLVI. (No. 2) p. 108) brieflich mitgetheilt, dass er gelungene Versuche gemacht hat, den Schwefelkohlenstoff zur directen Extraction des Olivenöls, so wie zu dessen Reinigung zu benutzen. Er bedient sich eines vorsichtig durch essigsaures Bleioxyd gereinigten Schwefelkohlenstoffs. Das so gereinigte Oel besitzt eine schöne Farbe und seinen gewöhnlichen Geschmaack.

#### 5) Arsenikgehalt verschiedener Messingsorten.

A. Loir hat verschiedene käufliche Messingsorten untersucht und fast in allen Arsenik nachweisen können. (*Compt. rend.* 1858. t. XLVII. (No. 3) p. 126.)

Er macht darauf aufmerksam, dass diese Thatsache bei gerichtlichen Untersuchungen von Leichen etc. von Wichtigkeit sein kann, indem man in manchen Gegenden die Sitte hat, in den Sarg Medaillen mit einzuschliessen und diese, da sie häufig aus Messing gefertigt sind, mit der Zeit durch die Fäulnissprodukte angegriffen werden und sich alsdann mit den menschlichen Ueberresten mischen können.

Untersuchte Proben:	Angewendet wurde:	Länge des Arsenikrings.
Eine Medaille	1,15 Grm.	3 Cm.
Eine andere Medaille	1,73 „	5 „
„ „ „	2,65 „	4 „
„ „ „	2,70 „	4,5 „
Draht	3,00 „	Sehr schwach. Ring.
Acht Stecknadeln (kleine)	0,45 „	3 Cm.
Messing für Drechsler	2,50 „	3 „
„ „ Schmucksachen	3,00 „	Keine Spur.
„ „ „	5,00 „	„ „
Rauschgold	5,00 „	„ „



## 6) Ueber das Strychnin.

Von P. Schützenberger.

*(Compt. rend. 1858. t. XLVII. (No. 2.) p. 79.)*

Wenn man ein Gemenge von schwefelsaurem Strychnin und salpetrigsaurem Kali (geglühter Salpeter) in wässriger Lösung kocht, so tritt ein lebhaftes Aufbrausen unter Entwicklung von Stickstoffgas ein. Nach beendigter Reaction giebt die gelbliche Flüssigkeit mit Ammoniak einen flockigen hellgelben Niederschlag.

Der gewaschene Niederschlag wurde in kochendem Alkohol gelöst, in der Lösung bildeten sich nach dem Erkalten sehr schöne und ziemlich grosse durchsichtige Krystalle; sie hatten eine schöne orangegelbe Farbe und schienen gerade Prismen mit rechteckiger Base und abgestumpften Kanten zu sein. Die alkoholische Mutterlauge gab nach dem Concentriren aufs Neue orangerothe Krystalle von dunklerer Farbe als die ersten.

Diese zwei Körper sind zwei neue Alkaloide und verschiedene Oxydationsstufen des Strychnins.

Die rothe Base ist höher oxydirt als die orangefarbte; sie sind beide unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol (die rothe Base mehr als die andere) und unlöslich in Aether. Sie enthalten kein Krystallwasser, zersetzen sich bei 300°, schmelzen beim Erhitzen auf dem Platinblech und verbrennen mit leuchtender Flamme. Ihr Geschmack ist bitter, aber schwächer als der des Strychnins.

0,1935 Grm. der orangegefärbten Base gaben nach dem Trocknen bei 250°, wobei sie nichts mehr verloren. 0,4435 Grm. Kohlensäure und 0,123 Wasser, in 100 Th.:

Kohlenstoff	62,5
Wasserstoff	7,06

Die Subst. enthielt Stickstoff 7,05

welche Zahlen zu der Formel führen:



Die in 100 Theilen erfordert:

Kohlenstoff	62,37
Wasserstoff	6,93
Stickstoff	6,93

100 Th. Platindoppel-  
salz gaben Platin 16,10

Die Formel  $C_{42}H_{28}N_2O_{12}ClHCl_2Pt$  erfordert 16,2 p. C. Platin.

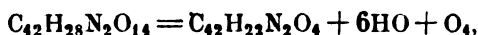
Man kann diese Base *Oxystrychnin* nennen.

0,201 Grm. der rothen Base gaben 0,4405 Kohlensäure und 0,124 Wasser.

100 Th. enthielten 6,52 p. C. Stickstoff, so dass also ihre Zusammensetzung in 100 Th. folgende ist:

C	59,76
H	6,85
N	6,52

entsprechend der Formel



welche folgende procentige Zusammensetzung ergibt:

C	60,0 .
H	6,6
N	6,6

Das Platinsalz gab 15,65 p. C. Platin, die Formel verlangt 15,8 p. C.

Dieses Alkaloid enthält also 2 Aeq. Sauerstoff mehr als das *Oxystrychnin*, ich will es *Bioxystrychnin* nennen.

Aus einer grossen Zahl von Analysen, welche ich von trychnin gemacht habe, glaube ich, weil sie nicht mit denen anderer Chemiker übereinstimmen, schliessen zu können, dass das Strychnin keine constante Zusammensetzung hat.

Regnault's Analysen und die meinigen, mit octaëdrihem Strychnin gemacht, führen zur Formel



Das gewöhnlichere Strychnin hat aber nach zahlreichen Analysen die Formel:



Endlich hat Gerhardt mehrere Analysen des Chloroatins gemacht, welche nach der angenommenen Formel p. C. Kohlenstoff zu viel und 0,5 p. C. Stickstoff zu

wenig geben, mit folgender Formel aber vollkommen übereinstimmen:



Diess macht es aber sehr wahrscheinlich, dass von dem Strychnin dasselbe gilt, was ich schon früher von andern Basen angegeben habe.

### 7) Ueber das Chinin.

Von P. Schützenberger.

(Compt. rend. 1858. t. XLVII. (No. 2.) p. 81.)

Kocht man schwefelsaures Chinin mit wässriger Lösung von salpetrigsaurem Kali, so entwickelt sich sehr lebhaft Stickstoffgas; die erkaltete Flüssigkeit giebt mit Ammoniak einen körnig krystallinischen weissen Niederschlag. Derselbe wurde in Alkohol gelöst und die Lösung im Wasserbade zur Trockne abgedampft wobei ein durchscheinender harzartiger Rückstand blieb, der sich in Gegenwart von Wasser ziemlich rasch in kleine krystallinische Körner umwandelte; die viel Krystallwasser enthalten. Sie schmelzen bei 100° in ihrem Wasser, verlieren dasselbe bei 130° und verwandeln sich dabei in eine harzartige, farblose Masse, welche noch bei 140° fest bleibt.

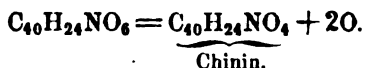
0,2478 Grm. der bei 150° getrockneten Substanz gaben 0,639 Kohlensäure und 0,165 Wasser oder

Kohlenstoff 70,32 p. C.

Wasserstoff 7,4 „

100 Th. gaben Stickstoff 6,36 „

entsprechend der Formel:



Die neue Substanz ist daher *Oxychinin*.

100 Th. des Platindoppelsalzes gaben 25,90 p. C. Platin, die Formel



erfordert 25,95 p. C. Platin.

Diese Base hat also dieselbe Sättigungscapacität wie das Chinin, was ich auch bei allen übrigen oxydirten Alkaloiden beobachtet habe. Sie ist wenig löslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether und schmeckt viel weniger bitter als das Chinin. Hinsichtlich ihrer Eigenschaften nähert sie sich dem von mir beschriebenen Hydrat des Chinins (s. dies. Journ. LXXIV, 227) mit der Ausnahme, dass das Oxychinin krystallisirbar ist.

Das *Gasurin*,  $C_{42}H_{20}N_2O_8 + 6HO$ , liefert mit salpetriger Säure behandelt gleichfalls ein Oxydationsprodukt, das nach meinen Analysen die Formel hat:



Diese Base krystallisirt in farblosen Nadeln, welche 8 Aeq. Krystallwasser enthalten und bei  $100^\circ$  in ihrem Wasser schmelzen; sie färben sich mit Salpetersäure roth.

### 8) Ueber die Benzoylderivate des Chinins, Cinchonins und des Strychnins.

Von P. Schützenberger.

(*Compt. rend. 1858. t. XLVII. (No. 5.) p. 233.*)

Trocknes Cinchonin löst sich in Chlorbenzoyl unter Temperaturerhöhung; erwärmt man das Gemenge während einiger Augenblicke, so verwandelt es sich sehr rasch in eine krystallinische Masse von salzsaurem Benzoylcinchonin:  $C_{40}H_{24}N_2O_2 + C_{14}H_5O_2Cl = C_{40}H_{23}(C_{14}H_5O_2)N_2O_2ClH$ .

Das Produkt löst sich leicht in Wasser, während sich das überschüssige Chlorbenzoyl am Boden des Gefäßes abscheidet. Ammoniak fällt aus der decantirten Flüssigkeit einen weissen harzartigen Niederschlag, der sich zu einer weichen klebrigen Masse zusammenballt, die nach dem Erkalten fest wird; dieser neue Körper ist basisch und ist ein Cinchonin, in welchem 1 Aeq. H durch 1 Aeq. Benzoyl ersetzt ist. Die Sättigungscapacität des Cinchonins ist durch diese Substitution nicht verändert. Das Benzoylcinchonin ist in Alkohol und in Aether in allen Verhältnissen löslich, es ist unlöslich in Wasser, geschmack-

los und unkrystallisirbar. Es schmilzt auf dem Platinblech, verbrennt und verflüchtigt sich zum Theil. Mit Natriumkalk erhitzt entwickelt es Benzin.

0,269 Grm. bei 150° getrocknet gaben 0,774 Kohlen- säure und 0,169 Wasser, oder

• Kohlenstoff	78,47	p. C.
Wasserstoff	6,98	„

Die Formel  $C_{40}H_{22}(C_{14}H_5O_2)N_2O_2$  verlangt

Kohlenstoff	78,64	p. C.
Wasserstoff	6,79	„

0,263 der Platinchloridverbindung gaben bei 140° ge- trocknet 0,3755 Kohlen- säure und 0,091 Wasser oder

Kohlenstoff	38,97
Wasserstoff	3,84

0,236 derselben Platinverbindung gaben beim Glühen 0,0565 Platin = 23,94 p. C.

• Die Formel  $C_{40}H_{22}(C_{14}H_5O_2)N_2O_2 \cdot 2(ClH, Cl_2Pt)$  erfordert:

Kohlenstoff	39,27
Wasserstoff	3,63
Platin	24,00

Die Salze dieses Alkaloids sind sehr löslich in Wasser.

Das bei 130° getrocknete Chinin löst sich gleichfalls unter Erwärmung in Chlorbenzoyl auf, nach dem Erkalten erhält man einen dicken Syrup, ein Gemenge von chlorwasserstoffsauerm Benzoylchinin und Chlorbenzoyl, wovon sich ersteres sehr leicht in Wasser löst. Aus der Lösung fällt Ammoniak die Base in Form einer farblosen harzigen Masse, mit denselben Eigenschaften wie das Benzoylcinchonin. Chlor und Ammoniak geben damit wie mit Chinin die grüne Färbung.

In dem harzartigen Zustand enthält es, wie die entsprechende Cinchoninverbindung, viel bei 140° weggehendes Wasser.

0,266 Grm. des bei 140° getrockneten Benzoylchinins gaben 0,739 Kohlen- säure und 0,162 Wasser, oder

Kohlenstoff	75,76	p. C.
Wasserstoff	6,76	„

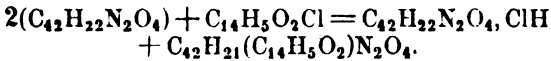
Die Formel  $C_{40}H_{22}(C_{14}H_5O_2)N_2O_4$  erfordert:

Kohlenstoff	75,7
Wasserstoff	6,5

0,269 Grm. der Platinverbindung gaben 0,0625 Platin  
= 23,2 p. C

Nach der Formel  $C_{40}H_{23}(C_{14}H_5O_2)N_2O_4$ , 2 (ClH, Cl<sub>2</sub>Pt)  
berechnen sich 23,5 p. C. Platin.

Das Strychnin liefert unter denselben Umständen ein  
neutrales Derivat, indem nur die Hälfte der Base verändert  
wird, die andere Hälfte verbindet sich mit der bei der  
Reaction entstehenden Chlorwasserstoffsäure:



Das Benzoylstrychnin ist fest, farblos, sehr wenig lös-  
lich in Wasser, sehr löslich in Alkohol und Aether, unlös-  
lich in Säuren und schmeckt wenig bitter. Es erweicht  
unter 100° und schmilzt bei etwas höherer Temperatur zu  
einer harzartigen Masse, welche beim Erkalten krystallisirt.

Durch Einwirkung des Chloracetyls auf Chinin und  
Cinchonin erhielt ich Acetylderivate mit basischen Eigen-  
schaften und von der Sättigungscapacität ihrer Alkaloide.  
Ihre Zusammensetzung ist durch  $C_{40}H_{23}(C_4H_3O_2)N_2O_4$  oder  
O<sub>2</sub> ausgedrückt. Sie haben das Ansehen halbflüssiger  
Harze, einen brennenden aber nicht bitteren Geschmack.

Diese Reactionen treten bei allen Alkaloiden ein, ich  
werde sie weiter verfolgen.

Durch die vollständige Analyse eines Chinins, seiner  
Platinverbindung und des Benzoylderivats habe ich die  
Ueberzeugung gewonnen, dass eine Varietät dieser Base  
existirt, die hinsichtlich ihrer Eigenschaften dem gewöhn-  
lichen Chinin sehr nahe steht, deren Zusammensetzung  
aber durch die Formel  $C_{42}H_{28}N_2O_4$  statt durch  $C_{40}H_{24}N_2O_4$   
ausgedrückt ist.

Diese Base verwandelt sich nach dem Ausfällen mit  
Ammoniak in der Flüssigkeit in schöne Krystallbüschel,  
die von ziemlich langen Nadeln gebildet sind, während  
das gewöhnliche Chinin nur sehr kleine Nadeln bildet.  
Ein anderes Chinin gab mir aus Blättchen gebildete Büschel,  
aber in zur Analyse unzureichender Menge. Wenn man  
zu einer verdünnten und bromfreien Lösung von salzsau-  
rem Strychnin Ammoniak setzt, so erfüllt sich die Flüssig-  
keit nach Verlauf einer halben Minute mit sehr langen

und dünnen Nadeln; aus der davon getrennten Flüssigkeit erhält man nach einer Viertelstunde kleine Octaëder. Die Nadeln sind gewöhnliches Strychnin, ( $C_{42}$ ), die Octaëder ein Strychnin mit  $C_{40}$ . Diese sehr vollkommene Trennung bestätigt die von mir gemachten Angaben über die verschiedenen Varietäten des Strychnins.

### 9) *Phosphorescenz des Kaliums und Natriums.*

Von E. Linnemann.

Kalium und Natrium im Dunkeln der Luft ausgesetzt zeigen Phosphorescenz, zweifellos in Folge stattfindender Oxydation.

Das Natrium übertrifft an Schönheit in der Erscheinung das Kalium um ein merkliches, die Farbe des von ihm ausstrahlenden Lichtes ist grünlich, die des Kaliums hingegen etwas röthlich.

Schon bei gewöhnlicher Temperatur zeigen beide Metalle auf der frischen Schnittfläsche im Dunkeln eine merkliche Phosphorescenz, diese hält einige Minuten an und verschwindet dann, beim Kalium rasch und vollständig, beim Natrium langsamer und unvollständiger, der Lichtschein hält also gleichen Schritt mit dem Verlauf der stattfindenden Oxydation bei beiden Metallen. Auch hinterlassen sie wie der Phosphor, an einer rauhen Oberfläche gestrichen einen leuchtenden Strich, der jedoch rasch wieder erlöscht, überhaupt steht die Intensität der Lichterscheinung bei der Temperatur von  $25-30^{\circ}$  C. der des Phosphors um Einiges nach.

Das bei dieser Temperatur nichtleuchtend gewordene Natrium wird bei einer Temperatur von  $60-70^{\circ}$  C. plötzlich wieder selbstleuchtend und strahlt von der frischen Schnittfläche ein so lebhaft grünlich-gelbes Phosphorescenzlicht, dass es den Glanz des leuchtenden Phosphors übertrifft und sogar auf einige Entfernung hin Gegenstände der Umgebung erkennbar macht.

Auch auf das Wasser geworfen strahlt das sich oxydirende Natrium im Dunkeln Licht aus, aber viel matter und von noch mehr grünlicher Farbe.

## XIII.

## Beitrag zur Kenntniss der Quecksilberbasen.

Von

Dr. Otto Schmieder in Marburg.

Nachdem man durch die ausgezeichneten Untersuchungen von Würtz und Hofmann zu der Gewissheit gelangt ist, dass der Wasserstoff in dem Ammoniumoxyd und Ammoniak theilweise oder ganz durch Elemente oder zusammengesetzte Körper vertreten werden kann, war der Weg gebahnt, auch über die Constitution der mannigfaltigen Verbindungen, welche bei der Einwirkung des Ammoniaks auf einzelne Metalloxyde entstehen, eine einfachere und ungezwungenere Anschauung zu gewinnen.

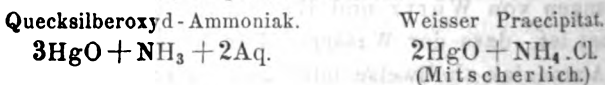
Von diesen Verbindungen sind besonders die, welche durch Einwirkung des Ammoniaks auf Quecksilberoxyd entstehen, und in der letzten Zeit unter dem Namen Quecksilberbasen bekannt geworden sind, noch am wenigsten erforscht, und obgleich sich schon viele Chemiker mit deren Untersuchung beschäftigt haben, und viele Betrachtungsweisen über dieselben aufgestellt wurden, so fehlte doch immer an einem genaueren Studium über die gentliche und wahre Constitution derselben.

Um nun zuvor einen Ueberblick über diese Ansichten zu erhalten, will ich soweit es für den Zweck dieser Abhandlung nothwendig erscheint, eine kurze historische Entwicklung derselben hier folgen lassen.

Zuerst war es Guibourt, der die Verbindung, welche sich bildet, sobald man Quecksilberoxyd und Ammoniak zusammenbringt, einer genauen Untersuchung unterwarf. Er betrachtete diesen Körper als eine directe Verbindung von Ammoniak mit Quecksilberoxyd also als Quecksilberoxyd-Ammoniak, und glaubte annehmen zu dürfen, dass die Zusammensetzung dieser Verbindung so constituit ist, dass der Wasserstoff des Ammoniaks grade hinreicht, den Sauerstoff des Oxyds in Wasser zu verwandeln.



Nach ihm haben die verschiedenen Chemiker, welche sich mit diesem Gegenstand beschäftigt haben, als: **The- nard, Fourcroy, Hennel und Mitscherlich**, die **Körper, welche** durch Einwirkung des Ammoniaks auf **Quecksilberoxyd** oder auf **Quecksilbersalze** entstehen, gleich- falls als **Verbindungen** des **Quecksilberoxyds** mit **Ammoniak** zu betrachten gesucht. Nach dieser Annahme nun er- hielten diese Verbindungen, wovon ich nur die bekannteren hier anführen will, folgende Formeln:



Allein diese Betrachtungsweise wurde sehr bald durch eine neue wissenschaftlichere und theoretisch interessantere verdrängt, indem **Kane** seine zur damaligen Zeit viel **Aufsehen** erregende **Amidtheorie** aufstellte, und dieselbe namentlich auch für die **Quecksilber-Ammoniakverbindungen** anwendete. **Kane** nimmt nämlich in diesen **Ammoniakverbindungen** ein hypothetisches Radikal, das von ihm **Amid** oder auch **Amidogen**  $\text{NH}_2$  genannt wur- an, welches auch mit **Quecksilber** directe Verbindungen einzugehen die Fähigkeit haben sollte. In diesem **Amid** erkennt er einen schwachen **Salzbilder**, welcher in Ver- bindung mit **1 At. Wasserstoff** das **Ammoniak** oder des **Amidwasserstoff** bildet. **Kane** behält den Ausdruck **Am- monium** bei, betrachtet aber dieses Radikal als eine Ver- bindung des **Amids** mit **2 Atomen Wasserstoff**, also als  $\text{NH}_2 + \text{H}_2$ .

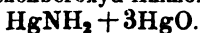
Es folgt nun aus dem Verhalten des **Oxamids, Benz- mids** u. s. w. wie **Kane** bemerkt, dass bei Einwirkung des **Ammoniaks** auf ein **Oxyd**, **Wasser** und eine **Verbindung** von  $\text{NH}_2$  mit der **Basis** des **Oxyds** entstehe, und dass auch ähnliches bei der **Bildung** des **weissen Präcipitats** ge- schähe,\*) den er durch **Fällen** des **Quecksilberchlorids** durch **Ammoniak** gewonnen hatte.

Durch diese **Untersuchungen** des **weissen Präcipitats** zeigte nun **Kane**, dass derselbe **nicht**, wie früher

\*) Dies. Journ. 8. 209.

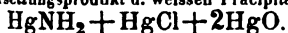
Hennel angenommen wurde, aus einer Verbindung von Quecksilberoxyd und Salmiak bestehe, sondern dass er weder Quecksilberoxyd noch Wasser enthalte und betrachtete ihn deshalb nach seiner Amidtheorie als eine Verbindung von Quecksilberchlorid mit Amidquecksilber, sowie den gelben Körper, welcher durch Einwirkung von Alkalien und Wasser auf den weissen Präcipitat entsteht, als Quecksilberoxyamichlorid. Nach dieser Theorie wurden nun die Formeln für die Quecksilberoxyd-Ammoniak-Verbindungen in folgender Weise umgeändert:

Quecksilberoxyd-Ammoniak.

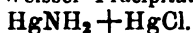


Das gelbe Pulver.

(Zersetzungsprodukt d. weissen Präcipitate.)



Weisser Präcipitat.



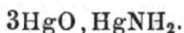
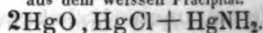
Ammoniak-Turbith.



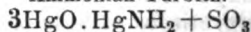
Hierauf hat Millon diese Verbindungen einer neuen Untersuchung unterworfen, und gefunden, dass sich der Körper, welcher bei der Einwirkung des Quecksilberoxyds auf Ammoniak entsteht, wie eine starke Basis verhält. Dieselbe sollte mit Säuren constante Verbindungen eingehen und die Fähigkeit haben, aus den Ammoniaksalzen das Ammoniak frei zu machen. Er betrachtete diesen Körper daher als eine Basis, und zwar nach der Amidtheorie als eine Verbindung des Amidquecksilbers mit drei Atomen Quecksilberoxyd, und erwähnt in seiner Abhandlung über die Quecksilbersalze besonders, dass sich dasselbe in seinen Salzen wie ein entschieden basisches Oxyd verhalte. Aus diesen Salzen sollten nach ihm die austischen Alkalien die Basis ohne Zersetzung fällen, und wenn die Flüssigkeit nicht zum Sieden erhitzt würde, nur die Säure hinwegnehmen, während die complexe Base im wasserhaltigen Zustande als gelber Niederschlag niederfiele. Nach dieser Betrachtungsweise nahm demnach Millon in diesen Verbindungen eine quecksilberoxydhaltige Basis an, und änderte in diesem Sinne die von Kane aufgestellten Formeln für diese Verbindungen in folgende ab:\*)

\*) Dies. Journ. 37. 117.

Quecksilberoxyd-Ammoniak.

Das gelbe Pulver.  
aus dem weissen Präcipitat.

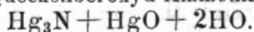
Ammoniak-Turbith.



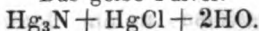
Später hatte Schrötter versucht die Amidverbindungen des Quecksilbers als Vielfache von Quecksilberoxyd oder Oxydul, Chlorid oder Chlorür zu betrachten, in welchen ein oder mehrere Aequivalente des Sauerstoffs oder Chlors durch Amid vertreten sind, und gründete hierauf eine neue Nomenklatur dieser Verbindungen.\*)

Nach einer von Rammelsberg angeregten Ansicht, dass man diese Quecksilbersalze auch als Stickstoffquecksilber-Verbindungen betrachten könne, spricht sich Hirzel bestimmt hierüber aus, indem er in seiner Abhandlung über die Einwirkung des Quecksilberoxyds auf das Ammoniak entschieden erklärt, dass das isolirt dargestellte Stickstoffquecksilber in diesen Verbindungen mit mehr Recht angenommen werden könne, als das hypothetische Amidquecksilber. Diese Behauptung gründet er besonders auf das Verhalten jener Verbindungen zu wässrigem Kali, indem er glaubt, jenen Verbindungen könne nicht sämtlicher Stickstoff durch Kochen mit Kali entzogen werden, jedoch giebt er schliesslich auch zu, dass nach der neuern Anschauungsweise auch im Stickstoffquecksilber alle drei Aequivalente Wasserstoff des Ammoniaks durch drei Aequivalente Quecksilber ersetzt sein könnten.\*\*) Auch nach dieser Annahme wurde wieder eine neue Nomenklatur gegründet und diese Verbindungen in folgende Formeln übergeführt:

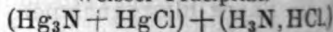
Quecksilberoxyd-Ammoniak.



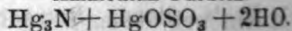
Das gelbe Pulver.



Weisser Präcipitat.



Ammoniak-Turbith.



Allein seit durch die Untersuchungen Hofmann's

\*) Sitzungsbericht der Wiener Acad. d. Wiss. Jahrgg. 1848. Hft. 1. S. 4—8.

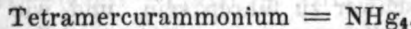
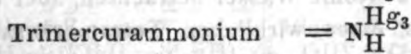
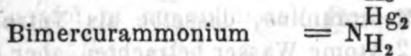
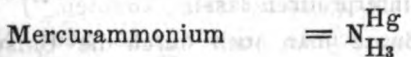
\*\*) Hirzel's Abhdlg. über die Einwirkung des Quecksilberoxyds auf das Ammoniak u. d. Ammoniakverbindungen. Leipzig, 1852.

die ausserordentliche Beweglichkeit der Wasserstoff-Atome in dem Ammoniak bekannt wurde, suchte man auch die Quecksilberamid-Verbindungen in dem Sinne der Ammoniumtheorie zu interpretiren. Obleich nun zwar dadurch wieder eine ganz neue Nomenklatur nöthig wurde, so fand diese Anschauungsweise doch allgemeinen Anklang, und muss, nach meiner Ansicht, wegen ihrer Einfachheit und inneren Wahrscheinlichkeit vor allen Uebrigen den Vorzug erhalten, wesshalb man auch in neuester Zeit über die in theoretischer Beziehung früher so sehr complicirten Platinbasen durch Anwendung derselben Betrachtungsweise, eine einfachere Anschauung erhalten hat.

In diesem Sinne betrachtete man also auch die Quecksilberamid-Verbindungen, und nahm an, dass der Wasserstoff des Ammoniums oder des Ammoniumoxyds theilweise oder ganz durch Quecksilber vertreten werden könne.

Die durch diese Wasserstoff-Substitution entstandenen neuen Verbindungen treten nun als starke Basen auf, welche mit Säuren Salze zu bilden fähig sind, und denen man je nach der Zahl der substituirtten Wasserstoff-Atome entsprechende Namen gegeben hat.

Nach den bis jetzt vorliegenden Untersuchungen hierber, lassen sich folgende vier Quecksilber-Ammoniumradicale annehmen:



Allein bei dieser Betrachtungsweise, welche doch sehr viel Wahrscheinlichkeit für sich hat, muss es auffallend und befremdend erscheinen, dass man von allen diesen Quecksilberbasen nur die Verbindungen mit Salzbildern kennen gelernt hat, also auch nicht eine einzige Verbindung dieser Radicale mit Sauerstoffsäuren bis jetzt dargestellt worden ist, und dass z. B. bei dem Bimer-

curammonium nur allein die Verbindung mit Chlor (weisser Präcipitat), die dieser Reihe angehört, existirt.

Nach dieser Theorie wäre demnach also der weisse Präcipitat\*) die Chlorverbindung einer solchen Basis, worin zwei Atome Wasserstoff durch zwei Atome Quecksilber vertreten sind, also Bimercurammoniumchlorür =  $\text{N}^{\text{Hg}_2}\text{Cl}$   
 $\text{H}_2$

Zwar kannte man allerdings eine Reihe sauerstoffhaltiger Quecksilberverbindungen, durch deren Zusammensetzung sich aber Millon, wie schon oben angeführt worden ist, auffallender Weise veranlasst gefunden hatte in demselben ein Quecksilber-Amid in Verbindung mit drei Atomen Quecksilberoxyd anzunehmen, welche Verbindung er als selbstständige Basis betrachtete, deren Formel aber später nach der Ammoniumtheorie umgeändert und Mercuramin genannt worden ist ( $3\text{HgO} + \text{HgNH}_2 = \text{N}^{\text{Hg}_2}\text{O} + 2\text{HgO}$ .)

Alléin die Zusammensetzung des Mercuramins nach dieser Formel hat etwas so aussergewöhnliches, dass derselben weder in der organischen noch in der unorganischen Chemie unter den zusammengesetzten Radicalen eine analoge Verbindung zur Seite gestellt werden kann. Ich werde später zeigen, dass diese jedenfalls gezwungene Hypothese entbehrlich ist und dass die Sache sich auf einfachere Weise interpretiren lässt.

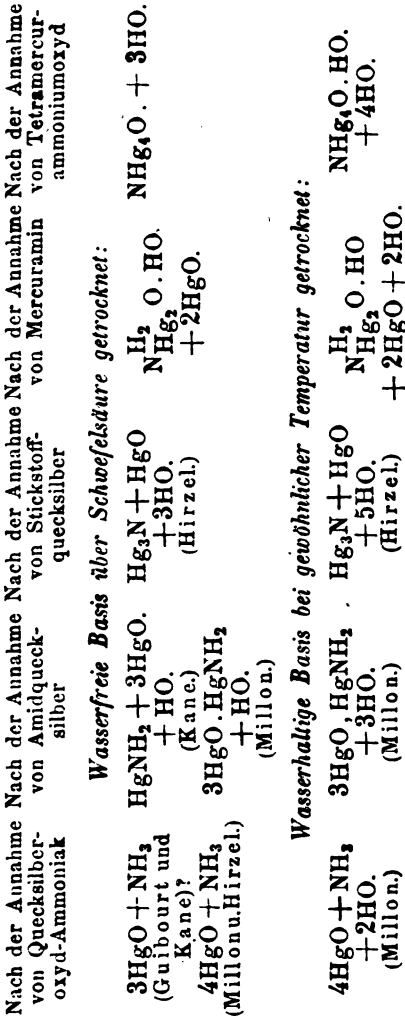
Freilich könnte man auch durch die Umsetzung der Elemente des Mercuramins, dasselbe als Tetramercurammoniumoxyd + 2 Atome Wasser betrachten, aber der Beweis für die Existenz eines wirklichen Tetramercurammoniumoxyds würde schwer zu führen sein, und wie ich weiter unten anführen werde, widerstreiten die Eigenschaften dieser Verbindungen direct einer solchen Annahme.

Die betreffende Formel des Quecksilberoxyd-Ammo-

---

\*) Unter weissem Präcipitat ist hier stets der von Kane dargestellte verstanden, welcher durch Fällen einer Quecksilberchlorid-Lösung mit wässrigem Ammoniak erhalten wird.

niaks kann demnach, je nachdem man der einen oder anderen Ansicht huldigt, in folgender Weise geschrieben werden:



In vorliegender Abhandlung werde ich nun ein Doppelsalz von schwefelsaurem Bimercurammoniumoxyd mit schwefelsaurem Ammoniak genauer beschreiben worin Bimercurammoniumoxyd als solches enthalten ist, nebst

einer Reihe von basischen Verbindungen, die aus demselben gewonnen wurden, womit ich den Beweis zu liefern beabsichtige, dass die Interpretation nach der Ammoniumtheorie die einfachste und ungezwungenste ist, und dass ferner die sogenannten Mercuraminverbindungen nichts anderes sind, als gewöhnliche basische Quecksilberoxydverbindungen eines Bimercurammoniumoxydsalzes.

*Darstellung und Beschreibung eines Doppelsalzes von schwefelsaurem Bimercurammoniumoxyd mit schwefelsaurem Ammoniumoxyd.*

Was die Darstellung dieses Salzes betrifft, so beruht dieselbe auf der bereits bekannten Eigenschaft des schwefelsauren Ammoniumoxyds das Quecksilberoxyd in reichlicher Menge aufzulösen, und kommt es dabei hauptsächlich darauf an, nicht die geringste Wärme anzuwenden sowie genau den Zeitpunkt zu beobachten, wann das Quecksilberoxyd im Ueberschuss vorhanden, und mithin auch kein freies schwefelsaures Ammoniumoxyd mehr wesend ist.

Ogleich nun zwar schon mehrere Chemiker Salze durch Einwirkung von Quecksilberoxyd auf schwefelsaures Ammoniumoxyd erhalten haben, so wurden bei deren Darstellung doch nicht jene wichtigen Vorsichtsmaassregeln beobachtet, wesshalb man stets andere Verbindungen erhalten hatte.

Bevor ich jedoch zur Bereitung dieser Verbindung schritt, stellte ich mir erst sowohl Quecksilberoxyd als auch schwefelsaures Ammoniumoxyd in chemisch reinem Zustande dar. Das schwefelsaure Ammoniumoxyd stellte ich durch Neutralisation von reinem Ammoniak mit chemisch reiner Schwefelsäure dar, Eindampfen im Wasserbade unter öfterem Zusatz von Ammoniak und Krystallisiren, wobei ich vollständig neutrale Krystalle von schwefelsaurem Ammoniak erhielt. Das Quecksilberoxyd wandte ich stets als gelbe amorphe Modification an, welche ich darstellte, durch Eintragen einer Quecksilberchloridlösung in chemisch reine Kalilauge, und sorgfältigem Auswaschen

des erhaltenen Niederschlags. Die rothe krystallinische Modification von Quecksilberoxyd habe ich jedoch nur versuchsweise angewendet.

Nachdem ich nun die vollständige Gewissheit erlangt hatte, beide Verbindungen im chemisch reinem Zustande in Händen zu haben, wurde in eine in der Kälte gesättigte Lösung von neutralem schwefelsauren Ammoniumoxyd fein geriebenes Quecksilberoxyd eingetragen, jedoch ohne zu kochen, ja nicht einmal zu erwärmen.

Diese Operation muss jedoch mit einiger Vorsicht ausgeführt werden, indem man das Quecksilberoxyd nur immer nach und nach in kleinen Mengen in die schwefelsaure Ammoniumoxyd-Lösung einträgt, und nicht früher eine neue Portion zugiebt, bis die erste vollkommen aufgelöst ist, womit man so lange fortfährt, bis die Flüssigkeit anfängt trübe zu werden, was durch die Ausscheidung einer weissen basischen Verbindung bedingt wird, welche sich durch noch weiteren Zusatz von Quecksilberoxyd vermehrt, und als ein Zeichen betrachtet werden kann, dass die zur Bildung des erhaltenen Salzes erforderliche Menge Quecksilberoxyd vorhanden ist.

Das Eintragen des Quecksilberoxydes in die schwefelsaure Ammoniumoxyd-Lösung, ist anfangs von einem starken Zischen begleitet, und die Einwirkung mitunter so heftig, dass ein tönendes Geräusch deutlich wahrgenommen werden kann.

In einem weit geringeren Grade wirkt, wie schon bekannt, das rothe krystallinische Quecksilberoxyd auf die schwefelsaure Ammoniumoxyd-Lösung, auch löst dieselbe nur wenig davon auf, und scheidet sich das schon erwähnte basische Salz früher aus, bevor die Lösung mit Quecksilberoxyd gesättigt ist, während sie dann von der selben Modification noch eine grössere Menge aufzunehmen fähig ist.

Da sich bei dem Eindampfen im Wasserbade der mit Quecksilberoxyd gesättigten schwefelsauren Ammoniumoxyd-Lösung ebenfalls wieder eine weisse basische Verbindung ausschied, so würde, um dieses zu vermeiden, die Lösung entweder durch freiwilliges Verdunsten an der



atmosphärischen Luft, oder um schneller zum Ziele zu gelangen unter der Luftpumpe zur Krystallisation gebracht.

Aus concentrirten Lösungen waren schon nach 24 Stunden sehr feine fast nadelförmige Kryställchen von mikroskopischer Kleinheit ausgeschieden, die in Büschel zusammengewachsene Krystallgruppen bildeten, während aus verdünnten Lösungen erst nach Wochen grössere Krystalle von mehr normalem Habitus sich erzeugten. Diese letzteren zeigen deutlich, dass sie dem orthorhombischen Krystallsystem angehören; sie sind zum Theil tafelförmig, wie die gewöhnliche Form des schwefelsauren Baryts, andere sind durch eine grössere Mannichfaltigkeit der Flächen ausgezeichnet.

Die auf diese Weise dargestellten Krystalle dieses Salzes sind vollkommen wasserhell und besitzen im frischen Zustande einen lebhaften Glasglanz, den sie aber, längere Zeit der Luft und dem Licht ausgesetzt ohne grade zersetzt zu werden verlieren. Schon durch die geringste Menge Wasser verliert das Salz seine krystallinische Beschaffenheit, zerfällt und scheidet eine weisse basische Verbindung aus. In schwefelsaurem Ammoniumoxyd, sowie auch in Chlorammonium löst sich das Salz mit Leichtigkeit auf, ebenso ist es auch in verdünnter und concentrirter Chlorwasserstoffsäure, sowie in sehr verdünnter Schwefelsäure und Salpetersäure löslich, dagegen unlöslich in concentrirter Salpetersäure. Durch Kochen mit concentrirter Schwefelsäure tritt eine vollständige Zersetzung ein, indem sich schwefelsaures Quecksilberoxyd und schwefelsaures Ammoniumoxyd bildet.

Lässt man verdünnte Kalilauge bei gewöhnlicher Temperatur darauf einwirken, so entsteht unter Ammoniak-Entwicklung eine weisse basische Verbindung von anderer Zusammensetzung als die durch Wasser erhaltene. Durch Kochen mit concentrirter Kalilauge jedoch bildet sich im Anfang eine gelbliche Verbindung, welche bei länger fortgesetztem Kochen mit erneuerter concentrirter Kalilauge unter Ammoniak-Entwicklung vollständig zerlegt wird, und reines Quecksilberoxyd hinterlässt.

Schwefelwasserstoff zerlegt die Verbindung gänzlich in Schwefelquecksilber und neutrales schwefelsaures Ammoniumoxyd.

Werden die feingeriebenen Krystalle bei einer Temperatur von  $+90^{\circ}$  C. im Luftbad getrocknet, so bleibt das Salz anfangs weiss, steigt die Temperatur jedoch bis  $+115^{\circ}$  C. so geht die weisse Farbe in eine etwas röthliche über, ohne dabei etwas Anderes als Wasser zu verlieren. Bei dem Erhitzen in einer Glasröhre giebt das Salz zuerst Wasser ab, alsdann entweicht Ammoniak und eine gelbe Masse sublimirt, die bei dem Erkalten weiss wird, während die Wandungen der Glasröhre mit einem grauen Spiegel von metallischem Quecksilber beschlagen werden. Zugleich bleibt eine rothbraune Masse zurück, welche unter starkem Aufschäumen mit einem schwachen Geräusch unter Entwicklung von schwefliger Säure schmilzt und beim starken Glühen keinen Rückstand hinterlässt.

Zur Analyse wurde das krystallisirte wasserhaltige Salz von verschiedenen Darstellungen fein gerieben, und zur Entfernung der etwa anhängenden Feuchtigkeit zwischen Filtrirpapier längere Zeit gepresst und vollkommen lufttrocken in Chlorwasserstoffsäure gelöst. Aus der siedendheissen Lösung wurde das Quecksilber durch Einleiten von gewaschenem Schwefelwasserstoffgas gefällt, und das Filtrat entweder durch Fällen mit Chlorbaryum zur Bestimmung der Schwefelsäure benutzt, oder durch Eindampfen im Wasserbade zur Bestimmung des schwefel-sauren Ammoniumoxyds verwandt. Diese letztere Lösung wurde auch in einzelnen Fällen in bekannter Weise mit Platinchlorid versetzt, und aus dem erhaltenen Niederschlag der Stickstoffgehalt berechnet.

Die auf diese Weise angestellten Analysen ergaben folgende Resultate:

1) 0,6866 Substanz gaben 0,4570 Schwefelquecksilber, entsprechend 0,3939 Quecksilber oder 57,3696 p. C. Das Filtrat gab 0,4694 schwefelsauren Baryt, entsprechend 1612 oder 23,4780 p. C. Schwefelsäure.

2) 0,7182 Substanz gaben 0,4780 Schwefelquecksilber,

entsprechend 0,4121 oder 57,3795 p. C. Quecksilber. Das Filtrat gab 0,4816 schwefelsauren Baryt, entsprechend 0,1653 oder 23,0158 p. C. Schwefelsäure.

3) 1,0872 Substanz gaben 0,7246 Schwefelquecksilber, entsprechend 0,6246 oder 57,4503 Quecksilber, das Filtrat gab 0,7290 schwefelsauren Baryt, entsprechend 0,2503 oder 23,0224 p. C. Schwefelsäure.

4) 0,6736 Substanz gaben 0,4475 Schwefelquecksilber, entsprechend 0,3857 oder 57,2595 Quecksilber. Die vom Schwefelquecksilber abfiltrirte Flüssigkeit hinterliess 0,2564 oder 38,0641 p. C. schwefelsaures Ammoniumoxyd, entsprechend 0,0544 oder 8,0760 Stickstoff, und 0,1553 oder 23,0552 p. C. Schwefelsäure.

5) 1,4576 Substanz gaben 0,9700 Schwefelquecksilber, entsprechend 0,8362 oder 57,3682 p. C. Quecksilber. Aus dem Filtrat wurde erhalten 1,8564 Platinchlorid-Chlorammonium, entsprechend 0,1164 oder 7,9857 p. C. Stickstoff.

6) 0,9036 Substanz gaben 0,6041 Schwefelquecksilber, entsprechend 0,5207 oder 57,6250 p. C. Quecksilber. Aus dem Filtrat wurde erhalten, 1,1600 Platinchlorid-Chlorammonium, entsprechend 0,0727 oder 8,0455 p. C. Stickstoff.

Die Resultate dieser Analysen sind also folgende:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Quecksilber	— 57,3696	57,3795	57,4503	57,2595	57,3682	57,6250
Schwefelsäure	— 23,4780	23,0158	23,0224	23,0552	—	—
Stickstoff	— —	—	—	8,0760	7,9857	8,0455

Hieraus ergibt sich die Formel:



Denn:

		Berechnet.	Gefunden.
Quecksilber	— 2 Aeq. — 200	57,4712	57,4086
Schwefelsäure	— 2 Aeq. — 80	22,9885	23,1178
Stickstoff	— 2 Aeq. — 28	8,0459	8,0357
Wasserstoff	— 6 Aeq. — 6	1,7241	1,7220
Sauerstoff	— 2 Aeq. — 16	4,5979	4,6159
Wasser	— 2 Aeq. — 18	5,1724	5,1000
		348	100,0000
			100,0000

Wie schon angeführt wurde, verliert das Salz schon bei verhältnissmässig niederer Temperatur Wasser, ohne eine weitere Zersetzung zu erleiden.

Zur Bestimmung dieses Wassergehalts wurde eine abgewogene Menge des lufttrockenen Salzes bei einer Temperatur von +115° C. im Luftbad getrocknet, und zwar so lange, bis das Salz keinen Gewichtsverlust mehr erlitt, wo es dann eine röthliche Farbe angenommen hatte, die als Beweis gelten konnte, dass das Salz sein Krystallwasser vollkommen verloren hatte.

1) 1,2706 Substanz verloren bei +115° C. getrocknet 0,0656 oder 5,1620 p. C. Wasser.

2) 0,6146 Substanz verloren bei +115° C. getrocknet 0,0318 oder 5,1708 p. C. Wasser.

3) 0,6990 Substanz verloren bei +115° C. getrocknet 0,0362 oder 5,1788 p. C. Wasser.

Aeq. In 100 Th. Gefunden.							Mittel.
	I.	II.	III.				

$\text{N}_{\text{H}_2} \text{O} \cdot \text{SO}_3 + \text{NH}_4 \text{O} \cdot \text{SO}_3 = 330$	94,8276						
2 Atome Wasser	= 18	5,1724	5,1620	5,1708	5,1788	5,1705	
		<u>348</u>	<u>100,0000</u>				

Demnach enthält das Salz zwei Atome Krystallwasser. Um nun auch diesen Wassergehalt genau zu bestätigen, wurde die Zusammensetzung dieses Salzes im wasserfreien Zustande durch die Analyse ermittelt, und dabei wie schon oben angegeben verfahren. Hierdurch wurden folgende Resultate erhalten:

1) 0,7536 Substanz gaben 0,5298 Schwefelquecksilber, entsprechend 0,4567 oder 60,6024 p. C. Quecksilber. Das Filtrat von dem Schwefelquecksilber-Niederschlag gab 0,5490 schwefelsauren Baryt, entsprechend 0,1884 oder 25,0000 p. C. Schwefelsäure.

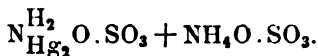
2) 0,8552 Substanz gaben 0,5981 Schwefelquecksilber, entsprechend 0,5156 oder 60,2899 p. C. Quecksilber. Das Filtrat von dem Schwefelquecksilber gab 0,6096 schwefelsauren Baryt, entsprechend 0,2093 oder 24,4738 p. C. Schwefelsäure.

3) 0,7050 Substanz gaben 0,4994 Schwefelquecksilber, entsprechend 0,4305 oder 61,0638 p. C. Quecksilber. Das Filtrat von dem Schwefelquecksilber gab 0,5086 schwefelsauren Baryt, entsprechend 0,1746 oder 24,7659 p. C. Schwefelsäure.

Die Ergebnisse dieser Analysen sind daher:

	I.	II.	III.
Quecksilber	= 60,6024	60,2899	61,0638
Schwefelsäure	= 25,0000	24,4738	24,7659

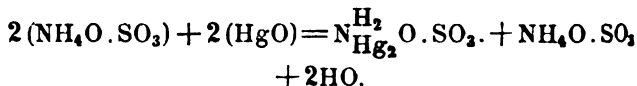
Aus diesen erhaltenen Werthen, ergibt sich folgende Formel für die wasserfreie Verbindung:



Denn:

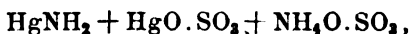
		Berechnet.	Gefunden. Mittel.
Quecksilber	= 2 Aeq. = 200	60,6060	60,6520
Schwefelsäure	= 2 Aeq. = 80	24,2424	24,7465
Stickstoff	= 2 Aeq. = 28	8,4848	—
Wasserstoff	= 6 Aeq. = 6	1,8181	—
Sauerstoff	= 2 Aeq. = 16	4,8487	—
		330	100,0000

Die Bildungsweise dieses Salzes ist sehr leicht zu erklären, es wirken nämlich zwei Atome Quecksilberoxyd auf zwei Atome schwefelsaures Ammoniumoxyd, aus einem Atom von letzterem verdrängen zwei Atome Quecksilber zwei Atome Wasserstoff, während zwei Atome Wasser gebildet werden. Die Zersetzung erfolgt demnach nach folgendem Schema:

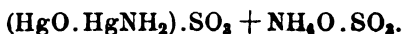


Es kann wie die Bildungsweise zeigt, und wie der Versuch bestätigt hat, kein Ammoniak frei werden, auch mache ich besonders darauf aufmerksam, dass aus diesem Salz mit Leichtigkeit die zwei Atome Wasser ausgetrieben werden können.

Wollte man diese Formel des schwefelsauren Bimercurammoniumoxyds nach der Amidtheorie von Kane umsetzen, so würde folgende Formel daraus entstehen:

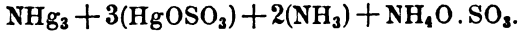


oder nach der Ansicht von Millon:



Dagegen würde man nach der Annahme von Stickstoffquecksilber die Zusammensetzung dieser Verbindung

dreimal nehmen müssen, um folgende ganz unwahrscheinliche und complicirte Formel zu erhalten:



Das Verhalten dieser Verbindung zu Kali und dem Wasser habe ich noch genauer studirt, und durch Einwirkung beider Reagentien auf dieses Doppelsalz eine Reihe basischer Salze erhalten, welche in ihrer Zusammensetzung mit den sogenannten Mercuraminverbindungen die grösste Aehnlichkeit zeigen.

Um nun das Salz darzustellen, welches sich bildet, wenn man die Doppelverbindung mit Wasser behandelt, wurden die fein zerriebenen Krystalle desselben mit der hinreichenden Menge Wasser längere Zeit in der Kälte behandelt, wodurch die krystallinische Beschaffenheit derselben verschwand, und sie in ein schweres weisses Pulver verwandelt wurde. Das Filtrat enthielt viel Schwefelsäure, aber keine Spur Quecksilber. Das Auswaschen des weissen Körpers mit kaltem Wasser geschah dann so lange, bis das Filtrat keine Reaction auf Schwefelsäure mehr zeigte.

Auch kann man die ursprüngliche Lösung des Quecksilberoxyds in schwefelsaurem Ammoniumoxyd gleich direct in eine hinreichende Masse Wasser giessen, und den erhaltenen Niederschlag mit kaltem Wasser auswaschen. In diesem Falle jedoch enthielt die abfiltrirte Flüssigkeit noch eine geringe Menge Quecksilberoxyd gelöst, welche nach einer Bestimmung, die ich machte, ungefähr acht p. C. betrug.

Die nach beiden Methoden dargestellte Verbindung zeigt sich als ein schweres, weisses, erdiges Pulver, dem bei dem Kochen mit Wasser, oder selbst schon bei dem Auswaschen mit kochendem Wasser noch ferner Schwefelsäure entzogen werden kann, ohne eine Veränderung der Farbe hervorzubringen. Auch durch Kochen mit verdünnter Kalilauge wird dieser Verbindung Schwefelsäure entzogen, wobei jedoch Ammoniak frei wird und die ursprüngliche weisse Farbe in eine etwas gelbliche übergeht. Bei dem Kochen mit concentrirter Kalilauge schreitet die Zersetzung unter Ammoniak-Entwicklung immer weiter

fort, und wird das Kochen mit neuen Mengen Kali und wenigem Wasser längere Zeit fortgesetzt, so entweicht fortwährend Ammoniak, bis endlich eine vollständige Zersetzung eingetreten ist, und der vollkommen gelb gewordene Rückstand nur aus reinem Quecksilberoxyd besteht. In einer concentrirten Lösung von schwefelsaurem Ammoniumoxyd ist dieser frisch gefällte noch nicht getrocknete weisse Körper ohne Ammoniakentwicklung ziemlich leicht löslich, schwerer dagegen im getrockneten Zustande, es wird dadurch die ursprüngliche Doppelverbindung wieder hergestellt. Wird das Salz mit einer Chlorammoniumlösung gekocht, so löst es sich vollständig darin auf, während zugleich eine reichliche Ammoniakentwicklung stattfindet. Concentrirte und verdünnte Chlorwasserstoffsäure, sowie sehr verdünnte Schwefelsäure lösen das Salz sehr leicht auf, dagegen ist es unlöslich in concentrirter und verdünnter Salpetersäure, sowie auch in concentrirter Schwefelsäure. Bei einer Temperatur von  $+115^{\circ}$  C. im Luftbad getrocknet wird das weisse Salz gelb, ohne dabei an Gewicht zu verlieren. Erhitzt man dieses gelbe Pulver in einer Glasröhre, so bräunt es sich, und die Zersetzung erfolgt unter Freiwerden von Wasser, Stickgas, Quecksilber und schwefliger Säure. Nachdem die Bildung von Wasser beendet ist entweicht Stickstoffgas, während zugleich die Wandungen der Glasröhre mit einem grauen Quecksilberspiegel überzogen werden. Als Rückstand bleibt dabei eine gelbe, bei dem Erkalten weisse Masse von schwefelsaurem Quecksilberoxydul, welche beim stärkeren Erhitzen unter Aufschäumen mit schwachem Geräusch schmilzt, und sich unter Entwicklung von schwefliger Säure ohne Rückstand verflüchtigt. Dieses Salz, nach beiden beschriebenen Bereitungs-Methoden dargestellt, wurde von mir der Analyse unterworfen, welche folgende Resultate lieferte.

*Analysen des Salzes, welches aus den Krystallen der Doppelverbindung durch Behandlung mit Wasser erhalten wurde.*

1) 2,2460 Substanz gaben 2,1406 Schwefelquecksilber, entsprechend 1,8453 oder 82,1593 p. C. Quecksilber. Das Filtrat von dem Schwefelquecksilber in dem Wasserbad eingedampft, hinterliess 0,3476 schwefelsaures Ammoniumoxyd, entsprechend 0,2106 oder 9,3766 Schwefelsäure, und 1,0737 oder 3,3962 p. C. Stickstoff.

2) 0,6306 Substanz gaben 0,6010 Schwefelquecksilber, entsprechend 0,5181 oder 82,1596 Quecksilber. Das Filtrat gab 0,1710 schwefelsauren Baryt, entsprechend 0,0587 oder 1,3085 p. C. Schwefelsäure.

3) 1,6772 Substanz gaben 1,5980 Schwefelquecksilber, entsprechend 1,3775 oder 82,1309 Quecksilber. Das Filtrat gab 0,4555 schwefelsauren Baryt, entsprechend 0,1564 oder 9,3251 Schwefelsäure.

*Analysen des Salzes, welches durch Fällung mit Wasser aus der mit Quecksilberoxyd gesättigten schwefelsauren Ammoniumoxydlösung dargestellt wurde.*

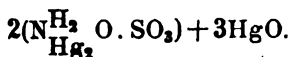
4) 0,8190 Substanz gaben 0,7806 Schwefelquecksilber, entsprechend 0,6729 oder 82,1611 Quecksilber. Das Filtrat eingedampft hinterliess 0,1270 schwefelsaures Ammoniumoxyd, entsprechend 0,0769 oder 9,3894 Schwefelsäure und 0,0263 oder 3,2112 p. C. Stickstoff.

5) 0,6742 Substanz gaben 0,6420 Schwefelquecksilber, entsprechend 0,5534 oder 82,024 p. C. Quecksilber. Das Filtrat gab 0,1840 schwefelsauren Baryt, entsprechend 0,0631 oder 9,3592 p. C. Schwefelsäure.

Die Verbindung ist daher zusammengesetzt aus:

	I.	II.	III.	IV.	V.
Quecksilber	82,1593	82,1596	82,1309	82,1611	82,0824
Schwefelsäure	9,3766	9,3085	9,3251	9,3894	9,3592
Stickstoff	3,3962	—	—	3,2112	—

und hieraus ergibt sich die Formel:



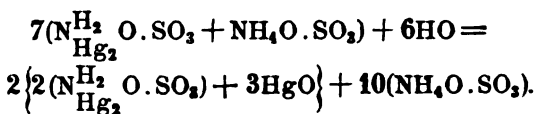


Denn:

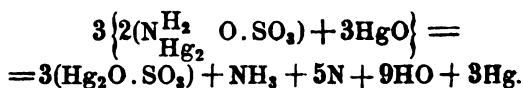
		Berechnet.	Gefunden. Mittel.
Quecksilber	= 7 Aeq. = 700	82,1597	82,1386
Schwefelsäure	= 2 Aeq. = 80	9,3896	9,3517
Stickstoff	= 2 Aeq. = 28	3,2863	3,3037
Wasserstoff	= 4 Aeq. = 4	0,4695	0,4656
Sauerstoff	= 5 Aeq. = 40	4,6949	4,7401
	852	100,0000	100,0000

Die Analysen des nach beiden Darstellungsweisen erhaltenen Salzes, sind demnach sehr übereinstimmend und deren Identität also durch vorstehende Analysen bewiesen.

Durch Einwirkung des Wassers bei gewöhnlicher Temperatur auf die Doppelverbindung des schwefelsauren Bimercurammoniumoxyds werden sieben Atome derselben durch sechs Atome Wasser zerlegt, und zwei Atome dieser basischen Verbindung und zehn Atome schwefelsaures Ammoniumoxyd gebildet. Es lässt sich demnach diese Zersetzung nach folgendem Schema erläutern:



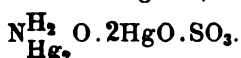
Nach dieser Formel kann die Zersetzung bei höherer Temperatur folgendermassen erklärt werden:



Schon Fourcroy hatte einen ähnlichen Körper durch Einwirkung des Ammoniaks auf schwefelsaures Quecksilberoxyd erhalten, welcher unter dem Namen Ammoniak-Turbith bekannt ist, aber keine Analysen desselben bekannt gemacht. Auch Kane stellte diesen Körper dar, und zwar durch Digestion des neutralen schwefelsauren Quecksilberoxyds mit Ammoniakflüssigkeit, er erforschte nach sorgfältigen Analysen die Zusammensetzung desselben und betrachtete ihn zusammengesetzt nach der Formel:

$3\text{HgO} + \text{SO}_3 + \text{HgNH}_2$  oder  $2\text{HgOHgNH}_2 + \text{SO}_3\text{HgO}$ ,  
also analog zusammengesetzt dem gelben Körper, welcher

durch Zersetzung des weissen Präcipitats erhalten wird. \*) Millon erhielt diese Verbindung ebenfalls auf diese Weise änderte aber die Formel des Ammoniak-Turbiths folgendermaassen  $3\text{HgOHgNH}_2 + \text{SO}_2$  um. Dieselbe weisse Verbindung gewann auch Uilgren durch Digestion des Mineral-Turbiths mit einer Lösung von schwefelsaurem Ammoniumoxyd. Auch Hirzel erhielt ganz dieselbe Verbindung durch Kochen von Quecksilberoxyd mit einer Lösung von schwefelsaurem Ammoniumoxyd und betrachtete diesen Körper zusammengesetzt nach der Formel:  $\text{Hg}_2\text{N} + \text{HgO} \cdot \text{SO}_2 + 2\text{HO}$ , indem er Stickstoffquecksilber in der Verbindung annimmt. In neuester Zeit hat man diese Verbindung als schwefelsaures Mercuramin betrachtet, und die Formel folgendermaassen geschrieben:



Die Analysen des Ammoniak-Turbiths, welche diese Chemiker angestellt haben, stimmen so genau überein, dass man deren Richtigkeit nicht bezweifeln kann, sie weichen aber von dem Resultate meiner Analysen des beschriebenen basischen Salzes um ein Geringes ab, indem dasselbe nur ein p. C. Quecksilber weniger und ein p. C. Schwefelsäure mehr enthält, welches demnach als ein weniger basisches Salz als der Ammoniak-Turbith zu betrachten ist. Da dieser Körper jedoch nur durch Kochen der betreffenden Verbindungen von den genannten Chemikern erhalten wurde, so war es sehr wahrscheinlich, dass man auf dieselbe Weise auch aus der oben angeführten Doppelverbindung denselben Ammoniak-Turbith erhalten werde und zwar um so mehr, als das eben beschriebene basische Salz, welches an kaltes Wasser keine Schwefelsäure abgab, bei dem Kochen mit Wasser Schwefelsäure verlor.

Bei dieser Gelegenheit will ich übrigens bemerken, dass ich immer bei der Darstellung der basischen Verbindungen streng darauf Rücksicht genommen habe, ob die Bereitung in der Wärme oder in der Kälte vorgenommen wurde. Denn wie die Erfahrung lehrt, werden durch

\*) Dies. Journ. VIII. 219.

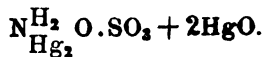
Kochen stets, durch eine weitergehende Zersetzung, mehr basischere Verbindungen erhalten, während dagegen bei niedriger Temperatur gewöhnlich ein gleichförmiges und constantes basisches Salz gewonnen wird. Es wurden deshalb die feinerriebenen Krystalle der Doppelverbindung längere Zeit mit Wasser gekocht, die Flüssigkeit öfters abgossen, und das Kochen mit neuen Mengen Wasser so lange fortgesetzt, bis im Filtrat keine Schwefelsäure mehr zu entdecken war.

Auf diese Weise wurde ebenfalls ein weisses, schweres adhärenendes Pulver erhalten, welches bei dem Trocknen gelb wird, und mit kochendem Wasser behandelt keine Schwefelsäure verlor.

Das Verhalten dieses Körpers zu Kali, Säuren und Chlorammonium zeigte dieselben Eigenschaften der vorigen Verbindung, ebenso lieferte auch die Zersetzung bei höherer Temperatur ähnliche Producte, als Stickstoff Wasser, Quecksilber und schweflige Säure, welche letztere durch Zersetzung des schwefelsauren Quecksilberoxyd entsteht.

Um die Zusammensetzung dieses Körpers zu ermitteln wurde eine abgewogene Menge bei  $+115^{\circ}$  C. getrocknet in Chlorwasserstoffsäure gelöst, und mit der Lösung wie früher angegeben wurde, verfahren.

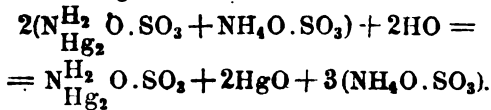
Die Analyse ergab folgendes Resultat: 1,0820 Substanz gaben 1,0459 Schwefelquecksilber, entsprechend 0,9016 oder 83,3271 p. C. Quecksilber. Das Filtrat von dem Schwefelquecksilber hinterliess im Wasserbad über der Spirituslampe eingedampft 0,1493 schwefelsaures Ammoniumoxyd, entsprechend 0,0904 oder 8,3540 p. C. Schwefelsäure, und 0,0316 oder 2,9205 p. C. Stickstoff. Hieraus lässt sich nachstehende Formel berechnen:



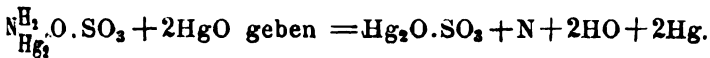
Denn		Berechn.		Nach	
			Gef.	Kanc.	Hirzel.
Quecksilber	= 4 Aeq. 400	83,3333	83,3271	83,43	83,31
Schwefelsäure	= 1 Aeq. 40	8,3333	8,3540	8,25	8,67
Stickstoff	= 1 Aeq. 14	2,9166	2,9205	—	—
Wasserstoff	= 2 Aeq. 2	0,4166	0,4158	—	—
Sauerstoff	= 3 Aeq. 24	5,0002	4,9826	—	—
		480	100,0000	100,0000	

Die Zusammensetzung dieser Verbindung beweist vollständig, dass dieselbe mit dem von Kane erhaltenen Ammoniak-Turbith identisch ist.

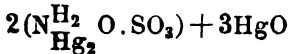
Es lässt sich die Bildungsweise des auf diese Weise dargestellten Ammoniak-Turbiths folgendermaassen erläutern: Zwei Atome der Doppelverbindung werden durch zwei Atome Wasser zerlegt, in ein Atom Ammoniak-Turbith und drei Atome schwefelsaures Ammoniumoxyd, und zwar nach folgendem Schema:



Auch nach dieser Formel ist die Zersetzung bei höherer Temperatur sehr leicht zu erläutern, denn:



Hieraus ergibt sich also, dass man durch Zersetzung der Doppelverbindung von schwefelsaurem Bimercurammoniumoxyd mit schwefelsaurem Ammoniumoxyd mittelst Wasser zwei Verbindungen erzielt, von denen die eine nach folgender Formel zusammengesetzt ist:



während die andere durch Kochen mit Wasser bereitet den gewöhnlichen Ammoniak-Turbith darstellt.

Es lag nun sehr nahe, dass nicht allein durch Wasser, sondern auch durch Einwirkung von Kali ähnliche basische Verbindungen erhalten werden können, wesshalb ich den weissen Körper, welcher entsteht, wenn man die ursprüngliche Doppelverbindung durch verdünnte Kalilauge zerlegt, einer genauen Untersuchung unterworfen habe.

Zu diesem Zweck löste ich das Doppelsalz in so viel verdünnter Schwefelsäure auf, dass eine Zersetzung des Salzes vermieden wurde. Das Auflösen muss namentlich ohne Wärme unter allmählichem Eintragen des Salzes in die verdünnte Säure geschehen, wobei zu beobachten ist, dass stets Säure im Ueberschuss vorhanden sei, indem sich sonst eine basische unlösliche Verbindung ausscheidet.

Wird die schwefelsaure Auflösung in eine verdünnte Kalilauge gegossen, so entsteht sogleich ein weisser Niederschlag unter Ammoniakentwicklung, wobei man Sorge tragen muss, dass stets freies Kali vorhanden ist. Der weisse Körper wurde nun zur besseren Entfernung des schwefelsauren Kali mit warmem Wasser so lange ausgewaschen, bis das Filtrat vollkommen frei von Schwefelsäure und Kali war, die von dem Niederschlag abfiltrirte kalische Lauge enthielt keine Spur Quecksilber. Die reine Verbindung zeigt sich als ein weisses, schweres abfärbendes Pulver, welche bei  $+ 115^{\circ}$  C. im Luftbad getrocknet eine gelblich-weiße Farbe annimmt, ohne dabei einen Gewichtsverlust zu erleiden. Bei dem Kochen mit einer Chlorammoniumlösung löst sie sich unter Ammoniakentwicklung vollständig auf. Mit einer Lösung von schwefelsaurem Ammoniumoxyd gekocht, wird sie ebenfalls gelöst, wobei sich wieder die Doppelverbindung bildet wesshalb in diesem Falle kein Ammoniak frei werden kann. In verdünnter und concentrirter Chlorwasserstoffsäure, wie in sehr verdünnter Schwefelsäure ist die Verbindung leicht löslich, dagegen unlöslich in Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure. Durch Kochen mit verdünnter Kalilauge entweicht Ammoniak und die weiße Farbe der nicht getrockneten Verbindung geht in eine gelbliche über. Bei weiterem Kochen mit erneuerter concentrirter Kalilauge tritt wie bei dem oben angeführten basischen Salz unter Ammoniakentwicklung eine totale Zersetzung ein, so dass auch hier reines Quecksilberoxyd im Rückstand bleibt.

Wird diese Verbindung in einer Glasröhre schwach erhitzt, so färbt sie sich zuerst braun und die einzelnen Pulvertheilchen gerathen in eine hüpfende Bewegung. bei weiterem Erhitzen giebt sie Wasser ab, später sublimirt metallisches Quecksilber, welches die Wandungen der Glasröhre mit einem grauen Metallspiegel überzieht während zugleich salpetrige Säure entweicht, und ein halb geschmolzener roth-brauner Körper zurückbleibt. Derselbe wird beim Erkalten weiss, und schmilzt erst wieder beim längeren Erhitzen mit einem schwachen Ge-

räusch unter Entwicklung von schwefliger Säure, indem er sich nach und nach vollständig verflüchtigt. In dem bei + 115° C. im Luftbad getrockneten Salz wurden Quecksilber und Schwefelsäure wie bei der vorhergehenden Verbindung bestimmt und folgende Resultate erhalten.

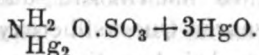
1) 0,7162 Substanz gaben 0,7088 Schwefelquecksilber, entsprechend 0,6110 oder 85,3113 p. C. Quecksilber. Das Filtrat von dem Schwefelquecksilber gab 0,1376 schwefelsauren Baryt, entsprechend 0,0472 oder 6,5903 p. C. Schwefelsäure.

2) 0,8546 Substanz gaben 0,8440 Schwefelquecksilber, entsprechend 0,7275 oder 85,1275 p. C. Quecksilber. Das Filtrat von dem Schwefelquecksilber gab 0,1599 schwefelsauren Baryt, entsprechend 0,0549 oder 6,4241 p. C. Schwefelsäure.

Die Verbindung besteht daher aus:

Quecksilber	85,3113	85,1275
Schwefelsäure	6,5903	6,4241

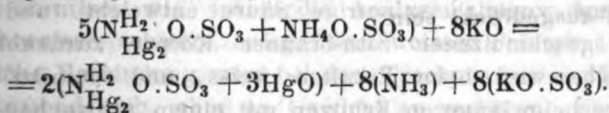
Diesen Werthen entspricht die Formel



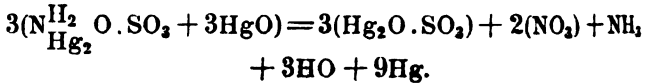
Denn:

			Berechnet.	Gefunden.
				Mittel.
Quecksilber	= 5 Aeq.	500	85,0340	85,2194
Schwefelsäure	= 1 Aeq.	40	6,8027	6,5072
Stickstoff	= 1 Aeq.	14	2,3807	
Wasserstoff	= 2 Aeq.	2	0,3401	
Sauerstoff	= 4 Aeq.	32	5,4425	
		588	100,0000	

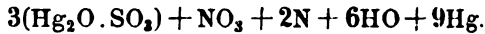
Bei der Zersetzung der ursprünglichen neutralen Doppelverbindung durch Kali ohne Anwendung von Wärme, werden fünf Atome derselben durch acht Atome Kali zerlegt, wodurch zwei Atome der basischen Verbindung gefällt werden, neben der Bildung von acht Atomen schwefelsaurem Kali und acht Atomen Ammoniak. Diese Zersetzung erfolgt nach folgendem Schema:



Nach dieser Formel kann man die Zersetzung dieses Salzes bei höherer Temperatur auf folgende Weise erklären :



Da sich aber salpetrige Säure und Ammoniak in der Wärme sogleich in zwei Atome Stickstoff und drei Atome Wasser zerlegen, so konnte natürlich das Ammoniak nicht nachgewiesen werden, wesshalb die bessere Formel dieser Zersetzung folgende ist:



Dieses basische Salz entsteht also durch Einwirkung von verdünnter Kalilauge auf die ursprüngliche Doppelverbindung bei gewöhnlicher Temperatur. Dieselbe Verbindung könnte nun auch erhalten werden bei dem Kochen des Ammoniak-Turbiths mit verdünnter Kalilauge. Denn wie der Versuch bestätigt hat, verliert auch der Ammoniak-Turbith, welchen ich nach Kane durch Behandeln des neutralen schwefelsauren Quecksilberoxyds mit Ammoniakflüssigkeit darstellte, bei dem Kochen mit einer verdünnten Kalilauge unter Entwicklung von Ammoniak Schwefelsäure, welche in dem kalischen Filtrat nachgewiesen wurde. Gewöhnlich findet man angeführt, dass der Ammoniak-Turbith nicht vollständig durch Kali zerlegt werden könne. Versuche, die ich darüber anstellte, lassen keinen Zweifel, dass beim anhaltenden Kochen mit concentrirter Kalilauge eine totale Zerlegung ganz in derselben Weise wie bei den eben angeführten basischen Verbindungen hervorgebracht wird, so dass auch hier unter Ammoniakentwicklung zuletzt nur reines Quecksilberoxyd zurückbleibt.

Die Zusammensetzung dieser Verbindung würde nach den verschiedenen Betrachtungsweisen durch folgende Formeln ausgedrückt sein:

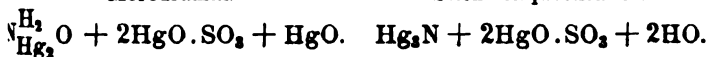
Nach der Annahme von  
Amidquecksilber.

Nach Millon.



Nach der Annahme von  
Mercuramin.

Nach der Annahme von  
Stickstoffquecksilber.



Das bekannte eigenthümliche Verhalten der Quecksilberverbindungen und die nähere Verwandtschaft derselben zu Chlor, welches aus deren Salzen die Schwefelsäure auszutreiben vermag, liess vermuthen, dass auch auf diese Weise aus der schwefelsauren basischen Verbindung die entsprechende Chlorverbindung zu erhalten sei. Zu dem Ende wurde sowohl die basische schwefelsaure als auch die ursprüngliche Doppelverbindung durch Kochen in Chlorwasserstoffsäure gelöst, und durch weiteres Behandeln dieser Lösung mit verdünnter Kalilauge ein weisser Niederschlag einer basischen Chlorverbindung erhalten, wie folgende angestellten Versuche zeigen.

Die ursprüngliche Doppelverbindung löst sich sehr leicht in verdünnter Chlorwasserstoffsäure auf, wird nun eine solche Auflösung mit verdünnter Kalilauge kalt behandelt, so entsteht unter Ammoniakentwicklung ein weisser Niederschlag, wobei jedoch zu beobachten ist, dass man die salzsaure Lösung langsam in die verdünnte Kalilauge giesst, und dass solche stets im Ueberschuss vorhanden ist.

Wird nun die durch Kali gefällte basische schwefelsaure Verbindung mit drei Atomen Quecksilberoxyd durch Kochen in Chlorwasserstoffsäure gelöst und diese mit Wasser verdünnte Lösung bei gewöhnlicher Temperatur in eine verdünnte Kalilauge gegossen, so dass letztere im Ueberschuss bleibt, so entsteht ebenfalls ein weisser Niederschlag ohne Entwicklung von Ammoniak, welcher bis zur vollständigen Entfernung der Schwefelsäure mit warmem Wasser ausgewaschen wurde. Beide Niederschläge sind identisch wie später die Analysen zeigen werden. Diese weisse, schwere, erdige, dem weissen Präcipitat sehr ähnliche Verbindung, wird bei dem Trocknen bei  $+ 115^\circ \text{C}$ . im Luftbad gelb, ohne an Gewicht zu verlieren. Sie löst



sich in Chlorwasserstoffsäure sehr leicht auf, schwerer dagegen selbst in sehr verdünnter Schwefelsäure und Salpetersäure und ist unlöslich in concentrirter Schwefelsäure. Durch Kochen mit einer Auflösung von schwefelsaurem Ammoniumoxyd wird dieser Körper ohne Entwicklung von Ammoniak gelöst, ebenso löst er sich auch bei dem Kochen mit einer Chlorammoniumlösung, wobei aber eine reichliche Ammoniakentwicklung stattfindet. Verdünnte Kalilauge wirkt nur wenig auf diese Verbindung ein, entzieht ihr aber immer durch längeres Kochen geringe Antheile Chlor, während zugleich eine Spur Ammoniak frei wird, dabei wird sie aber gelb und erhält eine körnige Beschaffenheit. Dagegen bewirkt concentrirte Kalilauge auch hier, ebenso wie bei den vorigen basischen Verbindungen allmählich eine totale Zersetzung mit Zurücklassung von reinem Quecksilberoxyd. Schwefelwasserstoff zerlegt die Verbindung vollständig in Schwefelquecksilber und Chlorammonium.

Wird das getrocknete Pulver dieser Verbindung in einer Glasröhre anfangs schwach erhitzt, so wird es gelb und später braun, wobei die einzelnen Pulvertheilchen eine hüpfende Bewegung gerathen. Diese Erscheinung hört bei zunehmender Temperatur auf, indem das Pulver fast dunkelbraun wird, während zugleich Wasser entweicht. Durch fortgesetztes Erhitzen sublimirt es ohne zu schmelzen unter Entwicklung von salpetriger Säure, wobei zugleich die Wandungen der Glasröhre mit einem Sublimat von Calomel und einem glänzenden Spiegel von metallischem Quecksilber überzogen werden.

Bei den Analysen der nach beiden Methoden dargestellten Verbindung wurde folgendermaassen verfahren. Um zu gleicher Zeit das Chlor aus dem Filtrat des Schwefelwasserstoffniederschlags bestimmen zu können, wurde die Substanz in Wasser vertheilt und direct Schwefelwasserstoffgas eingeleitet, wobei sofort eine vollständige Zerlegung stattfand. Das Filtrat von dem Schwefelquecksilber wurde nun zur Zerstörung des Schwefelwasserstoffs mit schwefelsaurem Eisenoxyd versetzt, und nach vier und zwanzigstündigem Stehen, der abgeschiedene Schwefel ab-

filtrirt. Dieses Filtrat diente mir zur Bestimmung des Chlors mittelst salpetersaurem Silberoxyd, während ein anderes Filtrat von dem Schwefelquecksilber zur Gewinnung von Chlorammonium direct in dem Wasserbade eingedampft wurde. Es lieferten die Analysen folgende Resultate:

Analysen des Salzes, welches aus der chlorwasserstoffsäuren Auflösung der Doppelverbindung durch Fällen mit verdünnter Kalilauge erhalten wurde.

1) 0,7980 Substanz gaben 0,8040 Schwefelquecksilber, entsprechend 0,6931 oder 86,8547 p. C. Quecksilber. Das Filtrat von dem Schwefelquecksilber hinterliess bei dem Eindampfen 0,0770 Chlorammonium, entsprechend 0,0202 oder 2,5313 p. C. Stickstoff oder 6,4035 p. C. Chlor.

2) 0,4130 Substanz gaben 0,4166 Schwefelquecksilber entsprechend 0,3591 oder 86,9491 p. C. Quecksilber. Das Filtrat gab 0,1102 Chlorsilber, entsprechend 0,0273 oder 6,6101 p. C. Chlor.

Analysen des Salzes, welches aus der chlorwasserstoffsäuren Auflösung der basischen schwefelsäuren Verbindung mit 3 Atomen Quecksilberoxyd durch Fällen mit verdünnter Kalilauge erhalten wurde.

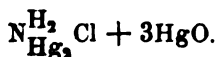
3) 0,7160 Substanz gaben 0,7164 Schwefelquecksilber, entsprechend 0,6175 oder 86,2430 p. C. Quecksilber. Die vom Schwefelquecksilber abfiltrirte Flüssigkeit hinterliess 0,0698 Chlorammonium, entsprechend 0,0182 oder 2,5419 p. C. Stickstoff und 0,0463 oder 6,4664 p. C. Chlor.

4) 0,6576 Substanz gaben 0,6606 Schwefelquecksilber, entsprechend 0,5694 oder 86,6007 p. C. Quecksilber. Das Filtrat gab 0,1770 Chlorsilber, entsprechend 0,0437 oder 6,6453 Chlor.

Die Verbindung besteht daher aus:

	I.	II.	III.	IV.
Quecksilber	86,8547	86,9491	86,2430	86,6007
Chlor	6,4035	6,6101	7,4664	6,6453
Stickstoff	2,5313	—	2,5419	—

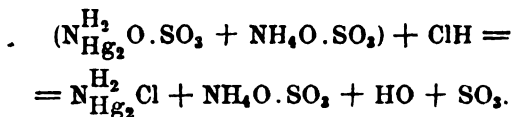
und hieraus ergibt sich die Formel:



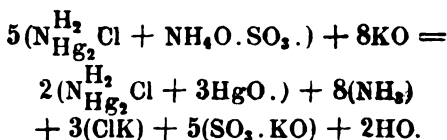
Denn :

		Berechnet.	Gefunden.
			Mittel.
Quecksilber	5 Aeq. = 500	86,8809	86,6618
Chlor	1 „ = 35,5	6,1685	6,5314
Stickstoff	1 „ = 14	2,4326	2,5366
Wasserstoff	2 „ = 2	0,3475	0,3569
Sauerstoff	3 „ = 24	4,1705	3,9133
	575,5	100,0000	100,0000

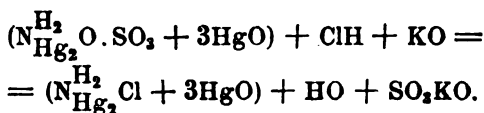
Die Einwirkung des Kalis auf die in Chlorwasserstoffsäure gelöste neutrale schwefelsaure Doppelverbindung ist daher bei der grossen Verwandtschaft des Chlors zu dem Quecksilber leicht zu erklären. Aus dem schwefelsauren Bimercurammoniumoxyd wird die Schwefelsäure durch Chlor ausgetrieben, unter Bildung von Wasser, Schwefelsäure und Bimercurammoniumchlorür (weisser Präcipitat), welches noch durch das schwefelsaure Ammoniumoxyd in Lösung erhalten wird. Diese Zersetzung lässt sich durch folgendes Schema erläutern



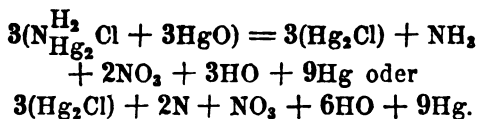
Die Zersetzung dieser Auflösung des weissen Präcipitats in schwefelsaurem Ammoniumoxyd durch Kali ist nun in der Art zu erklären, dass 5 Atome weisser Präcipitat und 5 Atome schwefelsaures Ammoniumoxyd durch 8 Atome Kali zerlegt werden, in 2 Atome der basischen Chlorverbindung, 8 Atome Ammoniak, 3 Atome Chlorkalium, 5 Atome schwefelsaures Kali und 2 Atome Wasser. Diese Bildungsweise kann durch folgendes Schema ausgedrückt werden



Einfacher ist die Bildung dieser Verbindung aus dem ihr entsprechenden basischen schwefelsauren Salz, welches in Chlorwasserstoffsäure gelöst und mit Kali behandelt direct die entsprechende Chlorverbindung liefert und zwar nach dem Schema :



Die Zersetzung dieses basischen Salzes bei höherer Temperatur kann ebenfalls durch folgende Formel ausgedrückt werden:



Es lässt sich nun die Formel für diese Verbindung ganz in derselben Weise wie bei dem vorhergehenden schwefelsauren Salz angegeben wurde, auf die Formeln nach den verschiedenen Betrachtungsweisen über diese Verbindungen übertragen.

Die Eigenschaft dieses Salzes, mit Chlorammoniumlösung gekocht unter Ammoniakentwicklung aufgelöst zu werden, liess vermuthen, dass auf diese Weise die der schwefelsauren Doppelverbindung entsprechende Chlorverbindung erhalten werden könne, was denn auch durch folgende damit angestellten Versuche bestätigt wurde. Wird nämlich dieses Salz in eine siedend heisse nicht zu concentrirte Chlorammoniumlösung nach und nach eingetragen, so löst es sich vollständig darin auf, und zwar unter Entwicklung von Ammoniak, setzt man aber mehr hinzu, als aufgelöst werden kann, so scheidet sich eine weisse basische Verbindung aus, gerade wie bei der Bereitung des ursprünglichen Doppelsalzes.

Bei dem Auflösen dieser Verbindung in Chlorammonium entsteht eine Doppelverbindung von Bimercurammoniumchlorür mit Chlorammonium neben der Bildung von Quecksilberchlorid, wodurch zugleich die Ammoniakentwicklung ihre Erklärung findet. Zwar bin ich noch gegenwärtig mit der Reindarstellung dieser Doppelverbindung nach dieser Methode beschäftigt, indem es mir bis jetzt noch nicht gelungen ist auf diese Weise eine vollkommene Trennung herbeizuführen und das Doppelsalz chemisch ein darzustellen. Allein es ist, wie der Versuch und die Formel zeigt, und wie auch die mit der erhaltenen Salz-

lauge angestellten Versuche beweisen, keinem Zweifel unterworfen, dass sich diese Doppelverbindung wirklich gebildet habe.

Bei dieser Zersetzung wirken also die drei Atome Quecksilberoxyd des basischen Salzes zerlegend auf einen Theil des Chlorammoniums unter Entwicklung von Ammoniak und der Bildung von Quecksilberchlorid, während dagegen das Chlor fest mit der Basis verbunden bleibt und diese mit einem noch unzersetzten Antheil Chlorammonium die Doppelverbindung eingeht. Auch entsteht dieselbe Doppelverbindung bei dem Auflösen des weissen Präcipitats in einer Chlorammoniumlösung. Zu diesem Zweck muss man einen Präcipitat anwenden, welcher nur sehr wenig ausgewaschen wurde und mithin vollkommen frei von Quecksilberoxyd ist. Wird derselbe in diesem reinen Zustande mit einer Chlorammoniumlösung gekocht, so löst er sich ohne Ammoniakentwicklung und ohne Bildung von Quecksilberchlorid vollständig auf, und aus der gesättigten Lösung krystallisirt die reine Doppelverbindung.

Dieselbe verhält sich zu verdünnter Kalilauge in derselben Weise, wie die schon erwähnte Auflösung des weissen Präcipitats in schwefelsaurem Ammoniumoxyd, indem auch hierbei wieder durch verdünnte Kalilauge ein weisser Niederschlag gebildet wird, welcher aus der basischen Chlorverbindung mit 3 Atomen Quecksilberoxyd besteht.

Obgleich ich nun zwar gegenwärtig wegen Mangel an Zeit noch nicht im Stande bin, genaue Analysen von diesen eben besprochenen Verbindungen mitzutheilen, so kann ich aber dennoch nach den Versuchen, welche ich mit diesen von mir dargestellten Salzen unternommen habe, mit Gewissheit die Existenz derselben annehmen.

Es ergibt sich nun aus dem Vorhergehenden, dass das Bimercurammoniumchlorür (weisser Präcipitat), je nachdem es in Lösung oder festem Zustande sich befindet durch Kali in zwei verschiedene Verbindungen zerlegt werden kann, von denen die eine aus seinen Auflösungen in Ammoniaksalzen durch Kali als ein weisser Körper gefällt wird, welcher aus einer basischen Chlorverbindung

mit drei Atomen Quecksilberoxyd besteht; während die andere erhalten wird, wenn man' den weissen Präcipitat direct mit Kali behandelt, wodurch derselbe in ein gelblich-weisses Pulver zerlegt wird, welches aus einer basischen Chlorverbindung mit nur 2 Atomen Quecksilberoxyd besteht. Hier haben wir also ein ganz ähnliches Verhältniss wie bei den oben erwähnten basischen schwefelsauren Bimercurammoniumoxydsalzen, wo wir gleichfalls das schwefelsaure Bimercurammoniumoxydsalz in Verbindung mit 2 oder 3 Atomen Quecksilberoxyd, je nachdem man die Lösung mit Wasser oder Kali behandelte, niedergeschlagen erhielten. Dieses letztere gelblich-weisse Pulver hat Kane auf diese Weise oder auch durch Behandeln des weissen Präcipitats dargestellt, und betrachtete diesen Körper als Quecksilberoxyamichlorid, welches der Formel entspricht =  $\text{HgNH}_2 + \text{HgCl} + 2\text{HgO}$ . Millon dagegen schreibt die Formel für diesen Körper:  $2\text{HgO}, \text{HgCl}, \text{HgNH}_2$ , welche später als Mercuraminchlorür angesehen und in

folgende Formel umgeändert wurde:  $\text{N}_{\text{Hg}_2}^{\text{H}_2} \text{Cl} + 2\text{HgO}$ .

Dieselbe lässt sich nach Rammelsberg auch betrachten als:  $\text{Hg}_2\text{N} + \text{HgCl} + 2\text{HO}$ . Wie die Darstellungsweise dieser basischen Chlorverbindungen gezeigt hat, kann derselbe gelblich-weisse Körper auch aus dem Ammoniakurbit erhalten werden, wenn man denselben in Chlorwasserstoffsäure löst und aus dieser Lösung die ihm entsprechende Chlorverbindung mit Kali fällt.

Wenn man nun den weissen Präcipitat als Ausgangspunkt dieser Chlorverbindungen betrachtet, wonach derselbe die Chlorverbindung des Bimercurammoniums darstellt, also Bimercurammoniumchlorür  $\text{N}_{\text{Hg}_2}^{\text{H}_2} \text{Cl}$  ist, so leuchtet sofort ein, dass die aus demselben durch Kali oder Wasser erhaltenen Körper die basischen Zersetzungsproducte desselben sein müssen.

Kane erwähnt nun in seiner Abhandlung vom weissen Präcipitat: „Wird derselbe mit Kali, Natron, Kalk oder Aaryt gemischt, so wird die Masse gelblich und Ammoniak entwickelt sich, doch ist die Zersetzung und bei jedem

Ueberschuss von Alkali die Austreibung des Ammoniaks niemals vollständig\*).

Diese Eigenschaft des weissen Präcipitats findet man in jeder Abhandlung über denselben, so wie auch über den Ammoniak-Turbith übertragen, und ist deshalb anzunehmen, dass die Einwirkung des Kalis auf diese Amidverbindungen theils nicht in dem nöthigen concentrirten Zustande, theils nicht lange genug stattgefunden hat. Es war deshalb von besonderem Interesse eine noch mehr basische Verbindung durch Kochen jener Verbindungen mit Kali darzustellen, um damit den deutlichsten Beweis liefern zu können, dass die Zersetzung jener Amidverbindungen durch Kali an keine Grenze gebunden ist, und solche so lange fortschreitet als noch durch Kali zersetzbarer Körper wie hier das Amid oder Ammoniak entgegen ist.

Die Farbenveränderung, welche diese basischen Verbindungen durch Kochen mit concentrirter Kalilauge erleiden, veranlasste mich daher auch, die bei der vorhergehenden Chlorverbindung eingetretene Erscheinung genauer zu beobachten, und die gelbe Verbindung, welche bei fortgesetztem Kochen mit Kali ziemlich lange eine constante Farbe beibehielt zu untersuchen.

Zu diesem Zweck nahm ich wieder die ursprüngliche schwefelsaure Doppelverbindung, löste sie in Chlorwasserstoffsäure auf und fällte mit Kali das drei Atome Quecksilberoxyd enthaltende basische Chlorsalz. Die schwefelsaure Kali enthaltende kalische Lauge wurde abgossen und der Niederschlag mit einer neuen Menge Kali und wenigem Wasser so lange gekocht bis die anfangs weisse Verbindung die betreffende gelbe Farbe erreicht hatte worauf ich das Kochen unterbrach und den gelben Körper durch Auswaschen mit kochendem Wasser reinigte.

Dieser gelbe etwas körnige Körper besitzt dieselben Eigenschaften der vorher beschriebenen Verbindung und liefert auch bei höherer Temperatur in einer Glasröhre erhitzt unter denselben Erscheinungen ähnliche Zersetzungen.

\*) Dies. Journ. VIII, 219.

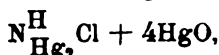
producte als: Calomel, Wasser, Quecksilber, Stickstoff und salpetrige Säure.

Bei der Analyse dieses Salzes erhielt ich folgendes Resultat:

0,6126 Substanz gaben 0,6240 Schwefelquecksilber, entsprechend 0,5379 oder 87,8060 Quecksilber. Die Flüssigkeit dem Schwefelquecksilber, welche vorher mit schwefelurem Eisenoxyd versetzt und von dem abgeschiedenen Schwefel abfiltrirt wurde, gab 0,1282 Chlorsilber, entsprechend 0,0317 oder 5,1746 p. C. Chlor. Also:

Quecksilber 87,8060  
Chlor 5,1746

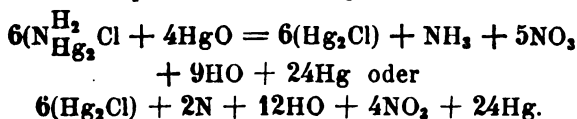
Daraus folgende Formel hervorgeht:



welche in 100 Theilen giebt:

		Berechnet.	Gefunden.
Quecksilber	= 6 Aeq. = 600	87,7834	87,8060
Chlor	= 1 „ = 35,5	5,2084	5,1746
Stickstoff	= 1 „ = 14	2,0482	—
Wasserstoff	= 2 „ = 2	0,2926	—
Sauerstoff	= 4 „ = 32	4,6814	—
	683,5	100,0000	—

Auch nach dieser Formel lässt sich die Zersetzung bei höherer Temperatur durch folgendes Schema erklären:



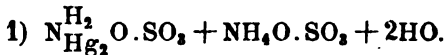
Durch fortgesetztes Tage langes Kochen mit immer neuen Mengen Kali wurden der Verbindung zuletzt sämtliche Antheile Chlor und Stickstoff entzogen, und zurück blieb reines Quecksilberoxyd, wovon ich mich durch Versuche überzeugt habe.

Nebenbei will ich bemerken, dass die von Hirzel analysirte basische Verbindung, die man erhält, wenn man Quecksilberoxyd mit dreibasisch phosphorsaurem Ammoniak anhaltend kocht, eine ähnliche Zusammensetzung zeigt. Nach der Annahme von Mercuramin erhielt dieses Salz folgende Formel:  $(\text{N}^{\text{H}_2}_{\text{Hg}_2})_2 \text{O} \left( \begin{smallmatrix} 2\text{HgO} \\ 2\text{HgO} \end{smallmatrix} \right) \text{PO}_5$ . Be-

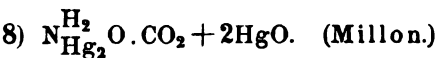
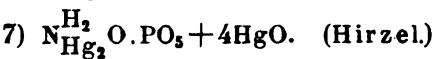
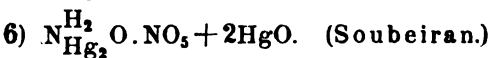
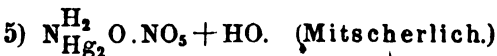
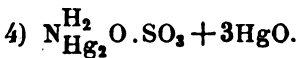
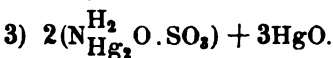


trachtet man dasselbe dagegen als eine Verbindung des phosphorsauren Bimercurammoniumoxyds, so fällt das auffallende jener Formel weg, und die Verbindung erhält dann mit obigem Salz eine analoge Zusammensetzung mit der Formel  $N_{Hg_2}^{H_2} O \cdot PO_3 + 4HgO$ .

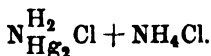
Aus diesen Untersuchungen geht nun hervor, das folgende Salze, welche Bimercurammoniumoxyd enthalten, existiren:



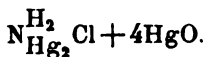
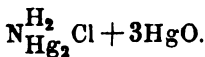
(Das Muttersalz für die folgenden Verbindungen.)



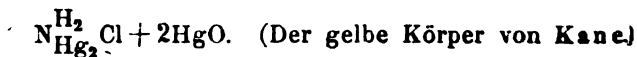
Ferner folgende basischen Salze, die Bimercurammoniumchlorür enthalten:



(Das Muttersalz der folgenden Verbindungen.)



(Das Muttersalz der folgenden Verbindungen.)



Indem ich nun hiermit meine Untersuchungen über diesen Gegenstand beschliesse, will ich mir noch erlauben

auf die erhaltenen Resultate gestützt, Einiges gegen die in der Einleitung kurz erwähnten theoretischen Ansichten über diese Verbindungen zu erwähnen.

Die Untersuchungen Hofmann's über die Ammoniak haben also bestätigt, dass der Wasserstoff des Ammoniums oder Ammoniumoxyds auch durch Quecksilber substituirt werden könne; er nannte die je nach der Zahl der vertretenen Wasserstoffatome entstandene neue Basis entweder Mercurammonium oder Bimercurammonium u. s. w. Diesen Ammoniumquecksilberbasen entsprechend erkannte man in dem Mercuramin und in dessen sogenannten Salzen eine Ammoniumoxydbasis in Verbindung mit 2 Atomen Quecksilberoxyd, welche nach Millon, wie schon in der Einleitung erwähnt, die Eigenschaften einer starken Basis besitzen sollte, die hauptsächlich darin beständen, dass das Quecksilberoxyd-Ammoniak oder Mercuramin Kohlensäure aus der Luft anziehe, aus den Ammoniaksalzen das Ammoniak frei mache und aus seinen Salzen durch Kali ohne Säure gefällt würde\*).

Diejenigen Verbindungen nun, welche man als Salze dieses Mercuramins betrachtete, haben allerdings zufälliger Weise eine analoge Zusammensetzung mit dem sogenannten Mercuramin, während es sich aber aus dem genaueren Studium der Eigenschaften dieser Verbindungen sofort ergibt, dass man nicht das Recht hat, dieselben als Salze des Mercuramins zu betrachten. Denn aus diesen sogenannten Mercuraminsalzen, welche ganz in ähnlicher Weise gewonnen wurden, wie die oben beschriebenen Verbindungen, und auch dieselbe oder ähnliche Zusammensetzung besitzen, kann nicht, wie Millon angiebt, eine complexe Basis (das Mercuramin) ohne Säure gefällt werden, indem, wie ich gezeigt habe, aus den Auflösungen dieser basischen Salze durch Kali stets wieder das entsprechende Salz erhalten wird.

Auch haben alle diese basischen Verbindungen die Eigenschaft mit Chlorammonium gekocht, sich unter Ammoniakentwicklung zu zersetzen, während hingegen

\*) Dies. Journ. XL, 223.

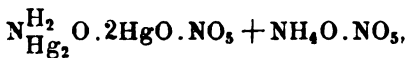
schwefelsaures Ammoniak auflösend ohne Freiwerden von Ammoniak auf diese Salze wirkt.

Nach diesen Eigenschaften dieser Verbindungen ist es klar und einleuchtend, dass dieselben keine Salze des Mercuramins sein können, sondern nichts anderes sind, als basische Zersetzungsprodukte einer neutralen Verbindung.

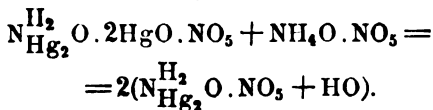
Was nun das eigentliche Quecksilberoxyd-Ammoniak (Mercuramin) betrifft, so muss es späteren Untersuchungen vorbehalten bleiben, das Nähere darüber festzustellen, da dasselbe allerdings durch seine Fähigkeit Kohlensäure aus der Luft anzuziehen, den Charakter einer starken Basis zu besitzen scheint.

Allein es ist bis jetzt nur die Verbindung mit Kohlensäure direct aus demselben dargestellt worden, die aber mit den eben erwähnten basischen Salzen ganz analoge Zusammensetzung zeigt und deshalb ebenfalls als ein basisches Salz betrachtet werden könnte. Es ist daher möglich, dass die Fähigkeit des Quecksilberoxyd-Ammoniaks (Mercuramin) Kohlensäure aus der Luft anzuziehen nur auf der grossen Neigung des Quecksilberoxyds zu dem kohlen-sauren Ammoniak beruht, indem das Quecksilberoxyd mit der grössten Begierde von dem kohlen-sauren Ammoniak aufgelöst wird. Auch kann man wohl mit einiger Gewissheit annehmen, dass, wenn man das Quecksilberoxyd auf das kohlen-saure Ammoniak in derselben Weise und mit der Vorsicht, wie ich bei der Darstellung der Doppelverbindung des schwefelsauren Bimercurammoniumoxyds mit schwefelsaurem Ammoniak angeführt habe, einwirken lässt, eine analoge Doppelverbindung erhalten würde, indem ja auch hier wie bei dem schwefelsauren Ammoniak keine Ammoniakentwicklung stattfindet. So wie die von mir dargestellten basischen Salze Zersetzungsproducte einer neutralen Doppelverbindung sind, ebenso würden demnach auch die übrigen basischen Quecksilberammoniaksalze, welche unter dem Namen Mercuraminverbindungen bekannt sind, durch Behandlung mit dem entsprechenden Ammoniaksalz in ähnliche Doppelverbindungen übergeführt werden können, dass aber diese

basischen Salze die Fähigkeit haben sollen mit Ammoniaksalzen Doppelverbindungen einzugehen, ohne dabei den Mercuramin-Typus zu verlieren, muss als irrthümlich betrachtet werden, da ja, wie aus dieser Abhandlung hervorgeht, diese sämtlichen basischen Verbindungen theils mit, theils ohne Ammoniakentwicklung auf die Ammoniaksalze zerlegend einwirken. Die von Mitscherlich dargestellte krystallisirte Verbindung, welche er als eine Doppelverbindung des salpetersauren Mercuramins mit salpetersaurem Ammoniak betrachtet, nach der Formel



ist demnach nichts anderes als salpetersaures Bimercurammoniumoxyd mit Wasser, wie folgende Formel zeigt:



Die Eigenschaft der basischen Quecksilberammoniakverbindungen mit den Ammoniaksalzen entweder mit oder ohne Ammoniakentwicklung Verbindungen einzugehen, beweist, dass hier eine Zersetzung eigenthümlicher Art stattfindet, die in vorliegender Abhandlung ihre einfache Erklärung findet.

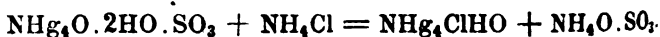
Denn wenn man z. B. Chlorammonium auf diese basischen Verbindungen (sogenannte Mercuraminsalze) einwirken lässt, so wird Quecksilberchlorid gebildet, während zugleich aus dem Chlorammonium Ammoniak frei werden muss, dasselbe hat aber hier nicht die Fähigkeit, wie auch die Versuche gezeigt haben, aus der Lösung ein Quecksilbersalz zu fällen; während, wenn man schwefelsaures Ammoniumoxyd anwendet, die in dieser Abhandlung beschriebene Doppelverbindung ohne Ammoniak gebildet werden muss.

Es geht demnach als Hauptresultat aus dieser Abhandlung hervor, dass die Mercuraminsalze Zersetzungsprodukte einer neutralen quecksilberhaltigen Verbindung sind.

Eine solche Verbindung haben wir nun in dem Doppelsalz des schwefelsauren Bimercurammoniumoxyds mit schwefelsaurem Ammoniak, in welchem das Bimercurammoniumoxyd die Basis bildet, welche die Fähigkeit hat, mit Metalloxyden, Säuren und Salzen Verbindungen einzugehen.

Es lässt sich nicht leugnen, dass diese Anschauungsweise die einfachste und ungezwungenste ist, auch lässt sich mit grosser Wahrscheinlichkeit annehmen, dass das sogenannte Mercuramin nicht als selbstständige Basis betrachtet werden kann, sondern dass es vielleicht nichts anderes ist, als Bimercurammoniumoxyd in Verbindung mit Quecksilberoxyd, und die sogenannten Salze des Mercuramins basische Verbindungen des Bimercurammoniums oder des Bimercurammoniumoxyds darstellen.

Was die Betrachtungsweise des Mercuramins und der Mercuraminsalze als Tetramercurammoniumoxyd betrifft, so lässt sich einfach die Unmöglichkeit dieser Annahme durch die Formel selbst beweisen. Denn da alle diese Salze die Eigenschaft haben, mit Salmiak zusammengebracht Ammoniak zu entwickeln, so könnte, wie folgende Formel zeigt, die Zersetzung auf diese Weise keine Erklärung finden.



Ein Blick auf diese Formel zeigt deutlich, dass eine Ammoniakentwicklung hier nicht möglich ist.

Indem ich hiermit diese Abhandlung beschliesse, sei es mir erlaubt, meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Zwenger, für seine gütige Anleitung meinen innigsten Dank abzustatten.

## XIV.

# Bemerkungen über die chemische Constitution der Epidote und Idokrase.

Von  
Th. Scheerer.

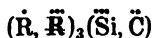
(Aus d. Sitzungsber. d. K. S. Gesellsch. d. Wissensch.)

Im 43. Bande dies. Journ. S. 81—95 theilte Hermann eine Reihe von Epidotanalysen mit, durch welche er zu beweisen suchte, dass alle *Epidote*

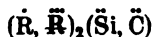
1) unter ihren wesentlichen Bestandtheilen gegen 2 p. C. (in einigen Fällen sogar 2,64—2,73 p. C.) *Kohlensäure* und

2) neben Eisenoxyd zugleich auch beträchtliche Mengen von *Eisenoxydul* enthielten.

Auf den sich hieraus ergebenden Sauerstoffverhältnissen begründete er seine Theorie von der „Heteromerie“ dieser Mineralien; denn wiewohl die von ihm analysirten Epidote verschiedene Zusammensetzungen zeigten, erschienen doch alle dem Gesetze unterworfen: dass die Sauerstoffsumme der Basen,  $\dot{R} + \ddot{R}$ , gleich war der Sauerstoffsumme der Säuren,  $\ddot{Si} + \ddot{C}$ , so dass das gemeinschaftliche Formel-Schema sämtlicher Epidote, hinsichtlich dieses Sauerstoffverhältnisses, durch



ausgedrückt werden konnte. Zugleich gab ihm diess Veranlassung, daraus einen wesentlichen Stützpunkt für seine Meinung abzuleiten: die Kieselsäure, analog der Kohlensäure, sei aus 1 Atom Radical und 2 Atomen Sauerstoff zusammengesetzt. Desshalb schrieb er jenes Formel-Schema



und suchte durch solche Vereinfachung jene Theorie wahrscheinlicher zu machen.

Diese theoretischen Ansichten stehen und fallen mit obigen zwei Thatsachen, worauf sie sich gründen. Dass letztere auf Irrthümern beruhen, ergiebt sich aus Folgendem.

In meiner Abhandlung über die chemische Constitution der Epidote und Vesuviane\*) habe ich gezeigt, dass der von Hermann angegebene Kohlensäuregehalt nicht existirt, sondern, dass das, was Hermann für Kohlensäure hielt, Wasser war. In neuester Zeit hat sich Hermann durch eigene Versuche\*\*) von der Richtigkeit meiner Beobachtung überzeugt.

Was die zweite jener behaupteten Thatsachen betrifft, so ist dieselbe bereits früher von mehreren Beobachtern in Abrede gestellt worden. Rammelsberg, Stockar-Escher u. A. vermochten keine mit Sicherheit nachweisbare Spur von *Eisenoxydul* in den Epidoten aufzufinden. Nichts desto weniger hat Hermann neuerlich seine Behauptung eines solchen Eisenoxydulgehaltes wiederholt\*\*\*) Sehen wir zu, wie es sich hiermit verhält.

Hermann benutzte bei seiner Analyse der Epidote die Erfahrung, dass gewisse durch Säuren unaufschliessbare Silicate aufschliessbar werden, wenn man sie bis zu angehenden Schmelzung erhitzt; er setzte daher die Epidote, vor ihrer Behandlung mit Säuren, einer starken Glühhitze in einem Ofen aus. Dass er auf diese Weise in allen so behandelten Epidoten (und Vesuvianen) Eisenoxydul finden musste, ist sehr natürlich; denn auch die sorgsamste Tiegelumhüllung konnte das Eisenoxyd der betreffenden Mineralien nicht vollständig gegen die reduzierenden Wirkungen des Kohlenoxydgases schützen:

Die Prüfung der Epidote und ähnlicher Mineralien auf einen Eisenoxydulgehalt und die quantitative Bestimmung desselben kann, so weit unsere jetzigen Erfahrungen reichen, nach keiner anderen Methode sicher und genauer geschehen, als nach der, welche Rammelsberg bei der

---

\*) Pogg. Ann. Bd. XCV, S. 497—533. (Beiträge zur nähern Kenntniss des polymeren Isomorphismus.)

\*\*) Dies. Journ. LXX, 321.

\*\*\*) Ebendasselbst.

Ermittlung eines solchen Gehaltes in den Amphibolen und Augiten anwendete. Zusammenschmelzen des gepulverten Minerals mit Borax, Lösung der geschmolzenen Masse in verdünnter Salzsäure und Titrirung der Flüssigkeit mittelst übermangansaurem Kali; alles in einer Atmosphäre von Kohlensäure vorgenommen. Ausser den bekannten Vorsichtsmaassregeln, welche hierbei erforderlich sind, will ich bei dieser Gelegenheit noch auf einige andere Umstände aufmerksam machen, deren Nichtbeachtung nur allzu leicht ein ungenaues Resultat herbeiführen kann.

1) Das gepulverte Mineral muss, vor seinem Zusammenschmelzen mit Borax, mit einem starken Magnete behandelt werden, um es von etwa darin vorhandenem Magneteisen und metallischem Eisen (wenn das Pulvern im Stahlmörser geschah) zu befreien. Sehr viele Epidote, Orthite, Vesuviane u. s. w. enthalten höchst fein vertheiltes, selbst durch die Lupe nicht wahrnehmbares Magneteisen eingemengt. Es muss ferner die grösste Sorgfalt darauf verwendet werden, dass keine organischen Stoffe — wie Staub, Papierfasern u. s. w. — das Mineralpulver verunreinigen.

2) Der Platintiegel, welcher zum Zusammenschmelzen des Minerals mit Borax dienen soll, muss zuvor einer besonderen Reinigung unterworfen werden. Alle Platintiegel, welche längere Zeit bei Mineralanalysen in Gebrauch gewesen sind, haben mehr oder weniger metallisches Eisen in ihre Masse aufgenommen. Glüht man einen solchen mit Seesand vollkommen blank gescheuerten Tiegel 20—30 Minuten lang so stark wie es sich nur mit Hülfe eines Gas- oder Spiritusgebläses (der Plattner'schen Spinne) erreichen lässt, so überzieht sich derselbe inwendig, besonders an seinem unteren Theile, mit einer Schicht von Eisenoxyd. Beim Glühen über einer gewöhnlichen Berzelius'schen Spiriturslampe geschieht diess entweder gar nicht oder in weit geringerem Grade. Das auf solche Art als Oxyd ausgetriebene Eisen schafft man durch saures schwefelsaures Kali, Salzsäure u. s. w. fort, und wiederholt diesen Reinigungsprocess so lange, bis der Platintiegel



beim abermaligen Ausglühen seine innere blanke Oberfläche nicht mehr verändert.

3) Der angewendete — bis zum ruhigen Fluss geschmolzene, erkaltete und gepulverte — Borax muss einer genauen Prüfung hinsichtlich seiner Einwirkung auf Eisenoxyd unterworfen werden. Nach meinen Erfahrungen übt das aus gewöhnlichem käuflichen Borax erhaltene Boraxglas, bei seiner Zusammenschmelzung mit reinem Eisenoxyd, eine zwar geringe aber doch keineswegs zu vernachlässigende reducirende Wirkung auf letzteres aus. Man muss also entweder einen chemisch reinen Borax anwenden, oder den Grad der reducirenden Wirkung des betreffenden Boraxglases durch besondere Titrirversuche genau bestimmen \*).

4) Die anderen zu den Versuchen angewendeten Reagentien, wie Salzsäure, Kohlensäure u. s. w. müssen natürlich ebenfalls sorgfältigen Prüfungen, die ich aber als bekannt voraussetzen kann, unterworfen werden. Was die Entwicklung einer reinen Kohlensäure betrifft, so verweise ich hierbei auf eine meiner früheren Abhandlungen\*.

\*) Das zu diesen Versuchen angewendete Eisenoxyd ward durch Auflösen von feinstem Stahldraht in Salpetersäure, Decantiren der klaren Lösung, Fällung mit Ammoniak, Aussüssen mit heissem Wasser, Trocknen, Feinreiben, Glühen in Sauerstoffgas, abermaliges Feinreiben und nochmaliges Glühen in Sauerstoffgas erhalten. Ein und dieselbe Menge Boraxglas — gewöhnlich wurden 6—7 Grm. genommen — mit verschiedenen Quantitäten Eisenoxyd (0,050—0,300 Grm.) zusammengesmolzen, und diese Masse auf oben angegebene Weise behandelt und mit übermangansaurem Kali titrit, ergab stets einen kleinen *Eisenoxydgehalt*, der sich in allen Fällen gleich blieb, wenn die nämliche Boraxsorte angewendet worden war. Bei verschiedenen Boraxsorten zeigten sich kleine Schwankungen. Der Hauptsache nach ergab sich, dass 6 Grm. Boraxglas, beim Zusammenschmelzen mit Eisenoxyd, 10 Milligrm. Eisenoxyd zu Oxydal reducirten (fast genau 1 C. C. der von mir angewendeten titrirten Lösung des übermangansuren Kalis entsprechend). Es scheint, dass diese Wirkung des Boraxglases von einer kleinen Menge Chlor (Chlornatrium) herrührt, die selbst nicht beim Schmelzen ausgetrieben wird. Geschmolzenes phosphorsaures Natron verhält sich ähnlich.

\*) Pogg. Ann. LXXXVI, 91.

Vernachlässigt man die hier aufgezählten Vorsichtsmaassregeln, so kann man leicht einige Procent *Eisenoxydul* in Mineralien finden, welche nur Eisenoxyd oder doch um so viel weniger Oxydul enthalten.

Nach meinen wiederholten Bestimmungen kommt in den früher von mir und Richter untersuchten Epidoten kein *Eisenoxydul*, sondern das *Eisen ausschliesslich im Zustande des Oxyds* vor.

Um die Verschiedenheit der Hermann'schen analytischen Resultate von den meinigen — besonders in Betreff eines Kohlensäure- und Eisenoxydulgehaltes — vor Augen zu stellen, führe ich folgende Beispiele an.

Pistazit v. Bourg d'Oisans.

	Nach Hermann.	Nach mir.
Kieselsäure	37,60	37,56
Thonerde	18,57	20,78
Eisenoxyd	13,37	16,49
Eisenoxydul	5,55	0
Kalkerde	21,19	22,70
Magnesia	1,40	0,29
Kohlensäure	1,22	0
Wasser	0,46	2,09
	<hr/> 99,36	<hr/> 90,91

Pistazit v. Arendal.

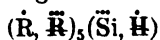
	Nach Hermann.	Nach mir.
Kieselsäure	36,79	37,59
Thonerde	21,24	20,73
Eisenoxyd	12,96	16,57
Eisenoxydul	5,20	0
Kalkerde	21,27	22,64
Magnesia	0	0,41
Kohlensäure	2,31	0
Wasser	0,55	2,11
	<hr/> 100,32	<hr/> 100,05

Was im Vorhergehenden über die Epidote gesagt worden ist, kann grossentheils auch auf die *Idokrase* (Vesuviane) bezogen werden, doch mit Berücksichtigung folgender Umstände.

Nicht alle Idokrase enthalten chemisch gebundenes Wasser unter ihren wesentlichen Bestandtheilen. So ist z. B. der Idokras von Vilui, nach Hermann's und meinen Versuchen, vollkommen wasserfrei. Der von Hermann in einigen Idokrasen angegebene Kohlensäuregehalt beruht

auf demselben Irrthume wie bei den Epidoten. Von dem Wassergehalte gewisser Idokrase, wie er sich aus meinen und Richter's Versuchen ergibt, haben sich später sowohl Magnus als Hermann überzeugt. Dass einige Idokrase kleine Mengen von Eisenoxydul enthalten, streitet nicht gegen meine Erfahrungen und Ansichten. Eben so gewiss aber ist es, dass in anderen Idokrasen, namentlich in denen von Ala, vom Vesuv und Eger in Norwegen, kein Eisenoxydul, sondern nur Eisenoxyd auftritt. Diess Resultat haben meine kürzlich angestellten Versuche von Neuem bestätigt. Die Hermann'schen Bestimmungen des Eisenoxydulgehaltes der Vesuviane werden von denselben Fehlerquellen influirt, wie die der Epidote. Da unter den wasserhaltigen Vesuvianen keine sind, welche sowohl von Hermann als von mir analysirt wurden, so lässt sich hier kein so unmittelbarer Vergleich wie bei den Epidoten anstellen.

In seinem neuesten, oben citirten Aufsätze über die Epidote und Vesuviane sucht Hermann seine Theorie der Heteromerie dadurch zu retten, dass er die *Function* der *verschwundenen Kohlensäure dem Wasser überträgt*. Er addirt den Sauerstoff des Wassers zu dem der Kieselsäure und findet, dass diese Summe — sowohl bei den Epidoten wie bei den Idokrasen — gleich sei der Summe des Sauerstoffs in sämtlichen Basen,  $\dot{R} + \ddot{R}$ . In Folge hiervon leitet er für beide Mineralspecies das gemeinschaftliche Formel-Schema



oder vielmehr immer noch  $(\dot{R}, \ddot{R})_2(\ddot{Si}, \dot{H})$  ab. Wasser oder Kohlensäure, je nach dem Bedarf, als gleichwerthige isomorphe Substanz neben Kieselsäure hinzustellen, heisst wirklich, aus der Noth eine Tugend machen! Es dürfte um die Chemiker von dieser Gleichwerthigkeit zu überzeugen, nicht genügen, dass bei den Epidoten jene Summen nahe gleich ausfallen; bei den Vesuvianen weichen dieselben um so entschiedener von einander ab. Diess ergibt sich aus folgender Zusammenstellung.

Nach meinen und Richter's oben citirten Analysen sind diese Sauerstoffsummen:

	$\text{Si} + \text{H}$	$\text{R} + \text{R}$	Differenz.
1) bei den Epidoten			
v. Bourg d'Oisans	21,36	21,23	0,13
v. Arendal	21,41	21,29	0,12
v. Traversella	21,34	21,27	0,07
v. Guttannen	22,06	21,76	0,30
2) bei den Vesuvianen			
v. Ala	21,80	20,06	1,74
v. Vesuv	21,11	20,46	0,65
v. Eger in Norwegen	21,27	19,91	1,36
v. Vilui	19,79	21,01	1,22

Wir sehen also, dass es sich bei Hermann's Annahme der Ersetzung der Kieselsäure durch Wasser, nur um eine zufällige Gleichheit der Sauerstoffsummen bei den Epidoten handelt, eine Uebereinstimmung, die ihre Bedeutung bei den Vesuvianen bereits wieder verliert.

Schliesslich will ich noch einige Worte über eine Ansicht Rammelsberg's von der chemischen Constitution der Epidote beifügen. Bei Gelegenheit seiner Untersuchung einiger Zoisite \*), von deren chemisch gebundenem Wassergehalt sich Rammelsberg überzeugte, spricht er die Meinung aus: der nicht mehr in Abrede zu stellende Wassergehalt aller Epidote sei wohl *kein ursprünglicher*, sondern ein, durch irgend welche spätere Einflüsse, *hinzugekommener*.

Um die Ursprünglichkeit des Wassergehaltes in Mineralien wie die Epidote von Bourg d'Oisans, Traversella, Arendal, Guttannen u. s. w. — und, in nothwendiger Consequenz, auch in den Idokrasen von Ala, vom Vesuv u. s. w. — zu verneinen, muss man die hervorstechendsten chemischen und physischen Eigenschaften dieser Mineralien, so wie gewisse charakteristische Umstände in der Art ihres Vorkommens, gänzlich unbeachtet lassen. Bei der Berechnung seiner Zoisit-Analysen hat Rammelsberg, von ihm selbst bestimmte Wassergehalte von 2,08—3,67 p. C. nicht in Anschlag gebracht. Diess ist unstatthaft. Denn *entweder* ist der Wassergehalt ein *ursprünglicher* und solchenfalls muss er in Rechnung gebracht werden, *oder* die verschiedenen Wassergehalte dieser Mineralien rühren von

\*) Dies. Journ. LXX, 221.

einer mehr oder weniger fortgeschrittenen *Verwitterung* her und dann ist jede Berechnung von Atomproportionen, in dem hier allein geltenden Sinne, überflüssig und zwecklos.

Rammelsberg findet, bei Vernachlässigung jener Wassergehalte die Sauerstoffproportionen bei 6 verschiedenen Zoisiten schwankend zwischen den Grenzen  $\dot{\text{R}}:\ddot{\text{R}}:\ddot{\text{Si}} = 1 : (2,00-2,16) : (2,95-3,36)$ ; er findet ferner als Durchschnitt von 28 Analysen verschiedener Epidote die mittlere Sauerstoffproportion  $1 : 2,20 : 2,90$ ; dafür nimmt er in beiden Fällen ohne Weiteres die — allerdings — einfachere Proportion  $1 : 2 : 3$  an.

*Dass Analysen, welche mit der erforderlichen Sorgfalt an- gestellt und beurtheilt wurden, Sauerstoffproportionen ergeben haben*

1) bei den Epidoten

$$\ddot{\text{Si}} : \ddot{\text{R}} : \dot{\text{R}} + (\dot{\text{H}}) = 12 : 9 : 4\frac{1}{2}$$

gleichbedeutend mit  $[\ddot{\text{Si}}] : (\dot{\text{R}}) = 18 : 4\frac{1}{2}$

$$= 4 : 1 = (\dot{\text{R}})_3[\ddot{\text{Si}}]_4$$

2) bei den Vesuvianen

$$\ddot{\text{Si}} : \ddot{\text{R}} : \dot{\text{R}} + \dot{\text{H}} = 7 : 3 : 4\frac{1}{2}$$

gleichbedeutend mit  $[\ddot{\text{Si}}] : (\dot{\text{R}}) = 9 : 4\frac{1}{2}$

$$= 2 : 1 = (\dot{\text{R}})_3[\ddot{\text{Si}}]_2$$

sind *feststehende Thatsachen*, welche nicht durch Meinungen und Ansichten bekämpft werden können. Ich verweise hierbei auf meine frühere, oben citirte Abhandlung über diese Mineralien.

Die Epidote und Vesuviane gehören grossentheils zu den so verbreiteten und so leicht in den frischesten und reinsten Krystallen zu erhaltenen Mineralspecies, dass es genauen Mineralanalytikern, welche sich für diesen Gegenstand interessiren, nicht schwer fallen wird, sich von der vollkommenen Richtigkeit der von mir und Anderen vertheidigten Thatsachen zu überzeugen. Mehreren meiner hochverehrten wissenschaftlichen Freunde, wie Haidinger, Hausmann, Mitscherlich, Naumann und Wöhler habe ich Proben einiger der von mir untersuchten Epidote und Vesuviane mitgetheilt.

## XV.

# Anwendung des übermangansauren Kalis zur Bestimmung des Schwefels im Schiesspulver und anderen schwefelhaltigen Substanzen.

Von

S. Cloëz und Er. Guignet.

(*Compt. rend. 1858. t. XLVI. (No. 23.) p. 1110.*)

Wir wenden zur Oxydation des Schwefels das krystalisirte übermangansaure Kali an, welches frei von schwefelsauren Salzen ist.

Unser Verfahren, z. B. bei der Analyse des Schiesspulvers ist folgendes:

1 Grm. des Pulvers wird bei  $100^{\circ}$  vollständig getrocknet, der Gewichtsverlust entspricht dem Wassergehalt. Die getrocknete Substanz kocht man in einem kleinen Glaskolben unter zeitweiligem Zusatz von neuem Chamäleon so lange mit einer concentrirten Chamäleonlösung, bis die Flüssigkeit eine bleibende violette Färbung angenommen hat.

Es ist nun sämmtlicher Schwefel zu Schwefelsäure und aller Kohlenstoff zu Kohlensäure oxydirt. In der Flüssigkeit ist Manganoxyd suspendirt, man kocht sie unter Zusatz von Salzsäure bis zur vollständigen Auflösung desselben, was nur einige Minuten Zeit erfordert. Sollte sich das Oxyd nicht gut auflösen, was in zu verdünnten Lösungen der Fall ist, so concentrirt man durch Abdampfen und setzt von Neuem Salzsäure zu. In die Flüssigkeit bringt man sodann Chlorbaryum und etwas Salpetersäure, um die Schwefelsäure vollständig zu fällen und kocht die Flüssigkeit mit dem schwefelsauren Baryt, damit dieser dichter werde, filtrirt ab, und behandelt den Niederschlag wie gewöhnlich.

Diese Methode giebt so genaue Resultate, und ist so

bequem, dass wir sie den bisher üblichen Methoden den Schwefel durch Schwefelkohlenstoff auszuziehen oder durch Schmelzen mit Soda und Salpeter zu oxydiren, vorziehen.

In Fällen wo man sehr zahlreiche Schwefelbestimmungen zu machen hat könnte man selbst, statt den schwefelsauren Baryt zu wägen, ihn durch eine titrirte Chlorbaryumlösung bestimmen. Man erhält sehr genaue Resultate und die ganze Bestimmung erfordert kaum  $\frac{1}{4}$  Stunde Zeit.

Wir glauben dass es möglich ist den Kohlenstoff, der wegen seiner grossen Zertheilung im Schiesspulver sich hierbei leicht und vollkommen oxydirt, auch in andern Körpern z. B. im Beinschwarz auf diese Weise bestimmen zu können.

Ebenso leicht ist die Analyse von Salzen, welche Schwefel enthalten. Das unterschwefligsaure Natron z. B. reducirt schon in der Kälte die Chamäleonlösung augenblicklich, wir haben es auf ähnliche Weise analysirt wie das Schiesspulver und folgende Zahlen erhalten:

1,000 Grm. krystallisirtes, käufliches unterschwefligsaures Natron gab 1,850 Grm. schwefelsauren Baryt, enthaltend 0,254 Grm. Schwefel. Die Rechnung verlangt nach der Formel  $S_2O_2, NaO, 5HO$  0,258 Grm. Schwefel. Aber nicht nur die sauerstoffhaltigen Schwefelverbindungen, sondern auch die beständigsten Sulfurete werden durch das übermangansaure Kali vollständig oxydirt; ebenso wird der Schwefelkohlenstoff, der selbst durch kochende rauchende Salpetersäure keine Zersetzung erleidet, vollständig in schwefelsaures Kali und in Kohlensäure umgewandelt, wenn man ihn mit Chamäleonlösung kocht.

Verschiedene schwefelhaltige organische Körper, so namentlich das durch einem von uns entdeckte Schwefelbenzoylsulfhydrat, verhielten sich ganz eben so und wir glauben desshalb, dass man die bisherigen Arten der Analyse solcher Verbindungen mit Vortheil durch unsere Methode wird ersetzen können.

Endlich bietet bei einer gewissen Classe schwefelhaltiger Verbindungen die Anwendung des übermangausauren Kalis ganz besondere Vortheile, so bei Analyse

der Polysulfurete und Schwefelwasserstoff-Alkaliverbindungen, man braucht keinen Verlust an Schwefel in Folge einer Entwicklung von Schwefelwasserstoff zu befürchten, wenn die Flüssigkeit fortwährend alkalisch erhalten wird.

Bei Gelegenheit unserer Versuche über diese Methode der Schwefelbestimmung machten wir folgende, nicht uninteressante Beobachtungen über die Einwirkung des übermangansauren Kalis auf einige organische Substanzen.

Die Kohlenwasserstoffe mit kleinerem Aequivalent, wie Benzin, reduciren das übermangansaure Kali schon in der Kälte sehr leicht und geben nur kohlen-saures oder doppelt-kohlen-saures Kali; die Kohlenwasserstoffe mit höherem Aequivalent geben aber in derselben Zeit neben kohlen-saurem Kali, sehr bestimmte Oxydationsproducte. So giebt das Naphtalin Phtalsäure und zwar besser als nach allen bisherigen Methoden zur Darstellung dieser Säure.

Campher reducirt die Chamäleonlösung bei anhaltendem Kochen unter Bildung von camphersaurem Kali. Alkohol wirkt nicht sehr gut auf das krystallisirte und gepulverte übermangansaure Kali, in Folge der geringen Löslichkeit dieses Salzes in Alkohol, es entsteht essig-saures Kali und unter denselben Umständen giebt der Holzgeist kohlen-saures und ameisen-saures Kali.

Die Fettsäure giebt mit Chamäleon bernsteinsaures Kali.

Stearinsäure giebt nur ein Gemenge aus stearinsaurem und kohlen-saurem Kali; Benzoësäure wirkt auf ähnliche Art, ein Theil derselben giebt benzoësaures Kali, der andere Theil wird vollständig zu Wasser und Kohlensäure oxydirt, welche entweicht.

Anilin reducirt in der Kälte die Chamäleonlösung, es entsteht oxalsaures und kohlen-saures Kali. Das Ammoniak endlich zersetzt gleichfalls die Lösung des übermangansauren Kalis in der Kälte unter Stickstoffentwicklung.



## XVI.

Neue Beobachtungen über die oxydirenden  
Eigenschaften des übermangansauren  
Kalis.

Von

Péan de Saint-Gilles.

*(Compt. rend. 1858. t. XLVI. (No. 24.) p. 1143.)*

Im ersten Theil meiner Untersuchungen (s. d. J. LXXIII p. 470) habe ich gezeigt, dass es möglich ist die unterschwefligsauren, schwefligsauren und Schwefelverbindungen vollständig und rasch in schwefelsaure Salze umzuwandeln. Ich gab damals die Bedingungen dieser Umbildung an und zeigte, dass sie abhängen von dem sauren oder alkalischen Zustand des Mittels, sowie dass die Oxydation bei saurer Reaction vollständig ist. Bei Gelegenheit einer Arbeit über die Analyse des Schiesspulvers sind nun Cloëz und Guignet namentlich in Bezug auf das unterschwefligsaure Natron und die alkalischen Schwefelverbindungen zu Resultaten gelangt, welche die von mir schon früher angegebenen vollkommen bestätigen. Ich finde mich dadurch veranlasst, schon vorläufig einige Beobachtungen zu veröffentlichen, welche ich bei einer ausgedehnteren Arbeit über die Oxydation der niedrigen Säuren des Schwefels gemacht habe.

A. a. O. bezeichnete ich eine Schwierigkeit, welcher man bei vollständiger Oxydation der alkalischen Sulfüre begegnet; sie geben nämlich mit überschüssigem übermangansauren Kali zusammengebracht öfters einen Niederschlag von Schwefel, der mit dem abgeschiedenen Manganüberoxyd innig gemengt bleibt und selbst durch längere Digestion nicht völlig entfernt werden kann. Folgendes Verfahren hebt diese Schwierigkeit.

Man kocht das Sulfür mit 1—2 Grm. reinem Kali und fügt im Augenblicke des Kochens irgend ein jodsaures

Alkali\*) in Ueberschuss zu. Hierdurch wird ein Theil des Schwefels oxydirt, indem er das jodsaure Salz zu Jodür reducirt, der übrige Theil bildet einen sehr zertheilten milchigen Niederschlag und kann durch Kochen während 2—3 Minuten vollständig oxydirt werden. Dass hierbei sämtlicher Schwefel zu Schwefelsäure oxydirt wird, zeigen folgende Versuche:

1) 10 C. Schwefelnatriumlösung wurden mit überschüssigem jodsauren Salz behandelt, die Flüssigkeit mit einer Säure gesättigt und die Schwefelsäure durch Chlorbaryum gefällt, der schwefelsaure Baryt wog 0,097 Grm. entsprechend 0,0133 Grm. Schwefel.

2) Wenn man voraussetzen kann, dass das Sulfür vollständig in schwefelsaures Salz umgewandelt wird, so muss man durch Bestimmung des durch Reduction entstandenen Jodürs die Menge des freigewordenen Sauerstoffs und folglich die des vorhandenen Schwefels berechnen können. Ich habe das Jodür mittelst übermangansauren Kalis und einer titrirten Eisenlösung bestimmt und für 10 C. C. derselben Schwefelnatriumlösung erhalten:

Durch das Sulfür absorbirter Sauerstoff 0,0268 ( $O_4 = 400$ ).  
Diesem entsprechender Schwefel 0,0134 ( $S = 200$ ).

Ich habe die Bildung des Schwefelniederschlags sogar vermeiden können, indem ich das Schwefelalkali vorher mit einer ammoniakalischen Zinksalzlösung fällte. Das Schwefelzink löst sich vollkommen in übermangansaurem Kali.

Reines Ammoniak reducirt in der Kälte die Chamäleonlösung kaum, oder wenigstens nur nach langer Zeit; \*\*) durch Kochen tritt zwar eine Reaction ein, geht aber nur langsam vorwärts; dem ohngeachtet muss man Ammoniak mit viel Vorsicht anwenden, wie folgende Thatsachen zeigen:

\*) Man kann zu dem Zwecke die von Millon angegebene Lösung von Jod in mit Schwefelsäure versetztem chloresurem Kali anwenden, die Lösung muss mit einem Alkali übersättigt sein.

\*\*) Mit einem Tropfen Chamäleonlösung versetztes concentrirtes Ammoniak verändert sich nicht sogleich in zerstreutem Lichte, sondern entfärbt sich erst nach Verlauf einer halben Stunde.

Ich habe schon früher gezeigt, welche innige Beziehungen zwischen den Reactionen der Ameisensäure und denen der Cyanwasserstoffsäure auf die Chamäleonlösung stattfinden, dass sich zwar in alkalischem Mittel die Cyanwasserstoffsäure wie die Ameisensäure oxydirt, dabei aber mehr Sauerstoff aufnimmt als ihr Kohlenstoff bei einer Oxydation zu Kohlensäure erfordert oder, was dasselbe ist mehr als die Cyanwasserstoffsäure braucht um in Cyansäure umgewandelt zu werden. Die Thatsache, dass die Cyanwasserstoffsäure durch Vereinigung von Ammoniak und Ameisensäure unter Austreten von Wasser entstehen kann, veranlasste mich die Wirkung der alkalischen Chamäleonlösung auf das ameisensaure Ammoniak zu untersuchen, wobei ich fand, dass ausser der Ameisensäure auch ein grosser Theil der Elemente des Ammoniaks oxydirt wird. Bei Oxydation einer kleinen Quantität eines ameisensauren Salzes, in Gegenwart von viel überschüssigem Ammoniak wurde 10 und 15 mal mehr Sauerstoff absorbirt, als das Salz allein aufgenommen hätte.

Aehnliche Erscheinungen zeigen die Jodüre.

## XVII.

### Ueber eine durch Oxydation der Aepfelsäure erhaltene Säure.

Von

Dessaignes.

(Compt. rend. 1858. t. XLVII. (No. 2.) p. 76.)

Ich habe früher unter dem Namen Tartronsäure eine durch Oxydation der Weinsäure erhaltene Säure beschrieben, welche nach folgender Gleichung entsteht:



Die Aepfelsäure müsste durch eine ähnliche Oxydation eine Säure,  $C_8H_8O_8$ , geben:



Diese mit Barral's Nicotinsäure identische oder isomere Säure würde das in der Oxalsäurereihe zwischen der Oxalsäure und der Bernsteinsäure fehlende Glied sein, und würde ausserdem in ihrer Zusammensetzung zu der Tatrönsäure in denselben Beziehungen stehen, wie die Bernsteinsäure zu der Aepfelsäure. Ich will diese Säure vorläufig *Malonsäure* nennen, bis ihre Identität mit der Nicotinsäure nachgewiesen ist.

Sie entsteht bei Oxydation der freien Aepfelsäure durch saures chromsaures Kali, aber nur als ein secundäres Product und in Vergleich zur angewendeten Aepfelsäure in sehr geringer Menge. Behufs ihrer Darstellung bringe ich in eine wenig concentrirte Lösung von Aepfelsäure ein Stück saures chromsaures Kali, füge ein zweites zu, wenn die Wirkung des ersten erschöpft ist und vermeide das Erwärmen der Mischung durch Einsetzen des Gefässes in kaltes Wasser. Die Flüssigkeit entwickelt Kohlensäure, riecht nach Ameisensäure und wird nacheinander grün, blau und endlich braun gefärbt. Letztere Färbung tritt ein, wenn man vom chromsauren Kali fast eben so viel angewendet hat, als die Aepfelsäure im trockenen Zustand wiegen würde. Ich setze nun Wasser hinzu, erwärme gelinde und fälle fast alles Chromoxyd durch einen grossen Ueberschuss von Kalkmilch. Der Niederschlag wird durch Filtration und Pressen von der grünlichen Flüssigkeit getrennt und diese durch essigsaures Bleioxyd gefällt.

Er enthält eine bedeutende Menge chromsaures Bleioxyd. Beim Behandeln mit Salpetersäure, wenn diese nicht im Ueberschuss angewendet wird, löst sich nur das organische Salz auf.

Die Flüssigkeit wird filtrirt und  $\frac{1}{4}$  davon mit Ammoniak gesättigt. Das Bleisalz bildet sich wieder in Form weisser Flocken, welche nach einigen Stunden viel dichter werden; es wird gewaschen und mit Schwefelwasserstoff zersetzt die Flüssigkeit filtrirt und bei sehr schwacher Wärme eingedampft, sie giebt dann krystallinische Blättchen, die in einem grünlichen oder bläulichen Syrup, der schwer und undeutlich krystallisirt, enthalten sind. Dieser Syrup besteht aus Aepfelsäure, die etwas Chromoxyd enthält und

wiegt bei den bestgeleiteten Oxydationen mindestens so viel als die Krystalle. Letztere lässt man auf Papier abtropfen und reinigt sie durch Umkrystallisiren.

Der zweifach-äpfelsaure Kalk wird langsam von saurem chromsauren Kali oxydirt, ich konnte aber dabei nie die Bildung der Malonsäure beobachten; es entsteht im Gegentheil sehr viel oxalsaurer Kalk. Auch Bleiüberoxyd wirkt auf die freie Aepfelsäure in der Kälte ein, aber auch hierbei konnte ich die Entstehung der neuen Säure nicht wahrnehmen.

Die *Malonsäure* bildet grosse rhomboëdrische Krystalle von blättriger Structur. Sie ist sehr löslich in Wasser und in Alkohol und schmeckt stark sauer. Beim Erhitzen auf 100° verlieren die Krystalle ungefähr  $\frac{1}{2}$  p. C. mechanisch eingeschlossenes Wasser und werden undurchsichtig, sie schmelzen bei 140°, bei 150° schäumt die Masse und entwickelt Kohlensäure. Sie destillirt ohne Rückstand zu lassen, das Destillat enthält Essigsäure und unveränderte *Malonsäure*, welche durch eine zweite Destillation leicht zu trennen ist. Ich habe die Essigsäure an ihren physikalischen Eigenschaften und ihrem Bleisalze erkannt, ihre Bildung erklärt sich nach folgender Gleichung:



Bei der trockenen Destillation des zweifach-malonsauren Ammoniaks erhielt ich sogar essigsaures Ammoniak, Kohlensäure und zweifach-kohlensaures Ammoniak.

Beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure zersetzt sich die neue Säure unter Färbung. Ihre verdünnte Lösung giebt mit essigsaurem Bleioxyd einen pulverigen Niederschlag, mit salpetersaurem Quecksilberoxydul einen Niederschlag, welcher sich beim Erhitzen schwärzt, Goldchlorid wird beim Erwärmen mit der Säurelösung reducirt. Concentrirte Malonsäure wird durch essigsaures Kali nicht gefällt, giebt aber mit essigsaurem Kalk oder Baryt und mit salpetersaurem Silberoxyd Niederschläge, welche sich in zugesetztem Wasser lösen. Das Silbersalz schwärzt sich nicht beim Kochen. Neutrales malonsaures Ammoniak fällt die Kalk-, Baryt-, Silber- und Quecksilbersalze; es

entfärbt das Eisenchlorid fast vollständig und verhindert die Fällung des Eisenoxyds durch Ammoniak nicht.

Die neutralen Salze mit Kali und Ammoniak sind zerfliesslich, krystallisiren aber in trockener Luft; die sauren Salze derselben Basen krystallisiren leicht in grossen und gut ausgebildeten Krystallen. Das neutrale Silbersalz bildet ein krystallinisches Pulver, das Barytsalz seidenglänzende Büschel und das Kalksalz kleine durchsichtige Nadeln.

Die Analyse gab folgende Zahlen:

	I.	II.	Berechnet.
C <sub>6</sub>	34,30	34,51	34,61
H <sub>6</sub>	3,89	3,93	3,85
O <sub>8</sub>			61,54
			<u>100,00</u>

Das aus saurem malonsauren Ammoniak und salpetersaurem Silberoxyd dargestellte Silbersalz enthielt 67,65 und 67,97 p. C. Silber; die Rechnung erfordert nach der Formel C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Ag<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 67,92 p. C.

Die Analogien zwischen der Malonsäure und der Oxalsäure sind einleuchtend: ebenso wie die letztere sich in Kohlensäure und Ameisensäure zersetzt, spaltet sich die Malonsäure in Kohlensäure und in Essigsäure; dagegen zeigt sie mit der Bernsteinsäure, welche in der Reihe nach ihr folgt, nicht die Abstufung der chemischen Functionen, welche die wahre Homologie bezeichnet.

## XVIII.

### Ueber die Pyrogallussäure.

Von

**Anton Rosing.**

(*Compt. rend. 1858. t. XLVI. (No. 24) p. 1139.*)

(Fortsetzung von Bd. LXXI. p. 325. dies. Journ.)

Ogleich die procentige Zusammensetzung der Pyrogallussäure schon länger und mit Genauigkeit bestimmt worden ist, herrschen doch über ihr Aequivalent noch

Zweifel, und es sind von verschiedenen Chemikern die folgenden aus der Bleiverbindung abgeleiteten Formeln aufgestellt worden:



Man war gezwungen das Bleisalz zu diesen Bestimmungen zu nehmen, da die Pyrogallussäure sich weder mit Ammoniak, noch mit den anderen Alkalien verbindet und ihre Salze mit anderen Metalloxyden eine noch schwankendere Zusammensetzung haben, als die Bleiverbindung. Ich bemühte mich daher aufs Neue das Bleisalz darzustellen, viele Analysen zeigten mir aber, dass selbst bei Anwendung eines vollkommen weissen Productes, das man durch Waschen des Niederschlages mit essigsäurehaltigem Wasser bei abgeschlossener Luft erhält, keine übereinstimmenden Resultate erhalten werden.

Ich suchte nun andere Verbindungen darzustellen, welche beständiger und weniger dem oxydirenden Einfluss der Luft unterworfen sind, und wählte dazu Oxyde mit schwächeren basischen Eigenschaften. Schon Braconnot erwähnt einer Verbindung der Pyrogallussäure mit Thonerde die durch Auflösen von frisch gefälltem Thonerdehydrat in wässriger Pyrogallussäurelösung erhalten wird; ich glaube aber dass sich auf solche Weise keine wahre chemische Verbindung bildet. Es findet hierbei eine einfache Lösung unter Oxydation der Säure statt, denn die Flüssigkeit ist bedeutend gefärbt und liefert beim Verdampfen keine Krystalle, wie Braconnot angiebt, sondern einen harzartigen Rückstand. Das Chromoxyd, Eisenoxyd und Uranoxyd gaben mir keine besseren Resultate, sie verhalten sich wie Thonerde.

Dagegen erhielt ich mit Antimonoxyd eine wahre und bestimmte Verbindung der Pyrogallussäure.

Um dieselbe darzustellen, giesst man in eine kochende Lösung von Brechweinstein eine ziemlich concentrirte Pyrogallussäurelösung, worauf sich bald schöne, weisse und perlmutterglänzende Blätter ausscheiden. Nach dem Absetzen des Niederschlages decantirt man die Flüssigkeit, dieselbe giebt nach dem Erkalten Krystalle von saurem weinsauren Kali. Den Niederschlag wäscht man auf einem Filter mit

kochendem Wasser und trocknet ihn bei 100°. Die auf solche Weise dargestellten Krystalle zerfallen bei leichtem Reiben zwischen den Fingern zu Pulver, das sich wie Talk anfühlt und sind vollkommen unveränderlich an der Luft, selbst beim Erhitzen auf 130°. Sie sind unlöslich in Wasser und den anderen gewöhnlichen Lösungsmitteln, lösen sich aber leicht in schwacher Chlorwasserstoffsäure. Salpetersäure reagirt auf diese Antimonverbindung ebenso wie auf die Pyrogallussäure selbst.

Wenn man die Lösungen des Brechweinsteins und der Pyrogallussäure in der Kälte mischt, so entsteht der Niederschlag erst nach einiger Zeit und man erhält ihn nicht mehr in so bestimmten Krystallen.

Bei der Analyse dieser Verbindung bestimmte ich das Antimon als Schwefelantimon und erhielt folgende Zahlen:

C	27,26	27,59	27,75	27,88
H	2,09	2,18	2,20	2,19
Sb	46,70	—	46,52	—
O	—	—	—	—

Die Analysen I. und II. wurden mit Verbindung von einer, III. und IV. mit solcher von verschiedenen Darstellungen gemacht.

Diese Resultate führen zu der Formel:



welche erfordert: C = 27,37; H = 1,90; Sb = 46,38.

Die Verbindung kann deshalb als pyrogallussaures Antimonyl betrachtet werden:



und es ist hiernach kaum mehr zweifelhaft, dass die Pyrogallussäure die Formel habe:

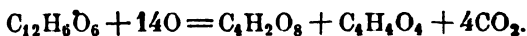


Ich habe in meiner ersten Abhandlung angeführt, dass sich die Pyrogallussäure in Schwefelsäuremonohydrat löst. Diese Lösung ist schwach gelblich und vollkommen klar, nach einiger Zeit gerinnt sie zu einer weissen Masse, welche, wenn man sie auf porösen Ziegelsteinen von der überschüssigen Schwefelsäure zu trennen sucht, sich aufs



Neue verflüssigt. Löst man die Substanz in Wasser und sättigt die Schwefelsäure durch kohlen sauren Baryt, so scheint die abfiltrirte Flüssigkeit ein Barytsalz einer gepaarten Schwefelsäure zu enthalten, das sich aber, selbst wenn man durch Abhaltung der Luft die Oxydation verhindert, beim Eindampfen zersetzt.

Wenn man die Pyrogallussäure mit concentrirter Kalilauge mischt und das Ganze so lange kocht, bis es syrupartig geworden ist, so erstarrt es beim Erkalten zu einer schwarzen, krystallinischen Masse. Durch Zusatz von Schwefelsäure entwickelt sich aus derselben viel Kohlensäure und bei der Destillation erhält man nun ein Product in welchem leicht Essigsäure zu erkennen ist. Löst man eine andere Portion der schwarzen Masse in Wasser und setzt überschüssige Essigsäure zu, so erhält man durch Fällung mit Chlorcalcium einen Niederschlag von oxalsaurem Kalk. Hiernach könnte man die durch Kali bewirkte Spaltung der Pyrogallussäure durch folgende Gleichung ausdrücken:



In meiner ersten Abhandlung zeigte ich ferner, dass sich bei der bekannten Braunfärbung der Pyrogallussäure unter dem Einfluss des Ammoniaks ein stickstoffhaltiger, neutraler und nicht krystallisirter Körper bildet, den ich Pyrogallein nannte. Ich habe, da meine Analysen mit Producten von verschiedener Bereitung nicht übereinstimmten seine Zusammensetzung nicht angeben können. Diese Verschiedenheit im Producte rührt in mehreren Fällen von zu kurzer Einwirkung des Ammoniaks her; gegenwärtig stelle ich das Pyrogallein auf folgende Weise dar: ich löse die Säure in wässrigem Ammoniak und setze diese Lösung auf flachen Schalen, um eine möglichst grosse Oberfläche zu haben, während ungefähr 14 Tagen der freien Luft aus, während von Zeit zu Zeit immer Ammoniak zugesetzt wird. Darauf lasse ich einen Strom von Sauerstoffgas während einiger Stunden durch die Flüssigkeit streichen, dampfe sie im Wasserbad ein und trockne bei 100° bis die braune Masse nicht mehr an Gewicht abnimmt. Auf solche Weise glaube ich das End-

product der Reaction zu erhalten, denn es änderte sich die Zusammensetzung desselben nicht als es aufs Neue mit Ammoniak befeuchtet und der Luft ausgesetzt wurde.

Die Analyse ergab:

	I.	II.
C	44,86	44,74
H	4,28	4,12
N	17,42	17,88
O	—	—

Diess entspricht den Formeln



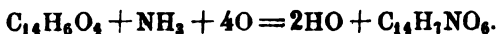
welche erfordern:

$$C = 45,00; H = 4,16; N = 17,50; O = 33,33.$$

Ich will erst durch wiederholte Versuche die Zusammensetzung dieser Verbindung völlig feststellen; die Art ihrer Bildung kann man durch folgende Gleichung ersinnlichen:



Diese Gleichung ist analog der, welche die Entstehung des Orcains erklärt:



Das Pyrogallein giebt mit einer grossen Anzahl von Metallsalzen braune Niederschläge, welche aber durch das Wasser zersetzt werden.

## XIX.

Ueber das Mandarinöl (*essence de mandarine*).

Von

S. de Luca.

(*Compt. rend. 1857. t. XLV. (No. 21.) p. 904.*)

Die Früchte von *Citrus bigaradia sinensis* und von *Citrus bigaradia myrtifolia*, gewöhnlich unter dem Namen *Mandarin* bekannt, sind kleine Orangen, deren Schale sehr angenehm riecht und deren in mehrere Fächer abge-

theiltes Innere, sehr angenehm und schwach süß schmeckt. Die Pflanze, welche diese Früchte trägt, kommt sehr häufig in Sicilien, gewissen Theile von Calabrien, in China, Alger und verschiedenen anderen Gegenden Europas vor.

Das in den Zellen der Schale der Mandarinen enthaltene ätherische Oel kommt nicht in den Handel, vielleicht wegen des etwas hohen Preises der Früchte. Ich habe mir dasselbe theils selbst dargestellt durch Auspressen von 500 Stück Mandarinen, theils das von meinem Freunde Anca in Palermo gewonnene, zur Untersuchung verwendet.

Das durch Auspressen dargestellte Mandarinöl ist blass goldgelb, klar und ausserordentlich beweglich; sein Geruch ist sehr angenehm und verschieden von dem der Citrone und Orange; sein Geschmack, keineswegs unangenehm, erinnert an den der Orangenschale. Es siedet und destillirt genau bei  $178^{\circ}$ , und hinterlässt nur sehr wenig Rückstand, welcher die kleine Menge der gelbfärbenden Substanz enthält. Das destillierte Product ist farblos, und riecht und schmeckt wie das rohe Oel. Es ist leichter als Wasser, seine Dichte ist bei  $10^{\circ}$  gleich 0,852 und war dieselbe bei verschiedenen Proben, welche zu Anfang, während und am Ende der Destillation untersucht wurden; zu einer anderen Zeit und mit einer andern Probe des Oeles fand ich die Dichte 0,8517 bis  $12^{\circ}$ .

Dieses ätherische Oel scheint keinen sauerstoffhaltigen Körper zu enthalten, seine Zusammensetzung wird durch die Formel  $C_{20}H_{16}$  ausgedrückt. Die mit drei Proben nach Piria's Methode ausgeführten Analysen ergaben:

	I.	II.	III.		Berechnet
Kohlenstoff	87,48	87,45	87,70	$C_{20}$	88,2
Wasserstoff	11,97	11,97	11,96	$H_{16}$	1,8
	99,45	99,42	99,66		100,00

Das Oel ist unlöslich in Wasser, welchem es aber durch Schütteln seinen Geruch ertheilt; es ist löslich ungefähr im zehnfachen Volumen Alkohol und löst sich in allen Mengen in Schwefelkohlenstoff, wesshalb dieser vortheilhaft zum Ausziehen des Oels angewendet werden kann; es ist auch in Aether und in krystallisirbarer Essigsäure löslich. Es

löst Jod, Brom, Harze, Oele, Wachs, Phosphor, Schwefel und mischt sich mit andern ätherischen Oelen.

Concentrirte Schwefelsäure färbt es in der Kälte roth, diese Färbung verschwindet aber durch Zusatz von Wasser und geht über in Gelb, wobei Trübung eintritt; in der Wärme wird das Oel von Schwefelsäure geschwärzt, unter Entwicklung von schwefliger Säure. Kalte Salpetersäure greift das Oel nicht an, es färbt sich nicht roth, sondern gelb, wie das rohe Oel; warme Salpetersäure wirkt aber leicht darauf ein, es entwickeln sich salpetrige Dämpfe und Wasser fällt nun eine gelbe, unlösliche und beinahe feste Substanz aus.

In der Kälte absorbirt das Oel trocknes Chlorwasserstoffgas und färbt sich braun, concentrirte Chlorwasserstoffsäure färbt es gleichfalls braun bei gewöhnlicher Temperatur und giebt nach 2—3 tägigem Contact eine krystallisirte, eigenthümlich riechende Substanz, deren Zusammensetzung durch  $C_{20}H_{16}, 2HO$  ausgedrückt wird.

Dieser Körper ist ein Bihydrochlorat, er entsteht durch directe Verbindung des Oeles mit Chlorwasserstoff, hat die Form kleiner durchsichtiger Blättchen, ist schmelzbar, flüchtig, unlöslich in Wasser und löslich in Alkohol und in Aether.

Das ätherische Oel giebt mit Alkohol und Salpetersäure gemischt einen krystallisirten Körper, wahrscheinlich das Hydrat; ich erhielt aber zu wenig um ihn genau untersuchen zu können.

Das reine Oel sowohl, als auch seine alkoholische, essigsaure, ätherische etc. Lösung fluorescirt, fast wie schwefelsaure Chininlösung. Das rohe Oel zeigt diese Erscheinung nicht, vielleicht weil dessen gelbfärbender Bestandtheil diess verhindert.

Endlich dreht das Oel die Polarisationssebene nach Rechts und zwar wie sich Berthelot im Biot'schen Apparat mit den verschiedensten Proben des Materials überzeugt hat um  $111,5^\circ$  auf die Uebergangsfarbe bezogen, ein Drehungsvermögen, das auf den rothen Strahl bezogen gleich  $85,5^\circ$  ist. Es besitzt also ein grösseres Drehungsvermögen

als das Terpentinöl, Citronen-, Orangen- und Bergamotöl, welche mit ihm gleiche Zusammensetzung haben.

Mit einem Worte, dieses natürliche Oel ist gut charakterisirt, sowohl durch die Beständigkeit seiner physikalischen Eigenschaften, Dichte, Kochpunkt, Rotationsvermögen, als durch diejenigen seiner chemischen Eigenschaften und ist das erste Beispiel eines natürlichen Oeles von solcher Homogenität.

---

## XX.

### Ueber das Platincyanäthyl.

Von

Karl v. Thann.

(Im Auszuge aus d. Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wiss. XXXI. Bd. No. 18).

Auf Veranlassung des Herrn Prof. Redtenbacher unternahm ich die Darstellung des Aethers der Platincyanblausäure, welcher den übrigen Platincyanverbindungen analog schöne optische Eigenschaften versprach.

Ich versuchte zuerst die Darstellung desselben, indem ich Jodäthyl auf Platincyansilber einwirken liess. Schon bei gewöhnlicher Temperatur trat nach mehrtägigem Stehen die gelbe Farbe des Jodsilbers hervor; zur Vollendung des Vorganges habe ich die Röhre im Wasserbade erhitzt, nach einigen Stunden verschwand die Flüssigkeit fast vollständig; ich behandelte dann die Substanz mit starkem Alkohol; das Filtrat hinterliess beim Verdunsten im luftleeren Raume nur eine sehr geringe Menge eines gelblichen dichroitischen (gelb und violett) Rückstandes, so dass nach dieser Methode der Aether nicht isolirt werden konnte. Wahrscheinlich ist in der gelben in Weingeist unlöslichen Substanz das gebildete Platincyanäthyl mit dem Jodsilber zu einer unlöslichen Verbindung vereinigt enthalten.

Dieser gelbe Rückstand wurde in Alkohol suspendirt und mit Schwefelwasserstoffgas zerlegt. Die von dem entstandenen Schwefelsilber abfiltrirte Flüssigkeit wurde im Wasserbade eingedampft, wobei ein ziegelrother amorpher Rückstand zurückblieb, der in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich und an der Luft zerfliesslich war, einen höchst unangenehmen Geschmack und Geruch (ähnlich dem Mercaptan) besass. Die wässrige Lösung gab mit salpetersaurem Silberoxyd einen rothbraunen dem Eisenoxydhydrat ähnlichen, mit salpetersaurem Quecksilberoxydul einen dunkelblauen käsigen Niederschlag, der an der Luft stellenweise eine hochrothe Farbe angenommen hat. Diese ziegelrothe Substanz ist wahrscheinlich eine Schwefelplatin-cyan-Verbindung des Aethyls. — Beim Glühen hinterliess sie 26,9 p. C. Platin.

Da auf diese Art die Darstellung des Aethers nicht gelang, suchte ich ihn durch Behandlung der alkoholischen Lösung der Platinblausäure mit Chlorwasserstoff zu erhalten. Zu diesem Behufe wurde vollkommen reines Platincyanbaryum \*) in Wasser gelöst, und mit salpetersaurem Silberoxyd \*\*) gefällt, der Niederschlag durch Decantiren mit heissem Wasser vollständig ausgewaschen und der in Wasser suspendirte Niederschlag mit Schwefelwasserstoffgas zerlegt, die abfiltrirte Flüssigkeit im Wasserbade zur Trockne verdampft, die rückständige Platincyanwasserstoffsäure in absolutem Alkohol gelöst (1 Th. in 10 Thln.) und dann vollkommen getrocknetes Chlorwasserstoffgas hineingeleitet, wobei sich die Flüssigkeit stark erwärmt; es ist daher nothwendig sie anfänglich abzukühlen; nach dem Erkalten schieden sich so viele kleine morgenrothe Krystalle ab, dass die ganze Flüssigkeit zu einem krystallinischen Brei erstarrte. Die Krystalle müssen schnell abfiltrirt und mit sehr wenig Alkohol einigemal

\*) Nach der Methode des Herrn Weselsky dargestellt. Dies. Journ. LXIX. 276.

\*\*) Es ist viel vortheilhafter die Fällung mit Silbersalz zu machen, denn das gallertartige Platincyan Kupfer lässt sich ausserordentlich schwer auswaschen.

abgespült, dann auf mehreren Lagen Filtrirpapier, über Schwefelsäure und Aetzkali getrocknet werden. Die Mutterlauge giebt beim nochmaligen Einleiten von Chlorwasserstoffgas neuerdings Krystalle, die aber bedeutend kleiner und von minder lebhafter Farbe sind.

Die Analyse der Krystalle gab folgende Resultate, aus welcher sich die Formel  $\text{PtCy}_2\text{C}_2\text{H}_5, \text{H}_2\text{O}^*)$  berechnet:

	I.	II.	III.	IV.	Aeq. im Mittel	— $\text{PtCy}_2\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$
Pt = 99	49,45	49,62	50,07	49,68	„	50,00
C = 48	22,75	22,72	24,33	„	„	24,24
N = 28	„	„	„	14,09**)	„	14,14
H = 7	3,67	3,64	3,79	„	„	3,54
O = 16	„	„	„	„	„	8,08
	198				199,35	100,00

Die ausserordentliche Unbeständigkeit der Substanz entschuldigt die Mängel der Analysen, denn beim Trocknen über Schwefelsäure oder über Schwefelsäure und Kali verliert die Substanz fortwährend an Gewicht, und es scheint, dass hierbei Aethyl in irgend einer Form (wahrscheinlich als Alkohol) entweicht, daher der Verlust an Kohlenstoff bei den Analysen I. und II., welche von einer Substanz herrühren, die gleich nach dem Abfiltriren von der chlorwasserstoffhaltigen Mutterlauge über Schwefelsäure und Kali \*\*\*) so lange getrocknet wurde, bis sie nicht mehr sehr bedeutend an Gewicht abnahm. Zu der Analyse III. wendete ich eine Substanz an, welche noch einmal in absolutem Alkohol gelöst und unter dem Exsiccator verdunstet wurde, wo sie sich in grösseren aber nicht so regelmässigen Krystallen abschied.

Herr Prof. Graulich hat die optisch-krystallographischen Eigenschaften der Substanz untersucht und darüber Folgendes mit:

„Die Substanz krystallisirt im rhombischen System, dem Anschein nach isomorph mit Kaliumplatincyanür. Es sind Combinationen eines rhombischen Prisma mit einer

\*) Ich gebrauche hier überall die Gerhardt'schen Aequivalente C=12, O=16.

\*\*) Im Mittel.

\*\*\*) Im luftleeren Raume, wo die Substanz, wie später gezeigt wird, sich noch leichter zerlegt.

Pinakoid und dem dazu gehörigen Doma. Meist herrscht das Pinakoid so vor, dass Platten entstehen, die dann an den beiden Enden rechtwinklig durch die Domenkanten begrenzt sind; zuweilen aber ist auch das rhombische Prisma allein ausgebildet, und man sieht dann je nach der verschiedenen Lage der Krystalle deutlich die beiden Domenflächen in der Projection.“

„Die Farbe ist im Ganzen betrachtet morgenroth. Unter dem Mikroskope zerlegen sich aber deutlich Körper- und Oberflächenfarbe.“

„Die Körperfärbung ist braun. Die Absorption ist sehr verschieden, je nach den Richtungen, in welchen im Körper die Vibrationen geschehen. Für die Vibrationen parallel der Längsrichtung des Prisma sind die Krystalle dunkelbraun; für die Vibrationen, die senkrecht zur Längsrichtung geschehen, hellbräunlichroth. Darum erscheinen auch die Krystalle in sehr verschiedenen Abstufungen des Braunen, wenn man am Polarisationsmikroskop das untere polarisierende Prisma entfernt und nur das Ocularprisma beibehält; je nachdem die Längsrichtungen der im Gesichtsfelde zerstreuten Nadeln mit dem Hauptschnitte des Nicols übereinstimmen oder rechtwinklig dagegen gestellt sind, erscheinen sie dunkler und heller.“

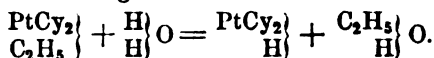
„Die Oberflächenfarben sind wie bei den übrigen Platinverbindungen, welche Flächenschiller zeigen, orientirt. Es ist ein helles Lasurblau, das von farblos bis dunkelstahlblau sich ändert, je nachdem die Incidenzen schiefer und schiefer werden. Die Strahlen, welche die Farben zeigen, besitzen immer eine zur Längsrichtung des Prisma parallel gerichtete Schwingungsebene, die Incidenzebene sei welche immer.“

„Fluorescenz ist bei gewöhnlichem Tageslichte weder an der unveränderten, noch auch an der zerlegten, gelblichen, schwefelgelben, braun und schwärzlichen Substanz wahrzunehmen.“

Die Substanz löst sich in Alkohol ausserordentlich leicht, die Lösung giebt beim Verdampfen über Schwefelsäure grössere aber unregelmässige Krystalle. Die alkoholische Lösung reagirt vollkommen neutral auf Lakmus-



papier. In Wasser löst sich die Substanz auch mit grosser Leichtigkeit, zerlegt sich aber dabei und reagirt daher sauer; sie scheint sich durch Wasser in Alkohol und Platinblausäure zu zerlegen:



Lässt man die wässrige Lösung an der Luft verdunsten, so bleiben äusserst zarte metallisch glänzende Krystallnadeln zurück, welche die Eigenschaften der Platinblausäure besitzen und die kohlen sauren Salze unter Aufbrausen zerlegen. In Aether löst sich die Substanz nur theilweise, indem ein schmieriger gelber Rückstand zurückbleibt, der sich mit dem Aether nicht mischt und wahrscheinlich aus  $\text{PtCy}_2\text{pt}^*$ ) Platincyanplatinum (gewöhnlich Platincyan genannt) besteht. Beim Verdunsten bekommt man auch denselben amorphen gelben Rückstand.

Besonders schnell zerlegt sich die Substanz an der Luft. Wenn man eine kleine Menge der Krystalle in einem Uhrglas einige Zeit an der Luft stehen lässt, färben sie sich schon nach einigen Secunden am Rande dunkel und in wenigen Minuten verwandeln sie sich in einen bräunlich grünen Körper; nach 24 Stunden nimmt diese eine goldbraune metallische Farbe an und besteht dann aus sehr feinen verfilzten Nadeln, die sauer reagiren und grösstentheils aus Platincyanwasserstoff bestehen.

Wird die Substanz im Wasserbade erhitzt, so nimmt sie nach einigen Minuten eine citrongelbe Farbe an, wird undurchsichtig und scheint hierbei dieselbe Veränderung zu erleiden wie beim langen Stehen über Schwefelsäure: nur geht die Zerlegung im Wasserbade rascher und vollständiger vor sich, sie verwandelt sich nämlich nach längerem Erhitzen bei  $100^\circ \text{C}$ . in wasserfreie Platincyanwasserstoffsäure.

0,635 Grm. der gelben Substanz, welche bei  $100^\circ \text{C}$ . so lange erhitzt wurden, bis das Gewicht constant blieb hinterliessen beim Verbrennen 0,4135 Grm. Platin, entsprechend 65,12 p. C. Pt.

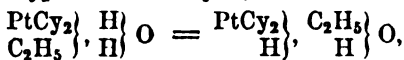
\*) Das pt (Platinum) von Gerhardt ist gleich  $\frac{1}{2}$  Pt (Platinosum).

	Gefunden.	Ber.: PtCy <sub>2</sub> H.
Pt	65,12	65,13
C <sub>2</sub>	—	15,79
N <sub>2</sub>	—	18,42
H	—	0,66
		100,00

Diese Platincyanwasserstoffsäure hat eine gesättigt citrongelbe Farbe, ist undurchsichtig und besitzt noch die Krystallform des Platincyanäthyls, ist daher eine wahre Pseudomorphose.

Erhitzt man die Substanz in einer Proberöhre über einer Weingeistlampe, so wird sie zuerst ebenfalls gelb, nach Verlauf von wenigen Secunden aber weiss, zugleich entwickelt sich ein starker Geruch nach Cyanäthyl und an den kälteren Stellen der Röhre verdichten sich ölige Tropfen von demselben; — wäscht man diese mit Alkohol in einem kleinen Becherglase und versetzt die Lösung mit alkoholischem Kali, so entwickelt sich, namentlich bei gelindem Erwärmen, eine reichliche Menge Ammoniak; im Rückstande kann die gebildete Propionsäure frei gemacht und an dem angenehm stechend sauren Geruch erkannt werden.

Aus diesen Beobachtungen geht es hervor, dass das wasserhaltige Platincyanäthyl bei einer 100° C. nicht übersteigenden aber anhaltenden Temperatur eine langsame Zerlegung erleidet\*), bei welcher ein Austausch zwischen Aethyl und Wasserstoff stattfindet, ohne dass das Radical desselben (PtCy<sub>2</sub> = Platinocyan) zerstört würde;



während bei höherer Temperatur eine andere Zerlegung vor sich geht, wobei auch das Radical gespalten wird, und ein Theil des Cyans mit Aethyl in selbstständige Verbindung eingeht,



In einem offenen Gefässe erhitzt, geht dieselbe Veränderung vor. Etwa bei 300° C. entzündet sich die Masse an einer Stelle und glimmt dann sofort ab, bis endlich eine Pseudomorphose der Krystalle aus Platin zurückbleibt.

Es ist mir nicht gelungen, die wasserfreie Verbindung PtCy<sub>2</sub>Ae zu isoliren, obgleich ich verschiedenartige Wege

zu ihrer Darstellung einschlug. — Im Wasserbade erhitzt wird die Verbindung, wie oben gezeigt wurde, in Platincyanwasserstoff umgewandelt; auf ähnliche Weise zerlegt sie sich im luftleeren Raume über concentrirter Schwefelsäure nach längerem Stehen, wie auch nach Monate langem Stehen im Exsiccator in nicht verdünntem Raume.

Von einer auf die letztere Art behandelten Substanz, welche etwa nach 3 Monaten kaum mehr eine wägbare Gewichtsabnahme zeigte, erhielt ich bei der Analyse Resultate, welche auf den ersten Blick zeigen, dass die gelbe Substanz ein Gemenge von Platincyanwasserstoff und unverändertem  $\text{PtCy}_2\text{C}_2\text{H}_6, \text{H}_2\text{O}$  ist.

	Gefunden.	Berechnet.	
		$\text{PtCy}_2\text{C}_2\text{H}_6, \text{H}_2\text{O}$ .	$\text{PtCy}_2\text{H}$ .
Pt =	61,75	50,00	65,13
C =	17,13	24,24	15,79
N =	—	14,14	18,42
H =	1,83	3,54	0,66
O =	—	8,08	—
		100,00	100,00

Die zur Analyse verwendete Substanz war citrongelb undurchsichtig und matt; sie stellte eine Pseudomorph des Platincyanäthyls dar.

Da die Substanz beim Lösen in Aether scheinbar eine Veränderung erleidet, versuchte ich die Darstellung der wasserfreien Verbindung durch Vermischen einer concentrirten alkoholischen Lösung der wasserhaltigen Substanz mit Aether zu bewirken\*); im Anfange trat keine Veränderung ein, nach und nach entstand eine Trübung, und zuletzt schied sich ein gelber vollkommen amorpher Niederschlag ab, der auch nach längerem Stehen nicht krystallinisch geworden ist; daher war auf diese Weise die Gewinnung des wasserfreien Aethers auch nicht zu hoffen.

Endlich habe ich eine concentrirte alkoholische Lösung des Aethers vorsichtig über Schwefelsäure gegossen, so dass die Flüssigkeiten sich nicht mischten; nach kurzer Zeit schied sich an der Berührungsfläche eine Schichte rothen Salzes ab, die aber bald von unten nach oben theil-

\*) Auf ähnliche Weise hat H. L. Buff das wasserfreie Ferricyanäthyl erhalten. Dies. Journ. LXIV, 52.

weise weiss geworden ist und wahrscheinlich dieselbe Veränderung erfahren hat, welche die Substanz in höherer Temperatur erleidet; so dass ich auch diesen Weg zur Darstellung der wasserfreien Verbindung aufgeben musste, obgleich ich an der Möglichkeit der Isolirung derselben gar nicht zweifle.

Merkwürdig ist die Reaction des Ammoniaks auf die wasserhaltige Verbindung. Wenn man den Krystallen einen mit wässrigem Ammoniak befeuchteten Glasstab nähert, zerfliessen sie; betrachtet man dann die entstandenen Tröpfchen unter dem Mikroskope, so bemerkt man nach kurzer Zeit, dass in einem jeden Tropfen stossweise ein kleiner gelber Krystall anschießt, der sich nach und nach vergrössert. Diese Krystalle zeigen alle prachtvollen Eigenschaften des Platincyanammoniums.

Vermischt man aber eine sehr concentrirte alkoholische Lösung der Substanz mit dem 4—5fachen Volumen Aether, und setzt dann so viel wässriges Ammoniak zu, dass der Geruch desselben deutlich wahrnehmbar ist, so entstehen nach mehrtägigem Stehen in der unteren wässrigen Schicht prachtvolle farblose Krystalle, die sich mehrere Wochen lang fortwährend aber langsam vermehren; sie zeigen bei einer gewissen schiefen Beleuchtung einen schönen violettblauen Flächenschiller, so lange sie sich in ihrer Mutterlauge befinden; in getrocknetem Zustande haben sie eine rein weisse Farbe und ändern sich an der Luft nicht.

Die Krystalle wurden abfiltrirt, mit etwas Aether abgewaschen, über Schwefelsäure getrocknet und der Analyse unterworfen, welche zu der empirischen Formel  $\text{PtCyNH}_2$  führte.

	Versuch.	Theorie.
Pt = 99	68,91	69,72
C = 12	—	8,45
N <sub>2</sub> = 28	19,09	19,71
H <sub>2</sub> = 3	—	2,12
142	—	100,00

Die gefundenen Zahlen sind etwas zu niedrig, weil den Krystallen eine kleine Menge eines braunen flockigen Niederschlages (wahrscheinlich das Zerlegungsproduct des

zugleich in der Flüssigkeit entstehenden Cyanammoniums) beigemischt war, der sich nicht entfernen liess.

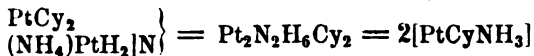
Die Eigenschaften und die Zusammensetzung dieser Substanz stimmen mit denen des von Buckton\*) dargestellten Diplatosammoniumplatincyanids \*\*) vollkommen überein, so dass die Identität beider nicht bezweifelt werden kann.

Die Substanz stellt sehr schön ausgebildete wasserhelle 1—2 Millimeter lange Prismen (Nadeln) dar, die sich meistens in der Weise gruppieren, dass je drei senkrecht auf einander in der Mitte verwachsen, wodurch sie das zierliche Aussehen eines regelmässigen Sternchens annehmen. — Sie sind im kalten Wasser äusserst schwer löslich, in kochendem etwas leichter, aus der warmen Lösung scheiden sie sich beim Erkalten wieder aus, aber bei weitem nicht so schön krystallisirt; es scheint, dass sie sich hierbei theilweise zerlegen, denn sie nehmen beim Umkrystallisiren eine gelbliche Farbe an; werden sie längere Zeit mit Wasser gekocht, so zerlegen sie sich gänzlich, indem sich Ammoniak entwickelt, und zuletzt bleibt ein gelblich-weisser amorpher in Wasser unlöslicher Körper zurück. — Kalilauge und Ammoniak lösen die Substanz beim Erwärmen ebenfalls auf. In einer Proberöhre erhitzt, entwickelt sie reichlich Ammoniak. Die warme wässrige Lösung giebt mit salpetersaurem Silberoxyd einen weissen, dem Cyansilber ähnlichen Niederschlag, der in Ammoniak löslich ist und aus Platincyansilber besteht. An der Luft erhitzt, zündet sich die Substanz an und glimmt wie ein Zunder von selbst fort, während eine Pseudomorphose der Krystalle aus Platin zurückbleibt. — Durch Kali, Eisenoxydul und Salzsäure lässt sich darin das Cyan nicht nachweisen und daher kann die rationelle Formel der Verbindung nicht  $\left. \begin{matrix} P \\ H_2 \end{matrix} \right\} N, Cy$ , als die eines einfachen Cyanürs geschrieben werden, sondern muss viel-

\*) Dies. Journ. LIII, 174.

\*\*) Gewöhnlich wird dieses als das Cyanür der zweiten Reiset'schen Basis  $\left. \begin{matrix} Pt \\ H_2 \end{matrix} \right\} N, Cy$  betrachtet, welches damit nur isomer ist.

mehr, wie Buckton a. a. O. bewiesen hat, als ein sogenanntes Platincyandoppelsalz aus Platincyanür und aus dem Cyanür des Diplatosammoniums betrachtet werden; nimmt man in den Platincyanverbindungen das zusammengesetzte Radical Platincyan =  $(PtCy_2)$  an, so gestaltet sich die rationelle Formel der Verbindung zu:



d. i. Platincyanwasserstoff, in welchem der metallische Wasserstoff durch Diplatosammonium =  $N \left\{ \begin{array}{l} [NH_4] \\ Pt \\ H_2 \end{array} \right.$  ersetzt ist.

Die Mutterlauge der Krystalle wurde nach dem Filtriren im Wasserbade destillirt und der Rückstand bei  $100^\circ C.$  eingetrocknet, dann mit absolutem Alkohol behandelt und filtrirt (es ist ziemlich viel unlöslicher Rückstand geblieben), die Lösung über Schwefelsäure im luftleeren Raume abgedampft, wobei eine rothbraune krystallinische Masse zurückblieb, welche alle Eigenschaften des Platincyanammoniums\*) zeigte. — Die zuerst, namentlich am Rande der Schale gebildeten Krystalle stellten sich als wasserhaltiges Platincyanammonium heraus:

0,666 Grm. gaben 0,350 Grm. Platin, entsprechend 52,55 p. C.

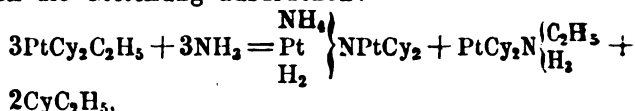
	Berechnet
Gefunden.	$PtCy_2NH_3, H_2O.$
Pt = 52,55	52,94

Leider hatte ich nicht so viel von der Substanz, dass ich eine Elementaranalyse hätte anstellen können, wodurch es einzig möglich gewesen wäre, die Zusammensetzung der Verbindung festzustellen, da das Platincyanäthylammonium noch nicht dargestellt worden ist.

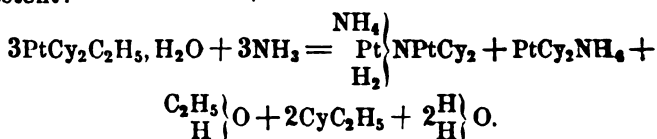
Die Substanz löst sich in Wasser und Alkohol sehr leicht, die Lösung hinterlässt beim Verdunsten an der Luft lange gelbe Nadeln, welche im reflectirten Lichte einen prachtvollen violblauen Flächenschiller und einen sehr starken Glanz zeigen. Hiernach lässt sich der Vor-

\*) Siehe Schafarik, dies. Journ. LXVI, 385.

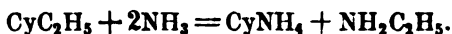
gang der Entstehung des Platincyandiplotosammoniums durch die Gleichung ausdrücken:



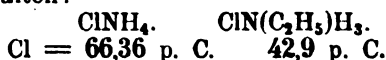
oder für den Fall, wenn kein Platincyanäthylammonium entsteht:



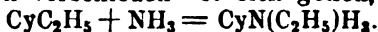
Wahrscheinlich gehen beide Prozesse neben einander vor sich. Das abgeschiedene Cyanäthyl erleidet aber durch das im Ueberschuss vorhandene Ammoniak eine weitere Zerlegung, welche noch nicht näher untersucht wurde. Möglicher Weise könnten bei dieser Reaction Cyanammonium und Aethylamin entstehen:



In dieser Voraussetzung habe ich das ammoniakalische Destillat von der Mutterlauge der Diplotosammoniumplatin-cyanid-Krystalle mit Chlorwasserstoff übersättigt, im Wasserbade zur Trockne verdampft und den Rückstand mit einem Gemische von absolutem Alkohol und Aether behandelt, — nur ein geringer Theil der Substanz löste sich darin auf, da ein sehr grosser Ueberschuss an Salmiak im Rückstand enthalten war. Die ätherisch-alkoholische Lösung hinterliess einen hygroskopischen Rückstand, der 61,84 p. C. Chlor enthielt und daher als ein Gemenge von Chlorammonium mit Chloräthylammonium betrachtet werden kann; denn es enthalten:



Allein es könnte auch die Zerlegung von der oben angenommenen verschieden vor sich gehen, z. B.



Diese Verbindung wäre das noch unbekannte Cyanäthylammonium, welches analog dem Cyanammonium wahrscheinlich sehr unbeständig ist, und als Zersetzungsproduct Aethylamin geben könnte.

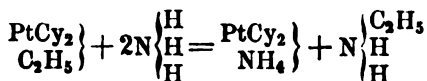
Wenn Cyanäthyl längere Zeit aufbewahrt wird, zerlegt es sich, wie bekannt, und es lässt sich dann Cyan darin mit Kali, Eisenoxydul und Salzsäure nachweisen, indem wahrscheinlich sich Cyanammonium bildet, auf ähnliche Weise scheint Ammoniak auf Cyanäthyl in kürzerer Zeit einzuwirken.

Ich habe mir vorgesetzt, diese interessante Reaction weiter zu verfolgen, und hoffe, später etwas Genaueres darüber mittheilen zu können.

Ganz verschieden erfolgt die Einwirkung des getrockneten Ammoniakgases auf das trockene Platincyanäthyl. Leitet man über in eine Röhre eingefülltes Platincyanäthyl vollkommen getrocknetes Ammoniakgas im Ueberschuss, so verwandelt sich die morgenrothe Farbe der Krystalle durch das Blaue ins Milchweisse, während zugleich Wasser abgeschieden wird, welches aber durch die bedeutende Temperaturerhöhung gleich mit dem Ammoniakstrome verdampft; die zurückgebliebene weisse Masse wurde über Schwefelsäure im luftleeren Raume getrocknet: 0,7958 Grm. Substanz gaben beim Verbrennen 0,463 Grm. Platin, entsprechend 58,18 p. C. Pt.

Der weisse Rückstand ist daher wasserfreies Platincyanammonium, das nur noch eine Spur Wasser enthält, das sich über Schwefelsäure nicht entfernen liess, denn  $\text{PtNy}_2\text{NH}_4$  fordert 58,58 p. C. Pt., gefunden 58,18 p. C. Pt.

Da bei der Zerlegung des Aethers mit Ammoniakgas Platincyanammonium zurückbleibt, musste Aethylamin entweichen:



Um sich zu überzeugen, dass bei diesem Versuch Aethylamin entsteht, habe ich bei der Wiederholung desselben die entweichenden Gase in Salzsäure geleitet, die mit Ammoniak übersättigte Flüssigkeit im Wasserbade zur Trockne gebracht, den Rückstand mit einem Gemische von Alkohol und Aether wie oben ausgezogen, die Lösung abgedampft und im Rückstand das Chlor bestimmt.



0,112 Grm. des Salzes gaben 0,278 Grm. Chlorsilber, entsprechend 61,40 p. C. Cl.

$\text{ClN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  erfordert 42,9 p. C. Cl.

$\text{ClNH}_2$  erfordert 66,36 p. C. Cl.

Die Substanz war daher ein Gemenge von Chlorammonium mit Aethylsalmiak. — Die Trennung des Aethylsalmiaks von sehr grossen Mengen gewöhnlichen Salmiaks mittelst des Gemisches von absolutem Alkohol und Aether gelingt, wie man sieht, nur sehr unvollständig, obgleich ich in den angeführten Fällen immer frisch bereitete vollkommen wasserfreie Lösungsmittel angewendet hatte.

## XXI.

### Verhalten des Phosphorchlorids zu Amiden und Verbindungen der sogenannten Nitrile mit Chloriden.

Die Einwirkung des Phosphorsuperchlorids auf Amide liefert übereinstimmend nach Cahours und Gerhardt als Endproducte der Destillation: das Nitril der betreffenden Säure, Salzsäure und Phosphoroxychlorid, jedoch zerfällt nach Gerhardt die Einwirkung in verschiedene Phasen. Nach Letzterem entsteht z. B. aus Benzamid zuerst  $\text{C}_{14}\text{H}_7\text{NCl}_2$ , dann  $\text{C}_{14}\text{H}_6\text{NCl}$  und schliesslich  $\text{C}_{14}\text{H}_5\text{N}$ . Die Resultate, welche W. Henke (Ann. d. Chem. u. Pharm. CVI, 272) bei ähnlichen Versuchen erhielt, weichen in so fern ab, als sich stets eine Verbindung von Phosphorchlorür mit dem betreffenden Nitril bildete.

*Acetamid*, aus Essigäther und Ammoniak gewonnen und bei  $223^\circ$  siedend, wirkt so heftig auf Phosphorsuperchlorid, dass es vor dem Vermischen zweckmässig mit Sand angerieben wird. Beim Destilliren des Gemisches bleibt viel schwarzer Rückstand und das rothe stechend riechende Destillat liefert nach mehrfachen Rectificationen

ein Product von 72° Siedpunkt und der Zusammensetzung  
 $C_4H_2N + PCl_3 = C_2H_2Cy + PCl_3$ .

		Berechnet.
C	13,3	13,2
H	1,7	1,7
N	7,4	7,7
P	17,5	17,6
Cl	60,1	59,9

Das *Cyanmethyl-Phosphorchlorür* ist eine farblose dünne Flüssigkeit von stehendem Geruch, reizt Augen und Athmungswerke heftig, entzündet sich an einer Flamme und zieht aus der Luft Feuchtigkeit an, womit sie sich zersetzt. In Wasser sinkt sie unter und zersetzt sich bald sehr heftig in Cyanmethyl, Salzsäure und phosphorige Säure.

Die Dampfdichtebestimmungen, welche bei 95° 3,56, bei 87° 3,54 und bei 148° 2,4 spec. Gew. ergaben, machen es wahrscheinlich, dass die Verbindung bei höherer Temperatur sich spaltet; denn diese Zahlen nähern sich der berechneten Dampfdichte 3,1 für 8 Volumina. Besäße die Verbindung, wie meistens der Fall, 4 Volumina Dampf, so müsste das spec. Gew. = 6,3 sein.

*Butyramid* gab mit Phosphorsuperchlorid als Hauptproduct eine bei 100° siedende Flüssigkeit, welche aus  $C_4H_7N + PCl_3 = C_6H_7Cy + PCl_3$  bestand. Das *Cyanpropyl-Phosphorchlorür* ist eine farblose Flüssigkeit von stechendem Geruch, welche sich mit Wasser in Salzsäure, phosphorige Säure und Cyanpropyl zerlegt. Letzteres wurde als farblose nach bitterm Mandeln riechende Flüssigkeit abdestillirt.

*Benzamid* zersetzt sich ruhig mit dem Fünffach-Chlorphosphor und nach einigen Rectificationen erhält man nur Phosphoroxychlorid und das bei 190° siedende Cyanphenyl, wie Gerhardt richtig angiebt. Aber es scheint auch, dem Geruch nach zu urtheilen, unter 100° schon Benzonitril vorhanden zu sein, und der Verf. lässt es dahin gestellt, ob das Nitril erst aus der Verbindung  $C_{14}H_6NCl$  entsteht.

Die bisher erwähnten Verbindungen veranlassten den Verf. zu Versuchen über die Darstellung von Verbindun-

gen anderer Chloride mit denselben und analogen Cyanverbindungen, deren Resultat folgendes war (Ann. d. Chem. u. Pharm. CVI, 280):

*Cyanmethyl und Titanchlorid* vereinigen sich ohne bedeutende Wärmeentwicklung und bilden farblose sublimierbare Krystalle  $C_2H_3Cy + TiCl_2$ .

*Cyanmethyl-Zinnchlorid* bildet eine weisse krystallinische Masse  $C_2H_3Cy + SnCl_2$ , die sich sublimiren lässt. Gefunden 33,25—34,28 Sn, berechnet 34,11.

*Cyanmethyl und Antimonsuperchlorid* vereinigen sich unter starker Wärmeentwicklung, so dass man abkühlen muss. Die Krystalle  $C_2H_3Cy + SbCl_5$  sind unzersetzt sublimierbar. Gefunden 37,09 und 38,8 Sb, berechnet 37,17.

*Cyanmethyl-Goldchlorid*,  $C_2H_3Cy + AuCl_3$ , bildet ein braungelbes Pulver, welches durch Auspressen von überschüssigem Cyanmethyl befreit wird. Gefunden 58,2 Au berechnet 57,10.

*Cyanäthyl-Titanchlorid*,  $C_4H_5Cy + TiCl_2$ , scheidet sich beim Schütteln in farblosen Krusten aus, die unzersetzt destilliren lassen. Berechnet 15,55 Ti, gefunden 16,3 und 16,77.

*Cyanäthyl-Antimonsuperchlorid*,  $C_4H_5Cy + SbCl_5$ , ist nur in stark abgekühlten Gefässen darstellbar. Bei Abdestilliren des überschüssigen Cyanäthyls scheidet sich die Verbindung als gelbe Masse aus, die sich nicht unzersetzt sublimiren lässt. Gefunden 34,59—35,36 Sb, berechnet 35,68.

*Cyanäthyl-Zinnchlorid*. Die Krystalle  $C_4H_5Cy + SnCl_2$  verlieren über Schwefelsäure Cyanäthyl. Gefunden 31,35 Sn und 38,37 Cl, berechnet 31,52 Sn, 38,58 Cl.

*Cyanäthyl-Platinchlorid*,  $C_4H_5Cy + PtCl_2$ , und *Cyanäthyl-Goldchlorid*,  $C_4H_5Cy + AuCl_3$ , sind dem Cyanmethyl-Goldchlorid sehr ähnlich.

*Cyanamyl-Titanchlorid*,  $C_{10}H_{11}Cy + TiCl_2$ , und *Cyanamyl-Zinnchlorid*,  $C_{10}H_{11}Cy + SnCl_2$ , bilden sich unter heftiger Wärmeentwicklung, welche häufig Zersetzung herbeiführt. Die Krystalle sind dunkel gefärbt und nicht sublimierbar. Gefunden 22,36 und 26,05 Sn, berechnet 25,66. Unter ab-

lichen Erscheinungen verbindet sich Cyanamyl mit Antimonsuperchlorid.

*Cyanphenyl-Titanchlorid*,  $C_{12}H_5Cy + TiCl_2$ , bildet helle sublimirbare Krystalle.

*Cyanphenyl-Zinnchlorid*,  $C_{12}H_5Cy + SnCl_2$ , ist gelblich-weiss.

*Cyanphenyl-Goldchlorid*,  $C_{12}H_5Cy + AuCl_2$ , dunkelbraune nicht sublimirbare Masse.

*Cyanphenyl-Platinchlorid*,  $C_{12}H_5Cy + PtCl_2$ , der vorigen Verbindung ähnlich.

Wasserfreie Blausäure verbindet sich nicht mit Phosphorchlorür, und die oben angeführte Verbindung des Cyanmethyls mit Phosphorchlorür konnte nicht auf directem Wege gewonnen werden.

*Cyanäthyl-Chlorkohlenoxyd*,  $C_4H_5Cy + C_2O_2Cl_2$ , ist eine farblose Flüssigkeit, die bei Sättigen des mit Eis gekühlten Cyanäthyls durch Chlorkohlenoxyd entsteht. Letzteres wurde durch Einleiten von Kohlenoxyd in Antimonsuperchlorid gebildet. Gefunden 45,78 p. C. Chlor, berechnet 46,1 für obige Formel.

*Cyanäthyl*, durch langes Einleiten von *Chlorcyan* gesättigt, gab eine bei 60—68° kochende farblose Flüssigkeit, welche Augen und Athmungsorgane stark reizt und in Berührung mit Wasser sich zersetzt. Die Formel  $C_4H_5Cy + CyCl$  fordert 30,47 Chlor, der Versuch gab 29,86.

Alle diese Verbindungen werden von Weingeist augenblicklich zerlegt und lassen sich auch nicht aus Aether umkrystallisiren, daher ihre Reinigung schwierig.

Schliesslich theilt der Verf. die Beobachtung mit, dass bei der Behandlung einer Cyanquecksilberlösung mit Chlor in tiefer Temperatur (—7°) neben gasförmigem auch flüssiges Chlorcyan,  $Cy_2Cl_2$ , entsteht, und dass diese bei +15° siedende Verbindung, in wasserfreiem Aether gelöst und mit Ammoniakgas behandelt, nach Verdunsten des ätherischen Filtrats nicht ein Amid  $N_2H_4Cy_2$ , sondern  $NH_2Cy$  hinterliess, welches bei 40° schmolz, bei 150° wieder fest wurde und in ätherischer Lösung erwärmt auf Zusatz von Salpetersäure salpetersauren Harnstoff lieferte.

## XXII.

## Ueber Valeral, Valeraldehyd und Valeron.

Es ist bekanntlich noch zweifelhaft, ob die durch Oxydation der Alkohole erhaltenen Aldehyde mit den durch Destillation der Kalksalze gewisser Säuren gewonnenen jenen Aldehyden isomeren Körpern identisch seien oder nicht. C. Ebersbach hat in Bezug darauf Versuche mit dem Aldehyd des Fuselöls und dem Valeral angestellt (Ann. d. Chem. u. Pharm. CVI, 262).

Zur Gewinnung des Valerals wurde valeriansaurer Kalk mit  $\frac{1}{2}$  Kalkhydrat in kleinen Antheilen destillirt, das angenehm ätherisch riechende Product mit Alkali und Wasser gewaschen, über Chlorcalcium entwässert und fractionirt destillirt.

Der unter  $120^{\circ}$  übergehende Antheil liefert unter Schütteln mit saurem schwefligsauren Natron eine krystallisirte Verbindung, welche die grösste Aehnlichkeit mit der von Parkinson dargestellten (s. dies. Journ. LXII, 28) hat und auch dieselbe Zusammensetzung  $C_{10}H_9NaS_2O_4 + 3H$  besitzt. Durch Destillation mit Sodalösung erhielt man aus derselben das Valeral, welches über Chlorcalcium entwässert und nochmals destillirt aus  $C_{10}H_{10}O_2$  bestand.

		Berechnet.
C	69,7	69,7
H	11,7	11,6

Die Ammoniakverbindung konnte der Verf. nach Parkinson's Methode nicht erhalten, aber wohl, wenn das Valeral mit 100 Th. Wasser und dann mit etwas Ammoniak vermischt wurde. Ebenso verhielt sich auch das Valeraldehyd, aus welchem der Verf. keine Verbindung auf dem von Parkinson angegebenen Wege zu gewinnen vermochte.

Es ist nach dem Bisherigen also keine Differenz in den Eigenschaften des Valerals und Valeraldehyds zu bemerken. Dagegen differirten sie im Siedepunkt. Während das Valeraldehyd constant bei  $97^{\circ}$  kocht, schwankt der Siedepunkt des Valerals zwischen  $100$  und  $110^{\circ}$ . Der Verf.

glaubt, dass diese Abweichung in einer geringen Beimengung (von Valeron?) liege, welche auf das Resultat der Analyse ohne Einfluss ist, aber im Siedepunkt sich ausspricht.

Die Verbindung des *Valeraldehyds* mit *saurem schwefligsauren Ammoniak*  $C_{10}H_9(NH_4)S_2O_6$  ist zu leicht löslich, um sie durch Vermischen der concentrirten Ammoniaksalzlösung mit dem Aldehyd zu erhalten, aber wenn das Gemisch destillirt wird, so erstarrt das freiwillig verdunstende Destillat nach längerer Zeit zu glänzenden Blättchen von obiger Zusammensetzung.

Wenn Valeraldehyd mit mehr als seinem Aequivalent Phosphorsuperchlorid erhitzt und das Product mit Wasser versetzt wird, so scheidet sich ein Oel aus, welches gewaschen, entwässert und destillirt, grösstentheils bei  $130^\circ$  siedet und aus  $C_{10}H_{10}Cl_2$  besteht.

		Berechnet.
C	42,7	42,3
H	7,3	7,0
Cl	50,6	50,7

Es ist wasserhell, leicht beweglich, von 1,05 spec. Gew. bei  $24^\circ$ , unlöslich in Wasser, leicht löslich in Weingeist und Aether, von schwach ätherischem Geruch und mit helleuchtender russender Flamme brennbar.

Die Differenz in den Siedepunkten zwischen den isomeren Chlorüren, die einerseits aus den Kohlenwasserstoffen  $C_{2n}H_{2n}$  dargestellt werden, erstreckt sich nicht nur auf zwei isomere Glieder, sondern sie ist auch für jeden Unterschied von  $C_2H_2$  ungleich in den beiden Reihen. Denn während die Chlorüre des Elayls, Propyls, Butyls für jede  $C_2H_2$  mehr im Siedepunkt um  $19^\circ$  zunehmen, findet dieses bei den Chlorüren, aus den Aldehyden dargestellt, um  $26^\circ$  statt, wenigstens berechnet sich diess aus den bis jetzt bekannten Endgliedern der Aldehydchlorüre dem Acetaldehydchlorür (Siedepunkt  $60^\circ$ ) und dem Oenantholchlorür (Siedepunkt  $191^\circ$ ).

$$[C_{14}H_{14}Cl_2 - C_4H_4Cl_2 = 5 \cdot C_2H_2 \frac{191-60}{5} = 26].$$

Darnach sollte das Valeraldehydchlorür einen Siedepunkt von  $138^{\circ}$  ( $60 + 3 \times 26$ ) besitzen.

In der Voraussetzung, dass Acetone Aldehyde seien in denen Wasserstoff durch ein Alkoholradical ersetzt ist versuchte der Verf. aus der Natriumverbindung des Valeraldehyds und Jodäthyl das Keton  $C_{14}H_{14}O_2$  darzustellen. Die gallertartige gelbe Masse, welche durch Einwirkung des Natriums auf Valeraldehyd entsteht, zersetzte sich mit Jodäthyl bei  $120^{\circ}$  und lieferte ein Destillat, welches bei  $200^{\circ}$  kocht, schwerer als Wasser und unlöslich darin war, leicht in Alkohol und Aether löslich, von angenehmen Geruch und der Zusammensetzung  $C_{18}H_{18}O_2$ . Die Zersetzung war also nicht nach der Voraussetzung  $C_{10}H_8NaO_2 + C_4H_5J = NaJ$  und  $C_{14}H_{14}O_2$  vor sich gegangen, sondern vielleicht so:  $C_{10}H_8Na_2O_2 + 2.C_4H_5J = 2NaJ$  und  $C_{18}H_{18}O_2$ .

Die Wahrscheinlichkeit des von Löwe angegebenen niedrigen Siedepunkts des Valerons veranlasste den Verf. dasselbe unter den Destillationsproducten des valeriansauren Kalks von  $150$ — $200^{\circ}$  Siedepunkt zu suchen. Er erhielt eine zwischen  $164$  und  $166^{\circ}$  constant siedende Flüssigkeit, aber stets nur in geringer Menge, höchstens  $\frac{1}{10}$  vom Gewicht des Valerals. Dieselbe war leicht beweglich angenehmen Geruchs und brennenden Geschmacks, leichter als Wasser und unlöslich darin, leicht in Weingeist und Aether löslich und hatte die Zusammensetzung  $C_{18}H_{18}O_2$ . Sie lässt sich leicht durch Destillation reinigen wenn zuvor durch schwefligsaures Natron das Valeral weggenommen ist.

Diese Substanz stellt also das Valeron dar, aber sie zeigt in dem berechneten Siedepunkt eine eben so grosse Abweichung von dem beobachteten, wie es bei dem Capron und Caprylon der Fall ist. Das Valeron sollte einen um  $6,22^{\circ}$  höhern Siedepunkt als das Aceton ( $56^{\circ}$ ) haben, also  $= 188^{\circ}$ . Indessen bleibt der Siedepunkt zwischen  $164$  und  $166^{\circ}$  selbst nach wiederholten Destillationen.

## XXIII.

### Vermischte Mittheilungen.

Von

O. L. Erdmann.

#### 1) Ueber den scharfen Stoff von *Ranunculus sceleratus*.

Herr Prof. Clarus hat im weitern Verfolge seiner Untersuchungen über die physiologischen und therapeutischen Wirkungen der Pulsatilla (Reil Journ. f. Pharmakodynamik I, 4 und Zeitschrift der Gesellsch. der Aerzte in Wien. 1858. No. 18) auch Versuche über die Wirkung anderer Ranunculaceen, besonders des so überaus scharfen *Ranunculus sceleratus* angestellt. Da der scharfe Stoff dieser Pflanze noch ganz unbekannt ist, so entsprach ich gern der Aufforderung meines Herrn Collegen, einige Versuche darüber anzustellen, zu welchen er mir das Material lieferte.

Wird der frisch ausgepresste scharfe Saft der Pflanze mit der durch Anfeuchten des Rückstandes und erneutes Pressen erhaltenen wässrigen Flüssigkeit der Destillation unterworfen, so erhält man ein scharfschmeckendes, widrig riechendes, völlig klares Destillat. Wird dieses Destillat längere Zeit stehen gelassen, so wird es allmählich, sowohl in offenen als in ganz gefüllten und verkorkten Gefässen, milchig, trübe und setzt einen weissen amorphen Körper ab, der durchaus nicht scharf ist und sich ganz wie die von Schwarz beschriebene *Anemonsäure* verhält, welche sich aus dem wässrigen Destillat der Pulsatilla bei längerem Stehen zugleich mit Anemonin ausscheidet. In Betreff der Ausscheidung der Substanz aus dem Destillate von Pulsatilla erhielt Herr Prof. Clarus von Dr. Trommsdorff, welcher grössere Mengen von Anemonin und Anemonsäure dargestellt hat, die Mittheilung „dass sich Anemonsäure neben Anemonin aus concentrirter *Aqua Pulsatillae* abscheidet und auch in vollen und gut verstopften Gefässen sich bildet. Zuerst scheidet sich aus dem klaren oder nur wenig trüben Destillat Anemonsäure, dann Anemonin ab;



aus dem einfachen (nicht concentrirten) Wasser scheidet sich nur Anemonsäure ab. Eine Entstehung der Anemonsäure aus Anemonin unter Aufnahme des Luftsauerstoffs erscheint nach Obigem als nicht wahrscheinlich etc."

Dass die sich ausscheidende Anemonsäure nicht fertig gebildet in der Pflanze enthalten sein kann, ergibt sich bestimmt daraus, dass die Anemonsäure mit Wasser nicht überdestillirt. Dasselbe gilt von dem Anemonin, auch dieses destillirt mit Wasser nicht über; ich habe eine heiss gesättigte Lösung von Trommsdorff dargestellten Anemonins anhaltend in einer Retorte erhitzt, es destillirte nur Wasser über; aus dem Rückstande krystallisirte das Anemonin aus.

Um den scharfen Stoff aus dem wässrigen Destillat von *Ranunculus sceleratus* abzuschneiden, schüttelte ich dasselbe mit Aether. Dieser färbte sich blassgelblich. Die Aetherschicht wurde abgenommen und an der Luft rasch verdunsten gelassen. Hierbei hinterliess sie ein goldgelbes Oel, schwerer als Wasser, von scharfem, die Augen heftig reizendem Geruche, das auf die Haut gebracht Blasen zieht. Die Empfindung, welche es auf der Haut erzeugt, ist ganz wie die, welche man nach leichter Verbrennung hat, und die Blasen gleichen den Brandblasen, sie heilen nur langsam. Dieses Oel ist völlig indifferent gegen Lakmus. Mit kohlen saurem Natron und Salpeter verbrannt zeigte es sich schwefelfrei.

Beim Aufbewahren erstarrt das Oel zu einer weissen hornartigen überaus festen Masse, während der Geruch verschwindet. Die darüber stehende wässrige Flüssigkeit welche neben dem Oele beim Verdunsten des Aethers zurückgeblieben war, setzte reichliche Mengen von Anemonsäure in weissen Flocken ab. Als ich versuchte, das Oel mittelst Chlorcalcium zu trocknen, gelang diess nicht: es erstarrte in Berührung mit dem Chlorcalcium eben so wie bei Gegenwart von Wasser. In einem Falle zeigte sich, dass in dem klaren Oele zuerst weisse undurchsichtige Krystalle entstanden, bis zuletzt die ganze Masse fest wurde. Die hornartige, sehr schwer zu pulvernde, nur noch schwach riechende Masse wurde theils mit Alkohol, theils

mit Chloroform, welches nach den Erfahrungen des Herrn Prof. Clarus ein sehr gutes Lösungsmittel des Anemonin ist, ausgekocht. Beide Lösungsmittel zogen *Anemonin* aus der Masse aus und hinterliessen *Anemonsäure* mit allen von Schwarz angegebenen Eigenschaften. Sie wird mit Kali gelb unter theilweiser Lösung und Aufschwellen des Rückstandes. Eben so mit Baryt, kohlen-saurem Kali, kohlen-saurem Natron. Der gelöste Theil wird durch Säuren mit gelblicher Farbe ausgefällt. Beim Verbrennen bildet die Substanz eine russende Flamme, und die anfangs zurückbleibende Kohle verglimmt langsam. Ich habe sowohl das Anemonin als die Anemonsäure aus *Ranunculus sceleratus* mit den von Trommsdorff aus Pulsatilla dargestellten Präparaten ihren Reactionen nach verglichen und sie vollkommen übereinstimmend gefunden. Das von Ranunculus abdestillirte Wasser, welchem durch Aether das scharfe Oel entzogen worden ist, trübt sich beim längern Stehen kaum und giebt beim Abdampfen kein Anemonin.

Hiernach ist die Ursache der Schärfe des Ranunculus ein flüchtiges Oel, welches sich leicht in Anemonin und Anemonsäure umwandelt, die beide geschmacklos sind. Ob dabei Wasserelemente gebunden werden oder vielleicht die Luft mitwirkt; vermochte ich nicht zu entscheiden. Die Ursache, dass der Ranunculus beim Trocknen seine Schärfe vollkommen verliert, liegt also nicht in der Verflüchtigung des Oeles, der sogenannten flüchtigen Schärfe der älteren Chemiker, sondern in der Umbildung desselben in die wirkungslose Anemonsäure und das zwar *giftige*, narkotisch wirkende, aber nur sehr wenig *scharfe* Anemonin\*).

## 2) Bildung von Kupferoxydul.

Die Levol'sche Kupferprobe, welche sich darauf gründet, dass die mit überschüssigem Ammoniak versetzten Lösungen der Kupferoxydsalze, wenn sie bei Ab-

\*) Clarus bemerkt in der oben citirten Abh. (Beil's Journ.), dass das Anemonin geruch- und geschmacklos sei und nur bei längerem Verweilen auf der Zunge ein nicht eben starkes Gefühl von Brennen hinterlasse. Jedenfalls verhält es sich ganz eben so mit der Entstehung des Anemonins und der Anemonsäure aus Pulsatilla.

schluss der Luft mit metallischem Kupfer digerirt werden, unter Bildung von Oxydullösung genau so viel Kupfer auflösen müssen, als die Lösung enthält, so dass die Gewichtsabnahme des Kupfers den Gehalt der Lösung an Kupfer angiebt, ist in der Ausführung mit grossen Schwierigkeiten verknüpft und giebt selten gute Resultate. Es ist sehr schwer, die Luft so vollkommen abzuschliessen, dass nicht ein zu hoher Kupfergehalt gefunden würde. Stellt man eine ammoniakalische Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd mit metallischem Kupfer in einem nicht vollkommen schliessenden Gefässe zusammen, macht man z. B. den Versuch in einer Flasche, deren Glasstöpel nicht mit besonderer Sorgfalt eingeschliffen und gefettet ist, so bleibt die Flüssigkeit mehr oder weniger blau und es bildet sich in derselben, wie mein Assistent, Herr Dr. König, gefunden hat, bei längerem, d. h. wochen- und monatelangem Stehen ein gelbbrauner Niederschlag von Kupferoxydulhydrat. Die Bildung desselben ist leicht zu erklären. Das in der ursprünglichen Flüssigkeit neben einer Säure enthaltene Kupferoxyd-Ammoniak nimmt, indem es in die Oxydulverbindung übergeht, Kupfer auf, das gebildete Oxydul wird zum Theil wieder oxydirt, nimmt aufs Neue Kupfer auf und so fort, so lange Kupfer vorhanden ist und Sauerstoff zutreten kann. Während aber die Bildung von Oxydul auf Kosten des Kupfers fortdauert, fehlt es an Säure, um das in Ammoniak lösliche Oxydulsalz zu bilden und Kupferoxydul fällt nieder. Diess geschieht auch beim grössten Ammoniaküberschusse, indem das Kupferoxydul, ohne gleichzeitige Anwesenheit einer Säure, sehr wenig in Ammoniak löslich zu sein scheint. Fügt man der Flüssigkeit, in welcher Oxydul ausgeschieden ist, etwas Salmiak oder eine zur Sättigung ganz unzureichende Menge Säure zu, so löst sich das Oxydul sogleich. In der über dem Oxydul stehenden ammoniakalischen Flüssigkeit findet man beim Uebersättigen derselben mit Schwefelsäure reichliche Mengen von salpétriger Säure.

### 3) Entwässerung der krystallisirten Kleesäure.

Die krystallisirte Kleesäure ist, in gewöhnlicher Temperatur der Luft ausgesetzt, der Verwitterung nur wenig unterworfen; man bedient sich daher nach Mohr's Vorschlage ziemlich allgemein der lufttrocknen Kleesäure zur Herstellung einer Normalsäure bei Titrirversuchen. Indessen kann sie keine ganz genauen Resultate geben. Schon Turner bemerkte, dass die Krystalle bei  $21^{\circ}$  über gebranntem Kalk oberflächlich verwittern, während sie bei Mittelwärme in einigen Stunden nicht an Gewicht verlieren. Bei  $100^{\circ}$  verlieren sie allmählich alles Wasser. Ich habe gefunden, dass die krystallisirte Kleesäure bei einer Temperatur von  $20^{\circ}$  über Schwefelsäure im Verlaufe eines Tages sehr merklich verwittert. 6,925 Grm. glänzende Krystalle hatten in 8 Tagen 1,155 Grm. verloren, nach 6 Wochen wogen sie noch 4,92 Grm. und verloren nichts weiter an Gewicht. Der Rechnung nach hätten beim Uebergange von  $C_2O_3, 3HO$  in  $C_2H_2, HO$  von der angewendeten Menge 4,94 Grm. zurückbleiben müssen. Es hat demnach vollständige Entwässerung stattgefunden. Hiernach wird es zweckmässiger sein, entwässerte Kleesäure statt der lufttrocknen krystallisirten zur Bereitung der Normalsäure anzuwenden.

### 4) Fluorescenz des Blattgrün.

Bekannt ist die schöne rothe Fluorescenz des alkoholischen Auszuges grüner Blätter, z. B. des Epheu. Die tiefgrün gefärbte Lösung erscheint im auffallenden Lichte blutroth. Setzt man die Lösung dem directen Sonnenlichte aus, so wird sie bald, oft schon nach Verlauf einiger Stunden, so weit entfärbt, dass sie nur bräunlichgelb oder grünlichgelb erscheint. Sie zeigt jetzt bei directer Bestrahlung die rothe Fluorescenz nur noch schwach, an verdünnten Lösungen bemerkt man sie kaum mehr. Lässt man aber nach Brewster's Methode mittelst einer Convexlinse concentrirtes Sonnenlicht in die Flüssigkeit treten, so zeigt sich ein blutrother Lichtkegel. Derselbe hat zwar nicht die Intensität der Farbe wie der im grünen Auszuge, in

welchem das Roth durch den Contrast gegen das Grün gehoben wird, er beweist aber jedenfalls, dass die rothe Fluorescenz von der grünen Farbe des Auszuges unabhängig ist.

#### 5) Löslichkeit des schwefelsauren Baryts in salpetersaurem Ammoniak und Chlorammonium.

Herr Mittentzwey, st. chem. aus Zwickau, hat die Beobachtung gemacht, dass der schwefelsaure Baryt in beträchtlicher Menge in salpetersaurem Ammoniak löslich ist. Er hat darüber im hiesigen Laboratorio eine Reihe von Versuchen in der Weise angestellt, dass titrirte Lösungen von schwefelsaurem Natron und von Chlorbaryum in siedende Lösung von salpetersaurem Ammoniak eingegossen wurden. Die grösste Menge von salpetersaurem Baryt wird gelöst, wenn siedende Lösungen des schwefelsauren Salzes und des Barytsalzes, die vorher mit etwas salpetersaurem Ammoniak vermischt worden sind, abwechselnd in die siedende Lösung des salpetersauren Ammoniaks eingetröpfelt werden.

Bei den folgenden Versuchen wurde eine titrirte Lösung von 6,889 Grm. wasserfreiem schwefelsaurem Natron in 100 C. C. Wasser angewendet, von welcher also 1 C. C. 0,100 Grm. schwefelsauren Baryt zu bilden vermag, ferner eine Lösung von Chlorbaryum, von welcher 1 C. C. 0,370 Grm. schwefelsaurem Baryt entspricht. Zu 230 C. C. kalt gesättigter Lösung von reinem salpetersaurem Ammoniak wurden in der Siedhitze  $\frac{1}{4}$  C. C. Chlorbaryumlösung, darauf 2 C. C. Lösung von schwefelsaurem Natron, darauf  $\frac{1}{4}$  C. C. Chlorbaryum und sodann wieder 2 C. C. schwefelsaures Natron gesetzt. Es entstand noch kein Niederschlag. In der Flüssigkeit waren gelöst 0,280 Grm. schwefelsaurer Baryt. Erst auf weitem Zusatz von  $\frac{1}{2}$  C. C. Chlorbaryum entstand eine schwache Trübung.

Der Versuch wurde wiederholt, ohne Zusatz des letzten halben Cubikcentimeters Chlorbaryum. Die vollkommen klare Lösung wurde auf ihr Verhalten zu folgenden concentrirten Salzlösungen geprüft:

Schwefelsaures Natron gab sofort einen beträchtlichen Niederschlag.

„ Ammoniak eben so.

Essigsaurer Baryt eben so.

Chlorbaryum eben so.

Chlorcalcium gab keine Fällung.

Chlorammonium eben so.

Chlorkalium eben so.

Chlorstrontium ebenso.

Zusatz von *vielm Wasser* gab ebenfalls keine Fällung.

Man bemerkt, dass nur ein Ueberschuss eines schwefelsauren oder eines Barytsalzes die Fällung des gelösten Baryts zu bewirken vermag. Es scheint dieses Verhalten mit der Eigenschaft des schwefelsauren Baryt zusammenzuhängen, einen Ueberschuss des Fällungsmittels, namentlich des salpetersauren Baryts, mit niederzureissen und hartnäckig festzuhalten.

Die Löslichkeit oder vielmehr Nichtfällbarkeit des schwefelsauren Baryts wird noch weit beträchtlicher, wenn man das salpetersaure Ammoniak mit Salzsäure ansäuert. Es gelang Herrn Mittenzwey, auf diese Art in 500 C. C. gesättigter Lösung von salpetersaurem Ammoniak, welche mit 50 C. C. Salzsäure versetzt worden war, 2 Grm. schwefelsauren Baryt im Sieden gelöst zu erhalten. Beim Erkalten schied sich mit dem auskrystallisirenden salpetersauren Ammoniak zugleich ein Theil des schwefelsauren Baryts ab, ein beträchtlicher Theil blieb aber noch gelöst. Es ist aber in diesem Falle die grosse Löslichkeit des schwefelsauren Baryts durch die Anwesenheit von freiem Chlor bedingt und keine Wirkung des Ammoniaksalzes; denn in einem Gemenge von 100 C. C. Lösung von salpetersaurem Ammoniak und 100 C. C. concentrirter Salmiaklösung konnten nicht 0,080 schwefelsaurer Baryt gelöst erhalten werden.

Die Schwerfällbarkeit des schwefelsauren Baryts aus freies Chlor enthaltenden Flüssigkeiten habe ich schon vor längerer Zeit bei der Bestimmung des Schwefelgehalts von Saamen wahrgenommen, wobei die Saamen mit Salpetersäure und chlorsaurem Kali oxydirt wurden. Es ist noth-

wendig, vor dem Zusatze des Chlorbaryums zur filtrirten Flüssigkeit aus derselben durch Eindampfen das Chlor zu vertreiben. Vergleichsweise wurde auch die etwaige Löslichkeit des schwefelsauren Baryts in Chlorammonium geprüft.

In 137 C. C. einer concentrirten Salmiaklösung wurden 0,006 Grm. wasserfreies schwefelsaures Natron gelöst und zu der kochenden Flüssigkeit 1 C. C. concentrirte Chlorbaryumlösung gesetzt und erkalten lassen. Nach einer halben Stunde entstand eine schwache Trübung und nach 24 Stunden hatte sich körniger, krystallinischer, schwefelsaurer Baryt abgesetzt, welcher 0,0092 Grm. wog; verlangt werden 0,0098 Grm. Demnach hatte sich höchstens 1 Theil schwefelsaurer Baryt in 230,000 Theile Salmiaklösung gelöst. Bemerkenswerth ist, dass der Niederschlag nicht sofort entstand und der schwefelsaure Baryt erst nach längerer Zeit sich *vollständig* ausscheidet.

Bei Versuchen mit nicht vollkommen gesättigten Salmiaklösungen von verschiedener Concentration entstand der Niederschlag um so früher, je verdünnter die Lösung war. bei allen Versuchen hatte sich der schwefelsaure Baryt nach 24 Stunden *vollständig* ausgeschieden.

#### 6) Analyse der Mühlsteinlava von Nieder-Mendig.

Herr O. Hesse hat in meinem Laboratorio die bekannte Mühlsteinlava von Nieder-Mendig der Analyse unterworfen. Das Gestein gelatinirt bei Behandlung mit Salzsäure und wird dabei in einen in Salzsäure und kohlenensaurem Natron löslichen und in einen in beiden unlöslichen Antheil zerlegt. Die qualitative Analyse ergab ausser den gewöhnlichen Bestandtheilen alkalihaltiger Silicate, noch Schwefelsäure, Titansäure und Spuren von Schwefelkies.

Um die Schwefelsäure quantitativ zu bestimmen wurde das feinzerriebene Gestein mit Salpetersäure digerirt, die Lösung, um die Kieselsäure abzuschneiden, zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Salzsäure und später mit Wasser behandelt und endlich durch Chlorbaryum gefällt. Behandelt man die feinzerriebene Mühlsteinlava mit Fluss-

säure und dann mit Schwefelsäure in bekannter Weise und kocht die Masse der schwefelsauren Salze mit Wasser aus, so bleibt ein gelbliches Pulver ungelöst, das durch Behandlung mit chlorsaurem Kali und Salpetersäure zum Theil gelöst wird. Die Lösung enthält Spuren von Schwefelsäure und Eisenoxyd, der ungelöst bleibende höchst geringe Niederschlag gab vor dem Löthrohr in der Phosphorsalzperle die Titansäurereaction.

Der in Salzsäure und kohlensaurem Natron unlösliche Theil der Lava wurde zu 44,27 p. C. bestimmt. Bei dieser Bestimmung war das Erhitzen mit Salzsäure so lange fortgesetzt worden, bis neue Salzsäure sich nicht mehr wesentlich gelb färbte und keine wesentliche Menge von Eisenoxyd mehr aufnahm. Allein bei fortgesetzter Einwirkung von Salzsäure konnte in einem Versuche die Menge des Unlöslichen bis auf 21,3 p. C. vermindert werden, und es scheint, dass der anfangs unzersetzt bleibende Antheil bei fortgesetzter Einwirkung von Salzsäure allmählich ebenfalls zersetzt wird, wie diess bekanntlich bei dem Feldspathe auch der Fall ist.

Die Analyse ergab folgende Resultate für:

	d. unzersetzte Lava.	d. unlöslichen Rückstand.	Differenz.
Glühverlust (Wasser)	0,73	—	0,73
Kieselsäure	50,64	29,35	21,29
Thonerde	19,67	7,23	12,44
Eisenoxyd	8,53	1,62	6,91
Kalk	8,09	1,80	6,29
Magnesia	4,04	1,06	2,98
Kali	3,36	0,92	2,44
Natron	4,52	1,33	4,19
Schwefelsäure	0,29	—	0,29
Titansäure	Spur	—	Spur
Manganoxydul	Spur	Spur	Spur
Schwefelkies	Spur	Spur	—
	99,87	Verlust 0,96	
		44,27	

Für den Rückstand berechnen sich folgende Sauerstoffmengen:

SiO <sub>2</sub>		15,55
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,39	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,49	3,88
CaO	0,51	
MgO	0,42	1,42
KO	0,15	
NaO	0,34	



Es verhalten sich also die Sauerstoffmengen von

$$\text{R} : \bar{\text{R}} : \bar{\text{Si}} = 1,10 : 3 : 12,05 \text{ oder} \\ 1 : 3 : 12$$

und der Rückstand besitzt mithin die Zusammensetzung und die Formel eines Feldspathes. Auch der anfangs ungelöst bleibende Antheil, zersetzt sich, wie angegeben weiter. Die Auflösung durch Salzsäure resp. Natroncarbonatlösung erstreckt sich nach Monate langer Behandlung auf einen Theil der Kieselsäure und der Alkalien; Kalk, Magnesia und Eisenoxyd verschwinden fast ganz und nur der Thonerdegehalt bleibt constant. In einem so behandelten Rückstande fanden sich 7,09 p. C.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (auf die upzersetzte Lava berechnet).

Die Gegenwart von Schwefelsäure in der Mühlsteinlava deutet auf Hauyn. Unter Zugrundelegung der von Whitney angegebenen Zusammensetzung des Niedermendiger Hauyn's (Poggendorff's Ann. Bd. LXX. p. 461) würden ausgehend vom Schwefelsäuregehalte folgende Bestandtheile für Hauyn zu berechnen sein.

$\text{SiO}_2$	0,83
$\text{Al}_2\text{O}_3$	0,68
$\text{NaO}$	0,45
$\text{CaO}$	0,18
$\text{SO}_2$	0,29
	<hr/>
	2,43

Die Mühlsteinlava enthielte demnach 2,43 p. C. Hauyn eingesprengt. Die noch restirenden Mengen der Bestandtheile sind:

		Sauerstoff.	
$\text{SiO}_2$	20,46	10,84	
$\text{Al}_2\text{O}_3$	11,76	5,45	7,52
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	6,91	2,07	
$\text{CaO}$	6,11	1,74	4,30
$\text{MgO}$	2,98	1,19	
$\text{KO}$	2,44	0,41	
$\text{NaO}$	3,74	0,96	

Das sich ergebende Sauerstoffverhältniss von  $\text{R} : \bar{\text{R}} : \bar{\text{Si}} = 1 : 1,75 : 2,42$  führt auf keine einfache Formel, es ist daher wahrscheinlich, dass die Mühlsteinlava von Niedermendig mehrere durch Salzsäure zersetzbare Silicate enthält.

### 7) Ueber das Hämatoxylin.

Herr O. Hesse hat einige Versuche über das Hämatoxylin angestellt, welche zunächst den Zweck hatten, zu

versuchen, ob das Hämatoxylin sich unter der Einwirkung verschiedener Körper, welche bei anderen organischen Verbindungen Spaltungen veranlassen, gleichfalls in neue Producte sich spalten lasse. Wenn auch dieser Zweck nicht erreicht worden ist, so hat die Untersuchung doch einige Beiträge zur Kenntniss des Hämatoxylins geliefert, welche meine frühere Untersuchung desselben (d. Journ. XXVI. 193) vervollständigen.

Die Darstellung des Hämatoxylins erfolgte nach dem von mir beschriebenen Verfahren mittelst wasserhaltigen Aethers; wasserfreier Aether zieht das Hämatoxylin weniger gut aus.

Das Hämatoxylin besitzt gewöhnlich eine schmutzige gelbe Farbe, man bekommt es aber beim Umkrystallisiren aus Wasser, dem etwas saures schwefligsaures Ammoniak oder Natron zugesetzt ist, in völlig farblosen grössern Krystallen, oder wenn die Lösung sehr concentrirt ist, in kleinen blendend weissen Krystallen. Man kann die Entfärbung auch durch Einleiten von schwefliger Säure erreichen, doch nicht so schnell, als mit den vorher erwähnten schwefligsauren Salzen.

Die Krystalle des Hämatoxylins sind, wie ich bereits angegeben habe, von zweierlei Art: einmal bilden sich Krystalle mit mehr, ein andermal mit weniger Wasser. Die Bedingungen, unter welchen die letztern entstehen, dürften noch nicht festgestellt sein.

Ausgesuchte Krystalle der ersten Art führten zu folgenden Zahlen:

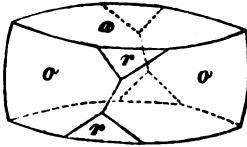
0,3857 Grm. bei 120° getrocknet, gaben 0,8940 Grm. CO<sub>2</sub> und 0,1625 Grm. HO.

0,9408 Grm. der lufttrocknen Krystalle gaben bis auf 120° erhitzt 0,1450 Grm. HO ab.

Ich hatte für das Hämatoxylin die Formel C<sub>40</sub>H<sub>17</sub>O<sub>15</sub> + 8HO vorgeschlagen, die Gerhardt in C<sub>32</sub>H<sub>14</sub>O<sub>12</sub> + 6HO umwandelte. Mit letzterer stimmen auch die neuen, von Hesse angestellten Versuche, besonders die Bestimmung des Wassergehaltes gut überein.

	Berechn. nach:		Frühere Versuche von Erdmann:					
Gef.	$C_{40}H_{17}O_{15}$	$C_{22}H_{14}O_{12}$						
C	63,21	63,67	63,57	63,19	63,62	63,72	63,66	63,17
H	4,68	4,51	4,63	4,65	4,70	4,69	4,68	4,70
		$C_3H_{17}O_{15}$ +8HO.	$C_{22}H_{14}O_{12}$ +6HO.					
Krystallwasser	15,30	16,03	15,17	16,37	16,51	16,09		

Lässt man eine bei gewöhnlicher Temperatur übersättigte Lösung stehen, so erhält man nach längerer Zeit grössere Krystalle, gewöhnlich mit glatten Flächen, die bisweilen stark gekrümmt sind. Krystalle letzterer Art hat Herr Prof. Naumann die Güte gehabt zu untersuchen und Folgendes darüber mitzuthellen.



„Die mir zur Bestimmung übergebenen Krystalle von Hämatoxylin sind leider *genau nicht* bestimmbar, da, mit Ausnahme des *einzigen* Flächenpaares *a*, alle übrigen Flächen so starke *Krümmungen* zeigen, dass an irgend eine Messung gar nicht zu denken ist.

Die *allgemeine* Beschaffenheit der Formeln lässt es jedoch als höchst wahrscheinlich aussprechen, dass die Krystallreihe dieser Substanz dem *rhombischen* Systeme angehört, jedoch *nicht* holoëdrisch, sondern *hemieëdrisch* gebildet ist, nach demselben Gesetze wie z. B. die Krystallreihe des Bittersalzes.

Die sehr stark gekrümmten Flächen *o* gehören demnach einer rhombischen Pyramide, welche jedoch nur mit ihren *abwechselnden* Flächen, als rhombisches *Sphenoid* auftritt; die kleinen, ebenfalls krummen, aber stärker glänzenden Flächen *r* würden einem Doma, und zwar einem *Makrodoma* angehören, wenn das Sphenoid *o* auf die Grundform *P* bezogen, und als  $\frac{P}{2}$  gedacht wird. Das einzige ebene und leidlich spiegelnde Flächenpaar *a* wäre die Basis *oP*.

Diese Deutung, als Formen des *rhombischen* Systems, wird auch durch die optische Untersuchung bestätigt, indem im Polarisations-Apparate das *rechtwinkelig* durch die Flächen *a* gehende Licht, während einer einmaligen Um-

drehung des Krystalls um die Normale dieser Flächen viermal wiederkehrende Phasen von hell und dunkel zeigt.

Bis daher andere, *messbare* Krystalle etwa zur Annahme einer andern Ansicht führen dürften, glaube ich die mir vorliegenden Krystalle für sphenoidisch-hemiëdrische Krystalle des rhombischen Systems, bestehend aus:

$$\begin{aligned} \text{der Basis } a &= oP, \\ \text{dem Sphenoide } o &= \frac{P}{2} \text{ und} \\ \text{einem Makrodoma } r &= m\bar{P}oo \end{aligned}$$

erklären zu können.“

Diese Krystalle verwittern nicht und stellen die Verbindung des Hämatoxylins mit weniger Wasser dar.

0,4185 Grm. gaben bei 120° 0,0226 Grm. HO.

0,4193 „ „ „ „ 0,0231 „ „

Als eine bei Kochhitze übersättigte Lösung in ein kaltes Gefäß, in dem sich etwas saures schwefligsaures Ammoniak befand, gegossen wurde, erzeugte sich augenblicklich eine körnige Krystallisation.

1,4004 Grm. derselben gaben 0,0786 Grm. HO bei 120° ab.

	$C_{12}H_{14}O_{12} + 2HO.$	Versuche.
2HO	5,62	5,40 5,53 5,61

Versuche zur Spaltung des Hämatoxylins gaben kein Resultat.

Bei der Behandlung des Hämatoxylins in einer Wasserstoffatmosphäre mit ausgekochter Kalilauge, wird dasselbe selbst wenn sie kochend darauf einwirkt, wenig gefärbt. Durch Absättigen der Kalilauge mit Schwefelsäure bekommt man eine rothgefärbte Flüssigkeit, aus der sich das meiste Hämatoxylin wieder gewinnen lässt. Ebenso verhält sich kohlen-saures Natron. Setzt man Hefe zu einer Lösung von Hämatoxylin und lässt das Gemenge einige Tage bei etwa 30° C. stehen, so nimmt die Flüssigkeit eine rothe Färbung an und enthält dann neben Hämatoxylin etwas Hämatein. Ein gleiches Resultat ergab sich als statt Hefe Mulsin angewendet wurde, welches 6 Stunden lang bei 5° C. auf Hämatoxylin einwirkte. Endlich bewirkte auch

concentrirte Salzsäure, wenn sie selbst tagelang mit Hämatoxylin gekocht wurde, keine wesentliche Zersetzung des Farbestoffs.

Das Hämatoxylin reducirt die Fehling'sche Flüssigkeit. Es dreht die Polarisationssebene des Lichtes stark nach Rechts. Eine wässrige Lösung, welche 2,4 p. C. von  $C_{32}H_{14}O_{12}$  enthielt, drehte bei 200 Mm. Länge des Rohrs  $4^{\circ}$  nach Rechts. Eine andere wässrige Lösung, enthaltend 3,68 p. C.  $C_{32}H_{14}O_{12}$  drehte bei 300 Mm. Rohrlänge  $11^{\circ}$  nach Rechts. Hieraus folgt für 1 Grm.  $C_{32}H_{14}O_{12}$  in 100 Grm. Wasser bei 200 Mm. Länge des Rohrs die Drehung nach Versuch 1. =  $1,7^{\circ}$ , nach Versuch 2. =  $2,0^{\circ}$ , oder im Mittel =  $1,85^{\circ}$  nach Rechts.

*Verhalten des Hämatoxylins zu Salzlösungen.* Hämatoxylin löst sich in einer kalt gesättigten Boraxlösung leichter auf als in Wasser; Boraxlösung vermag, namentlich in der Wärme, soviel Hämatoxylin zu lösen, dass sie syrupös wird. Aus einer solchen Lösung lässt sich der Farbstoff durch Abdampfen nicht wieder krystallisirt erhalten. Die Boraxlösung verliert durch Aufnahme von Hämatoxylin die basische Reaction und reagirt nachher auf Lakmuspapier entweder neutral oder schwach sauer. Der Borax ist aus einer solchen Lösung durch absoluten Alkohol oder ein Gemisch von absolutem Alkohol und Aether nicht zu fällen. Sie zeigt eine bläuliche Fluorescenz.

Eigenthümlich verhält sich eine solche Lösung zu Säuren und Salzen.

Lässt man z. B. einige Tropfen Salzsäure in diese Flüssigkeit fallen, so bemerkt man eine heftige Bewegung in derselben und nach 10—20 Secunden ist die ganze Flüssigkeit zu einer dichten Krystallmasse umgewandelt. Man kann dann das Gefäss umkehren, ohne dass die Mutterlauge herausfließt. Aber schon nach wenigen Stunden tritt eine Umwandlung der Krystalle ein; es treten körnige Krystalle auf, die sich an den Boden des Gefässes ablagern und darüber befindet sich eine grössere Menge Flüssigkeit. Diese körnigen Krystalle bestehen aus  $C_{32}H_{14}O_{12} + 2HO$ . Aehnlich wie Salzsäure verhalten sich Schwefelsäure und Essigsäure. Lässt man dagegen in

eine solche Lösung tropfenweise concentrirte Kochsalzlösung fallen, so sinkt jeder Tropfen mit einer amorphen Masse umhüllt, in derselben zu Boden. Man kann so viele Tropfen Kochsalzlösung in der Boraxlösung über einander lagern sehen. Rührt man die Flüssigkeit um, so entsteht eine schleimige, emulsive Flüssigkeit, aus der sich nach kurzer Zeit eine fadenziehende Masse absetzt. Dieselbe besitzt Seideglanz, welcher durch kleine Cavitäten bedingt ist. Die anfänglich nur wenig gefärbte Masse wird bald roth, indem sie sehr empfindlich gegen Licht und Ammoniak ist. Sie löst sich in kochendem Wasser oder Alkohol ziemlich leicht auf, scheidet sich aber beim Erkalten der Lösungen in der frühern Form wieder aus. Dieselbe besteht aus amorphem Hämatoxylin und dieses mag vielleicht Ursache sein, dass Borax-Hämatoxylinlösung einigen Versuchen zu Folge, im polarisirten Licht bald mehr, bald weniger dreht. Aehnlich dem Chlornatrium verhält sich auch Chlorkalium, Chlorammonium, Ferrocyankalium, saures schwefligsaures Ammoniak, jedoch giebt Chlornatrium die schönste Fällung. Oxalsaures Kali, schwefelsaures, phosphorsaures und kohlenensaures Natron erzeugen keine Fällung. Saures schwefligsaures Ammoniak tropfenweise zur Borax-Hämatoxylinlösung gesetzt, bewirkt sofort einen schleimigen Niederschlag. Derselbe verschwindet beim Kochen der Lösung, scheidet sich aber beim Erkalten derselben in seiner charakteristischen Form wieder aus. Bei fortgesetztem Eintröpfeln von saurem schwefligsauren Ammoniak in die syrupöse Flüssigkeit erreicht man bald den Punkt, bei welchem das amorphe Hämatoxylin verschwindet. Alsdann erhält man sehr bald Krystalle von Hämatoxylin. Löst man amorphes Hämatoxylin in kochendem Wasser auf, bringt hierzu einen Tropfen Salzsäure, so dass eine deutlich saure Reaction entsteht, so erhält man sehr bald Krystalle von Hämatoxylin, gewöhnlich mit  $2\text{HO}$ .

Unterschwefligsaures Natron löst in der Hitze in bedeutenden Quantitäten das krystallisirte Hämatoxylin mit purpurfarbe auf; aus der Lösung fällt beim Erkalten amorphes Hämatoxylin, das etwas gefärbt erscheint.

Das Hämatoxylin ist ziemlich schwer löslich in Kochsalzlösung, leichter in gesättigter Chlorbaryumlösung<sup>\*)</sup>. Aus letzterer Flüssigkeit wurden anfänglich Krystalle von  $C_{22}H_{14}O_{12} + 6HO$  erhalten, die sich aber nach Verlauf von 24 Stunden vollständig zu  $C_{22}H_{14}O_{12} + 2HO$  umgebildet hatten. Phosphorsaures Natron  $\left. \begin{matrix} (NaO)_2 \\ HO \end{matrix} \right\} PO_5$  vermag sehr viel Hämatoxylin zu lösen und verhält sich der Boraxlösung ähnlich, behält indessen seine basische Reaction. Vorsichtig angewendet röthet es das Hämatoxylin nur schwach.

## XXIV.

### Chemische Theorie des Schiesspulvers.

Die unsicheren Grundlagen für die chemische Theorie der Wirkung des Schiesspulvers haben R. Bunsen und Schischkoff durch neue experimentelle Untersuchungen verbessert (Pogg. Annal. CII, 321.) und sind hierbei zu wesentlich von den frühern abweichenden Resultaten gelangt.

Da bekanntlich die normale — man könnte sagen ideelle — Zusammensetzung des Schiesspulvers aus 1 Atom Salpeter, 1 Atom Schwefel und 3 Atome Kohlenstoff in der Praxis nie erreicht werden kann und demzufolge (abgerechnet andere Ursachen, die noch überwiegender sich geltend machen) die Zusammensetzung der Zersetzungsproducte von den normal zu erwartenden  $KS, 3\bar{C}$  und  $N$  abweichen, so hatten die Verf. augenscheinlich folgende Fragen zu beantworten:

- 1) Wie ist das zu den Versuchen angewandte Pulver zusammengesetzt?
- 2) Wie der feste Verbrennungsrückstand?

<sup>\*)</sup> Meine frühere Angabe, dass Chlorbaryum mit Hämatoxylin einen rothen Niederschlag bilde, beruht auf einem Versehen. E.

3) Wie die bei der Explosion entstandenen Gase?

4) Wie viel festen Rückstand und wie viel Gase liefert ein bestimmtes Gewicht Pulver?

5) Wie gross ist die Verbrennungswärme und die Flammentemperatur?

6) Wie gross ist der Druck der Pulvergase in dem Raume, welcher mit gekörntem Pulver erfüllt ist, vorausgesetzt, dass keine Wärme durch Strahlung und Mittheilung verloren geht?

7) Welches ist des Pulvers theoretische Arbeit?

Wir schicken die Beantwortung dieser Fragen voran und theilen später die Methoden mit, welche die Verf. bei ihren Untersuchungen benutzten.

1) Die Analyse des zu den Versuchen dienenden Jagd- und Scheibepulvers ergab folgende Zusammensetzung in 100 Th.:

Salpeter	78,99
Schwefel	9,84
Kohlenstoff	7,69
Wasserstoff	0,41
Sauerstoff	3,07
Asche	Spuren.

2) Der feste Rückstand zerfällt in zwei Theile, von denen der eine in Gestalt eines Rauchs bei der Verbrennung eine Strecke weit mit fortgerissen wird, der andere an der Stelle des explodirenden Pulvers zurückbleibt. Wir wollen ersteren Pulverrauch, letztern nach alter Bezeichnungsweise Pulverschleim nennen. Beide sind nicht sehr wesentlich von einander verschieden, nur enthält der Pulverrauch kein Schwefelkalium und dafür kohlen-saures Ammoniak. Die Zusammensetzung beider in 100 Th. war:

	Pulverschleim.	Pulverrauch.
Schwefelsaures Kali	56,62	65,29
Kohlensaures „	27,02	23,48
Unterschweifigs. „	7,57	4,90
Schwefelkalium	1,06	—
Kalihydrat	1,26	1,33
Schwefelcyankalium	0,86	0,55
Salpeter	5,19	2,48
Kohle	0,97	1,86
‡ kohlen-saures Ammoniak	—	0,11
	100,52	100,00



Die directe Bestimmung des Kaligehaltes als  $\bar{K}\bar{S}$  lieferte beim Pulverschleim 56,50, aus den einzelnen Posten vorstehender Analyse zusammengerechnet 56,88, also sehr nahe übereinstimmend. Ebenso war das Resultat der directen Bestimmung des Kaligehaltes des Pulverrauchs übereinstimmend mit dem aus den einzelnen Posten der Analyse zusammengerechneten.

3) Die bei der Verbrennung des Pulvers aus dem Apparat gesaugten Gase verriethen durch Geschmack und Geruch die Abwesenheit von Cyan, schwefliger Säure und Stickoxyd, auch rötheten sie sich nicht an der Luft, aber sie enthielten sehr geringe Mengen Schwefelwasserstoff. Ihre quantitative Analyse führte zu folgender Zusammensetzung in 100 Volum.:

Kohlensäure	52,67
Stickstoff	41,12
Kohlenoxyd	3,88
Wasserstoff	1,21
Schwefelwasserstoff	0,60
Sauerstoff	0,52
	<hr/>
	100,

Den auffälligen Gehalt an Sauerstoff neben brennbaren Gasen erklären die Verf. dadurch, dass der immer noch salpeterhaltige Verbrennungsrückstand des Pulvers während des Erhaltens Sauerstoff entwickeln könne bei einer Temperatur, die zur Entzündung der mit ihrem 17fachen Vol. unverbrennlicher Gase gemengten verbrennlichen nicht mehr ausreiche.

4) Zur Beantwortung der Frage, wie viel fester Rückstand und Gase ein bestimmtes Gewicht Pulver gebe, wurde von der Probe, deren Gase vorher ihrer Zusammensetzung nach angeführt wurden, der Gesamtrückstand d. h. Pulverschleim und Pulverrauch analysirt und daraus so wie aus der bekannten Zusammensetzung des Schiesspulvers (s. oben 1.) die Menge des festen Rückstandes berechnet, da nämlich der sämtliche Kaliumgehalt des Schiesspulvers sich in dem festen Rückstande wiederfindet. Es enthielten 100 Th. des Gesamtrückstandes der Verbrennung:

$\dot{K}\ddot{S}$	62,10
$\dot{K}\ddot{C}$	18,58
$\dot{K}\ddot{S}$	4,80
KS	3,13
$K\ddot{C}y$	0,45
$\dot{K}\ddot{N}$	5,47
C	1,07
S	0,20
$(NH_4)_2\ddot{C}_3$	4,20

Da in 1 Grm. obigen Schiesspulvers 0,3055 Grm. Kalium enthalten sind, so beträgt die Menge des Verbrennungsrückstandes von der eben angeführten Zusammensetzung, in welcher ebenfalls 0,3055 Grm. Kalium enthalten sind, 0,6806 Grm. Das Quantum der aus 1 Grm. Pulver entwickelten Gase berechnet sich aus dem Stickstoffgehalt des Verbrennungsrückstandes. Zieht man nämlich die in 0,6806 Grm. Rückstand enthaltene Stickstoffmenge (nach obiger Analyse) von der in 1 Grm. Pulver enthaltenen ab, so ergibt sich die in den Gasen von 1 Grm. Pulver befindliche Menge. Aus dieser lässt sich aber zufolge der Gasanalyse (s. oben 3.) das Quantum Gasgemenge berechnen, welches aus 1 Grm. Schiesspulver sich entwickelte, während dabei ein Rückstand von obiger Zusammensetzung blieb. Dies Gasgemenge beträgt 0,3138 Grm. Die Berechnung stellt sich demnach folgendermaassen:

Grm. Pulver enthaltend: 7899 Salpeter 0984 Schwefel 0769 Kohlenst. 0041 Wasserst. 0307 Sauerstoff	} giebt verbrannt	festen Rückstand	$\dot{K}\ddot{S}$	0,4227 Grm.
			$\dot{K}\ddot{C}$	0,1264 „
			$\dot{K}\ddot{S}$	0,0327 „
			KS	0,0213 „
			$K\ddot{C}y$	0,0030 „
			$\dot{K}\ddot{N}$	0,0372 „
			C	0,0073 „
			S	0,0014 „
			$(NH_4)_2\ddot{C}_3$	0,0286 „
	<hr/>	0,6806 Grm.		

Gase	}	N	0,0998 Grm. =	79,40 C. C.
		Č	0,2012 „ =	101,71 „
		Ĉ	0,0094 „ =	7,49 „
		H	0,0902 „ =	2,34 „
		HS	0,0018 „ =	1,16 „
		O	0,0014 „ =	1,00 „
		0,3138		193,10 C. C.

Eine Gewähr für die Richtigkeit der Rechnung bietet nicht bloß die Uebereinstimmung in den beiden zu den Bedingungsgleichungen gewählten Stoffen Kalium und Stickstoff, sondern auch in den andern Bestandtheilen Schwefel Kohle und Sauerstoff. Es findet sich

im unverbrann-

ten Pulver 0,3050 K, 0,1096 N, 0,0984 S, 0,0769 C, 0,4057 O,

im verbrannten

Pulver 0,3050 K, 0,1096 N, 0,0989 S, 0,0780 C, 0,3936 O.

Aus dem Bisherigen ergibt sich also, dass weder die quantitative Zusammensetzung des Verbrennungsrückstandes, noch die Menge des entwickelten Gases annähernd mit der theoretischen Voraussetzung über dieselben übereinstimmen. Statt 330,1 C. C. Gas erhält man nur 193,10, statt reinen Schwefelkaliums bildet sich von dieser Verbindung nur etwas über 3 p. C.

5) Bei der Unmöglichkeit, die durch den Verbrennungsprocess allein bedingte Flammentemperatur direct zu messen, muss dieselbe aus der Verbrennungswärme des Schiesspulvers  $w$  berechnet werden und zwar ist die Flammentemperatur  $= \frac{w}{s}$  d. h. die durch die Verbrennung von 1 Grm. Pulver entwickelten  $w$  Wärmeeinheiten, dividirt durch die specifische Wärme  $s$  der Verbrennungsproducte des Pulvers (verglichen mit Wasser). Da nun die Verbrennungswärme des Schiesspulvers, nach der unten zu beschreibenden Methode ermittelt, d. h. die Anzahl Temperaturgrade, um welche 1 Th. Wasser durch 1 Th. verbrennenden Pulvers erhitzt wird, 643°,9 C. oder nach einer Correction (s. unten) 619°,5 C. beträgt, so ist die Flammentemperatur

$$\frac{w}{s} = \frac{619,5}{0,207} = 2993^\circ \text{ C.}$$

für das frei in der Luft verbrennende Pulver. Die Zahl 0,207 ist nämlich  $s$ , d. h. die Summe der specif. Wärmen der Verbrennungsproducte des Pulvers mit Ausnahme der kleinen Quantitäten  $\dot{K}\ddot{S}$ ,  $K\dot{C}y$ ,  $HS$ , und  $(NH_4)_2\ddot{C}_3$ , deren spec. Wärme überdies unbekannt ist; sie wird erhalten durch Addition der Producte aus den Columnen a und b, deren zweite b die specif. Wärme der in a verzeichneten Gewichte der betreffenden Körper giebt; die letzteren sind aus der sub 4. aufgestellten Tabelle der Verbrennungsproducte berechnet.

	a.	b.	a + b.
$\dot{K}\ddot{S}$	0,4554	0,1901	0,08656
$\dot{K}\ddot{C}$	0,1362	0,2162	0,02944
$KS$	0,0229	0,1081	0,00248
$\dot{K}\ddot{N}$	0,0401	0,2388	0,00957
$C$	0,0079	0,2411	0,00190
$S$	0,0015	0,2026 *)	0,00031
$N$	0,1075	0,2440	0,02623
$\ddot{C}$	0,2167	0,2164	0,04692
$\dot{C}$	0,0101	0,2479	0,00251
$H$	0,0002	3,4046	0,00073
$O$	0,0015	0,2182	0,00033
	<u>1,0000</u>		<u>0,20698 (rund 0,207)</u>

Die Zahl 2993° ist die Temperatur des in freier Luft verbrennenden Pulvers. Geschieht aber die Verbrennung in einem Raume, in welchem die Gase sich nicht ausdehnen können, so ändert sich  $s$ , indem man die spec. Wärme der gasförmigen Producte unter constantem Volum nehmen muss. Es wird dadurch  $s = 0,18547$  und daher

$$\frac{w}{s} = \frac{619,5}{0,18547} = 3340^{**}).$$

\*) Im Original steht 0,70261, diess ist ein Druckfehler.

\*\*) Es ist nicht abzusehen, wie die Zahl 643,9, aus welcher 619,5 abgeleitet ist, aus dem im Original der Rechnung zu Grunde gelegten Daten erhalten wurde. Denn wenn 0,7125 Grm. Pulver 404,7 Grm. Wasser um 1,14° C. erwärmen, so erwärmt 1 Grm. Pulver 1 Grm. Wasser um 647,5°, nicht 643,9. Diese letztere Zahl ergibt sich aus den angegebenen übrigen Daten, wenn 1,13° statt 1,14° gesetzt wird. Sollte diess vielleicht ein Druckfehler sein? W.

Immerhin sind jedoch die Zahlen **3340** und **2993** nur Annäherungswerthe, da  $s$  niemals scharf zu bestimmen ist, weil die spec. Wärme des festen Theils des Verbrennungsrückstandes sich mit der Temperatur ändert.

6) Der Druck, welchen die Pulvergase in dem vom Pulver im gekörnten Zustande angefüllten Raume ausüben, kommt nur auf Rechnung der durch die Wärme ausgedehnten Gase, nicht des festen dampfförmigen Rückstandes, wie man nicht selten annimmt. Denn die Verflüchtigung des letztern ist so unbedeutend, dass bei der Temperatur des brennenden Wasserstoffs ( $3259^{\circ}$  C.) zwar eine an einen haardünnen Platindraht angeschmolzene Perle desselben allmählich verdunstete, aber nie dabei ins Kochen gerieth, also nicht den Druck einer Atmosphäre erreichte.

Es berechnet sich nun der Druck  $p_0$  aus folgender Formel:

$$p_0 = \frac{V(1 + 0,00366 t)}{\frac{G_p}{S_p} - \frac{G_r}{S_r}}$$

in welcher bedeuten:  $G_p$  absolutes Gewicht des verbrannten Pulvers.

$S_p$  das relative spec. (granimetrische) Gewicht, d. h. das Gewicht eines C. C. Pulvers im gekörnten Zustande.

$V$  das Volum aus  $G_p$  erhaltener Gase bei  $0^{\circ}$  und 1 Atmosphärendruck.

$G_r$  Gewicht des Verbrennungsrückstandes aus  $G_p$ .

$S_r$  das spec. Gew. dieser  $G_r$  bei  $3340^{\circ}$  C.

$t$  Temperatur der Pulverflamme in einem geschlossenen Raume, vorausgesetzt, dass der Raum  $\frac{G_p}{S_r}$  für Wärme undurchdringlich sei.

Die Bestimmung von  $S_r$  geschah nach einer bis jetzt noch nicht veröffentlichten Methode und lieferte bei  $2808^{\circ}$  C. die Zahl 1,52 und daraus durch Interpolation bei  $3340^{\circ}$  die Zahl 1,50, während bei  $18^{\circ}$  C. 2,35 sich ergab.

Setzt man daher die durch Analyse gefundenen Werthe für das fragliche Schiesspulver in die obige Gleichung ein, nämlich

$$\begin{aligned}
 G_p &= 1,000 \text{ Grm.} \\
 S_p &= 0,964 \text{ „} \\
 G_r &= 0,6806 \text{ „} \\
 S_r &= 1,50 \text{ „} \\
 V &= 193,1 \text{ C. C.} \\
 t &= 3340^\circ \text{ C.}
 \end{aligned}$$

so ergibt sich

$$p_0 = 4373,6$$

oder wenn  $S_r = 2,35$  gesetzt wird,  $p_0 = 3414,6$ .

Es folgt also daraus, dass ein unter gewöhnlichen Umständen hinter dem Geschoss explodirendes Schiesspulver (vorausgesetzt, dass es dieselbe Zersetzung wie in den Versuchs-Apparaten der Verf. erleidet. D. Red.) niemals einen höheren Druck als 4374 Atmosphären ausüben kann und davon kommen 960 auf die durch Erhitzung bewirkte Ausdehnung des Verbrennungsrückstandes. Man sieht, wie übertrieben die bisherigen Annahmen der Artilleristen sind, die einen Druck von 50000—100000 Atmosphären annehmen.

7) Aus den bis jetzt angeführten Thatsachen leitet sich nun der höchste mechanische Effect oder die theoretische Arbeit des Pulvers nach Formeln ab, rücksichtlich welcher wir auf das Original verweisen. Darnach leistet 1 Kilogr. des untersuchten Pulvers eine theoretische Arbeit von 67410 Meterkilogrammen.

Die analytischen Resultate zu der Untersuchung der Verf. wurden mittelst folgender Methoden erlangt.

Das Schiesspulver wurde mit Wasser ausgelaugt und in der Lösung der Salpeter direct erhalten, der Rückstand theils mit Schwefelkohlenstoff vom Schwefel befreit und die Kohle gewogen, theils mit chlorsaurem Kali oxydirt und mit Chlorbaryum gefällt. Die schwefelfreie Kohle unterwarf man der Verbrennungsanalyse.

Der feste Rückstand nach der Explosion, so wie die dabei gebildeten Gase wurden in dem auf Taf I. Fig. 1. abgebildeten Apparate aufgesammelt. Die directe Gewichts-Bestimmung des festen Rückstandes war nicht wohl ausführbar, aber sie ergab sich aus der Summirung der einzelnen analytisch ermittelten Bestandtheile.

In einem durch die Gaslampe *G* schwachglühend erhaltenen Glaskugelapparat *d* wurden die Schiesspulverkörner zersetzt, indem man sie in dünnem Strahl aus dem vulkanisirten Kautschuckrohr *a* durch die mit einer Oeffnung versehene Schlussplatte des Messingstücks *b* in das 1 Meter lange und 2,5 Mm. weite Glasrohr *c* u. s. w. fallen liess. Während das an einem Stiel *p* bewegliche *a* auf *b* aufgesteckt wird, senkt man *a* nach abwärts, um vorzeitiges Herabfallen von Pulver zu verhüten. Ein Theil des festen Pulverrückstands (der Pulverschleim) bleibt fast vollständig in *d* und dessen Röhrenfortsatz haften, während der andere Theil (der Pulverrauch) in dem 1,5—2 Meter langen und 25 Mm. weiten Glasrohr *e e'* sich absetzt. Die Gase wurden mittelst des Aspirators *h* durch das Bohr/ und die damit verbundenen Sammelröhren *s s* weggesaugt und in letztern nach Schliessung der Quetschhähne *q q q* eingeschmolzen. Es dürfen die aus *e'* entweichenden Gase nicht durch ein Ableitungsrohr unter Wasser aufgefangen werden, weil der geringste Druck ein Zurückschlagen der Flamme aus *d* durch *c* nach *a* bewirkt. Es geschieht diess auch, wenn der Röhrenfortsatz von *d* sich verstopft, aber dabei wurden die Gasapparate nicht zertrümmert und nur *a* auseinander gerissen, ohne dass bei Anwendung von 15—20 Grm. Pulver der Experimentator Gefahr lief.

Der feste Rückstand (Pulverschleim) war eine halbgeschmolzene gelblich-graue compacte Masse, die sich leicht unter Zurücklassung von Kohle in Wasser löste. Die in der Lösung enthaltenen Bestandtheile wurden folgendermaassen bestimmt:

a) Das Schwefelkalium durch Digestion der Lösung mit geglühtem Kupferoxyd, Oxydation des Schwefelkupfers mit rauchender Salpetersäure und Fällung der Schwefelsäure durch Barytsalz.

b) Das unterschwefligsaure Kali in dem Filtrat von *a* nach Ansäuerung mit Essigsäure vermittelst einer titrirten Jodlösung nach dem Schema  $2\text{K}\overset{\cdot}{\text{S}}$  und  $\text{J}=\text{KJ}$  und  $\text{K}\overset{\cdot}{\text{S}}_2\text{O}_3$ . Wenn der Jodgehalt in 1 Bürettengrad  $\alpha$  Grm. und die Anzahl der bis zur Stärkebläuung verbrauchten Büretten-

grade  $t$  beträgt, so ist die Menge des unterschwefligsauren Kalis

$$= \alpha \frac{2\ddot{K}\ddot{S}}{J} t.$$

c) Das schwefelsaure Kali durch Fällung mittelst Barytsalz.

d) Das Schwefelcyankalium durch colorimetrische Titrirung. Eine titrirte Lösung einer sehr geringen Menge  $K\ddot{C}y$  wurde zu einer hinlänglich verdünnten mit Salzsäure versetzten Eisenchloridlösung so lange hinzugefügt, bis deren Farbe mit der zu dem gleichen Maasse in einem gleichgestalteten Cylinder befindlichen anderen Hälfte der Eisenchloridlösung, welche mit der auf Rhodankalium zu prüfenden Flüssigkeit versetzt war, übereinstimmte. In beiden Cylindern wurde die Verdünnung natürlich gleich erhalten. Wenn 1 Bürettengrad  $\alpha$  Grm. Rhodankalium enthielt und  $t$  Grade verbraucht wurden, um gleiche Färbung zu erhalten, so war der Gehalt an Schwefelcyankalium  $= \alpha t$ .

e) Das kohlen saure Ammoniak durch Titrirung. Man destillirte nach Zusatz von reiner Aetzkalilösung das Ammoniak in ein bestimmtes Maass  $A$  einer verdünnten Salzsäure, deren Gehalt vorher mit Silbersalz ermittelt war. Nach vollendeter Operation wurde ein mit  $A$  gleich grosses Maass  $A'$  der Salzsäure mit eben so viel Wasser versetzt, dass  $A$  und  $A'$  gleiches Volum hatten, und nun beide mit gleichen Mengen Lakmüslösung versetzt und mit einer titrirten Ammoniaklösung austitirt. Wenn die Menge Salzsäure in einer Maassflasche  $\alpha$ , die zur Neutralisirung von  $A$  und  $A'$  erforderliche Anzahl Bürettengrade der Ammoniakflüssigkeit  $t$  und  $t'$  heissen, so ist  $\frac{\alpha}{t'}(t' - t)$  die dem gesuchten kohlen sauren Ammoniak äquivalente Salzsäuremenge und das kohlen saure Ammoniak ergibt sich demnach

$$= \frac{(\text{NH}_4)_2\ddot{C}_3}{2\text{HCl}} \cdot \frac{\alpha(t' - t)}{t'}$$

Die Destillation des Ammoniaks geschah aus einer



mit dem Hals nach oben gekehrten Retorte, deren Entwicklungsrohr an dem in die Salzsäure eintauchenden Ende mit einem zolllangen Kautschuckrohr überzogen war, welches ein massiver Glasstab verstopfte. Ein seitlicher Schnitt in die Wand des Kautschuckrohres gestattet den Austritt des Dampfstromes, aber nicht ein Zurücksteigen der Säure in die Retorte, wenn etwa der Druck darin sich minderte.

f) Der Salpeter wurde mit Zink und reiner Schwefelsäure in abgekühlter Flüssigkeit behandelt und das dabei entstandene Ammoniak mittelst bedeutenden Kaliüberschusses abdestillirt und wie in e) titrirt. Man erfährt aus der dort entwickelten Formel den Salpetergehalt, wenn an die Stelle von  $\frac{(\text{NH}_4)_2\text{C}_3}{2\text{HCl}}$  das Glied  $\frac{\overset{\text{K}}{\text{K}} \overset{\text{N}}{\text{N}}}{\text{HCl}}$  eingesetzt wird.

g) Das kohlen saure Kali und Kalihydrat wurden aus dem Kohlensäuregehalt ermittelt, welchen der getrocknete Niederschlag enthielt, den 1 Maass der zu untersuchenden Flüssigkeit mit der Lösung geschmolzenen Manganchlorürs lieferte.

Dieser Niederschlag enthielt aber ausser kohlen saurem auch Manganoxydulhydrat, welches durch das Kalihydrat gefällt war und aus der Bestimmung der Menge Mangans (als  $\text{Mn}_2\text{O}_4$ ) liess sich daher nach Abzug des entsprechenden  $\text{Mn}\overset{\text{C}}{\text{C}}$  auch die Menge Kalihydrat aus dem  $\text{Mn}$  berechnen. Von dieser erhaltenen Menge Kalihydrats ist jedoch die mittelst  $\overset{\text{C}}{\text{C}}$  aus dem KS entstandene Quantität in Abzug zu bringen.

Dieselben Verfahrungsweisen dienten auch zur Analyse des Pulverrauchs. (Siehe Taf. I. Fig. 1.)

Die in den Sammelröhren *ss* aufgefangenen Gase wurden nach den hinreichend bekannten Methoden Bunsen's analysirt. Rücksichtlich der einzelnen Daten verweisen wir auf das Original.

Die Verbrennungswärme des Schiesspulvers wurde in dem auf Taf I. Fig. 2. abgebildeten Apparat ermittelt. Die Messinghülse *a* enthielt das fein geriebene eingestampfte Pulver, an ihrer Erweiterung *a'* war ein gläsernes Rohr *b* eingekittet.

und dieses trug eingeschmolzen die beiden feinen Platindrähte  $p p$ , durch welche das Pulver galvanisch entzündet werden sollte. Diese ganze Vorrichtung stand in dem oben offenen Glascylinder  $B$  und dieser in dem anfangs offenen, dann bei  $f$  zugeschmolzenen  $C$  und dieser wiederum in dem mit Wasser gefüllten Messingcylinder  $A$ , der in einer Ausbauchung das Thermometer  $t$  und innen die mit den Drähten  $r$  befestigte Rührvorrichtung  $x x$  enthielt.  $C$  ruht mit ihrem Zapfen auf dem Korbe  $k$ , der auf dem Boden des Messingcylinders liegt und der letztere steht in einem hölzernen Kasten an einem gegen Temperaturwechsel geschützten Orte. Die gläsernen, messingenen und Platintheile des Apparats waren gewogen und wurden auf Wasserwerth reducirt.

Die Zahl, welche durch den Versuch erhalten wurde, ( $643,9^{\circ}$  s. oben), bedurfte einer Correction, insofern die entzündlichen Gase des Verbrennungsrückstandes in dem zugeschmolzenen Verbrennungsrohre auf Kosten der darin enthaltenen Luft verbrannten und einen kleinen Ueberschuss an Wärme lieferten. Diesen berechnen die Verf. zu  $24,4^{\circ}$  C.\*) nämlich aus 0.7125 Grm. Pulver.

0,00669 Grm. Kohlenoxydgas mit der Verbrennungswärme 2403 Favre-Silbermann.

0,00014 Grm. Wasserstoff mit der Verbrennungswärme 34462 Favre-Silbermann.

0,00128 Grm. Schwefelwasserstoff mit der Verbrennungswärme 2741 Favre-Silbermann.

Die Wärmevermehrung durch den vermehrten Gasdruck im geschlossenen Rohr vernachlässigen die Verf. als verschwindend klein.

Vergleicht man die corrigirte Zahl 619,5 mit derjenigen, welche sich als Verbrennungswärme des Pulvers berechnet, vorausgesetzt, dass seine verbrennlichen Bestandtheile in freiem Sauerstoff verbrennen, nämlich mit  $1039^{\circ}$  C.,

\*) Sollte die Zahl  $24,4^{\circ}$  nicht etwas zu hoch gegriffen sein, da die Verbrennung in Luft geschah und die Favre-Silbermann'schen Zahlen sich auf die in Sauerstoff beziehen? Jedenfalls ist die Differenz nur unbedeutend.

so macht sich der bedeutende Einfluss des im Salpeter enthaltenen Stickstoffs geltend, welcher die Wärmedifferenz zwischen jenen beiden Zahlen bindet, wenn er gasförmig wird.

Fasst man die Resultate der Untersuchungen der Verf. zusammen, so sind sie folgende:

1) Das Schiesspulver zersetzt sich niemals ganz vollständig unter den Umständen, unter denen es gewöhnlich verbrannt wird, kleine Antheile seiner drei Gemengtheile bleiben stets unverbrannt.

2) Die Zusammensetzung des festen wie gasförmigen Verbrennungsrückstandes ist anders als sie der theoretischen Voraussetzung nach sein sollte, selbst wenn die Zusammensetzung des Pulvers sehr nahe mit der Formel  $\overset{\cdot\cdot}{\text{K}}\overset{\cdot\cdot}{\text{N}}, \text{S}, 3\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}$  übereinstimmt.

3) Die Zusammensetzung des festen Verbrennungsrückstandes entfernt sich am meisten von der theoretischen, denn das Schwefelkalium macht davon nur einen kleinen Bruchtheil aus, während es ihn allein bilden sollte. Ueberwiegend sind vorhanden schwefelsaures und kohlen-saures Kali, demnächst Salpeter und unterschwefligsaures Kali.

4) Die Gesammtmenge der Gase beträgt nur kaum  $\frac{2}{3}$  von der theoretisch verlangten. In ihr befindet sich Sauerstoff neben verbrennlichen Gasen; Oxydationsstufen des Stickstoffs sind nicht darunter, dagegen Kohlenoxyd. Das Volum des Stickstoffs verhält sich zu dem der Kohlen-säure nahe wie 1:1,5, der Theorie nach sollte es sich wie 1:3 verhalten.

5) Die Flammentemperatur des brennenden Pulvers und der Druck der Pulvergase sind weit geringer als man bisher anzunehmen pflegte. Der Druck der Gase beläuft sich höchstens auf wenig mehr als 4300 Atmosphären.

## XXV.

## Ueber destillirtes Wasser.

Von

Dr. **Gustav Genth.**

Ueber die freiwillige Verdampfung des destillirten Wassers an der Luft oder in einem kleinen geschlossenen vor Staubzutritt geschützten Raume habe ich einige Beobachtungen gemacht, die in die Reihe der Erscheinungen über die Flächenanziehung gestellt werden müssen, da sie aus chemischen Begriffen nicht wohl erklärt werden können. Verdampft man nämlich einen Tropfen Regenwasser auf einem polirten oder auch nur reinen Glasplättchen, so gewahrt man zwar nach der freiwilligen Verflüchtigung keine eigentlichen Rückstände, wohl aber bei schief einfallendem Lichtstrahle ganz deutlich einen blassen Ueberzug an der Stelle des Tropfens und am Rande desselben eine haarfeine gleichsam wie eingätzte Linie, die scharf die Grösse des ehemaligen Tropfens umgrenzt. Stellt man das Glasplättchen vertical gegen den lichten Horizont, so verschwindet der scheinbare Ueberzug nebst der Umrandungslinie, erscheint aber sogleich beim schwachen Anhauchen wieder und zwar so deutlich und markirt, dass man versucht ist, die blasse Decke für einen gebliebenen Rückstand zu erklären. Im Augenblick des Anhauchens überzieht sich die ganze Glasfläche mit dem Hauche, mit alleiniger Ausnahme der Tropfenfläche, die auf der Hauchfläche gleichsam wie durchsichtig erscheint. Nur beim Verschwinden des Hauches bleibt die Tropfenfläche mit einem schwachen Ueberzuge zurück.

Man kann diesen Versuch mehr als hundertmal wiederholen, immer wird man nach dem Anhauchen die Stelle des Tropfens genau wiederfinden, selbst dann noch, wenn das Glas mit einem Tuch vorher getrocknet und gereinigt wurde.

Auch in diesem Falle erscheinen die Tropfenflächen

wie früher wieder, allein mit dem Verschwinden des Hauches sind auch die Flächen spurlos verschwunden.

Hieraus möchte sich nun der Schluss ziehen lassen, dass das Regenwasser, welches unter freiem Himmel nachdem es 3 Stunden anhaltend geregnet hatte, aufgefangen worden war, irgend einen Rückstand beim Verdampfen hinterlassen habe, weil nach dem Putzen der Glasfläche z. B. mit einem wollenen Tuche die Tropfenflächen nach dem Verschwinden des Hauches nicht mehr zu erkennen gewesen, obwohl sie noch im Augenblick des Anhauchens deutlich hervortraten.

Dieses führte mich darauf, das künstlich destillirte Wasser in gleicher Weise zu untersuchen, ich erhielt aber dieselben Resultate.

Auf Platinblech freiwillig an der Luft verdampft, erscheint die Tropfenfläche wie ein mattweisslicher Anflug wie ein Flecken auf einem hellseidenen Kleide, der aber im zerstreuten Tageslichte durchaus nicht sichtbar ist, sehr deutlich aber im directen Sonnenlichte wahrnehmbar wird. Beim Anhauchen der Platinfläche treten die Flächenpunkte als halbfettglänzende deutlich von der übrigen Fläche unterscheidbare Stellen hervor.

Es ist eine Eigenschaft dieser Stellen, auf welchen destillirtes Wasser langsam verdampft ist, dass sie beim Anhauchen entweder gar nicht oder nur äusserst wenig bedeckt werden, und dass sie auf der nebelblassen angehauchten Fläche wie durchsichtig von Weitem bemerkt werden können. Dieses ist sowohl bei Platin- als bei Glasflächen der Fall.

Nach gelindem Glühen des Platinblechs ist jede Spur der Tropfenflächen verschwunden und durch nichts mehr hervorzurufen.

Da die Annahme irgend eines festen Rückstandes völlig unstatthaft ist, so bleibt zur Erklärung der erwähnten Erscheinungen nichts als das bekannte Phänomen der Flächenanziehung übrig.

Die zum Wasser bestehende Adhäsionskraft bewirkt einen Zustand entweder höherer oder geringerer Empfindlichkeit, der von dem Zustand derjenigen Flächen, welche

vom Wasser nicht bedeckt waren jedenfalls verschieden und der vielleicht analog ist mit dem Zustand sehr fein polirter Metall- oder Spiegelplatten, welche beim Anhauchen bekanntlich den Hauch schnell entlassen, demnach keine Verwandtschaft zu Dämpfen und Gasen besitzen.

Vorstehende Thatsachen haben übrigens nichts mit der Beobachtung gemein, welche die Photographen an polirten Silberplatten machten, wenn sie dieselben mit destillirtem Wasser behandelten, nachher trockneten und nach dem Trocknen einen wie von unorganischen Rückständen herrührenden schwachen stellenweisen Ueberzug wahrnahmen. Dieser möchte wohl von höchst fein in der Atmosphäre suspendirtem Staub herrühren, der sich während des Trocknens aus der umgebenden Luft auf die Silberplatte ablagerte.

---

## XXVI.

### Ueber einige Nickelerze.

Von

Dr. C. Bergemann.

Von einem verschiedene Uranverbindungen führenden Gange bei Johann-Georgenstadt erhielt ich durch Hrn. Dr. Krantz ein krystallinisches Mineral, welches nach seiner äusseren Beschaffenheit ebenfalls uranhaltig zu sein schien\*). Bei der näheren Untersuchung desselben ergab sich jedoch sehr bald, dass dasselbe auch keine Spur von diesem Metalle enthielt, sondern bisher nicht beobachtete Verbindungen von Arsensäure und Nickeloxydul ausmachte.

Das fast handgrosse Bruchstück des Minerals, welches

\*) Das Exemplar wurde in einer von Dr. Krantz in Schneeberg 1857 angekauften Sammlung mit den obigen Angaben bezeichnet, vorgefunden.

ich zu sehen Gelegenheit hatte, bildete ein bis zwei Linien starke und scharfbegrenzte Lamellen von gelber und grüner Farbe, die meist durch eine dünne Schicht eines nickeloxydulhaltigen Eisenoxydes getrennt waren. Es fanden sich ferner in dem untersuchten Exemplar viele Höhlungen, ausgekleidet mit kleinen dunkelgrünen Krystallen und ebenso kommt in einigen derselben gediegen Wismuth vor.

Gegenstand der Untersuchung waren diese gelben und grünen Schichten und ferner die kleinen Krystalle der Höhlungen.

1) Die dunkelgrasgrüne Masse ist meistens krystallinisch, an einzelnen Stellen ins Bräunliche gehend und hier amorph und von matterem Ansehen, im Strich lichter, undurchsichtig, Härte = 4, spec. Gew. = 4,838; durch Glühen wird die Farbe nicht verändert. Beim Erhitzen im Glasrohr wird nichts Flüchtigtes ausgegeben.

Bei den Löthrohrversuchen entwickelt sich bei der Behandlung auf der Kohle ein starker Arsengeruch, indem der entsprechende Beschlag entsteht; mit Soda in der reducirenden Flamme zusammengesmolzen wird Arsen ausgetrieben, wobei sich kleine weisse glänzende und spröde Kügelchen von Arsennickel abscheiden, die dem Magnete stark folgen. Borax oder Phosphorsalz bringen hauptsächlich die Nickelreactionen hervor; indem sich zugleich die Gegenwart einer Spur von Kobalt zu erkennen giebt. Durch Löthrohrhitze wird das Mineral nicht geschmolzen.

Durch anhaltendes Glühen des bei 100° ausgetrockneten Pulvers entsteht ein so unbedeutender Gewichtsverlust, dass derselbe nur durch das Entweichen von einer noch zurückgebliebenen Spur von hygroskopischer Feuchtigkeit erklärt werden kann, obgleich die grüne Farbe des Minerals auf eine wasserhaltende Verbindung des Nickeloxyduls schliessen liess.

Durch Säuren, selbst durch Schwefelsäure wird das Mineral nur sehr schwierig vollständig zersetzt und wählt man zu den Versuchen die rein grasgrünen krystallinischen Theile, so hinterbleibt immer ein bedeutender Rückstand von tiefgrüner Farbe, der unter dem Mikroskop betrachtet, eine krystallinische Beschaffenheit zeigt. Dieser

in Säuren unlösliche Rückstand kommt ganz und gar mit den vollständig ausgebildeten Krystallen überein, die sich in den Höhlungen des Minerals finden. Auch durch Zusammenschmelzen mit kohlelsauren Alkalien erleidet dieser Rückstand keine Veränderung und wird dadurch nicht auflöslicher in Säuren gemacht.

Am vollständigsten und schnellsten erfolgt die Aufschliessung des Minerals durch Zusammenschmelzen mit kohlelsaurem Kali-Natron. Wird die geschmolzene Masse mit Wasser digerirt und werden die gelösten Theile abfiltrirt, so hinterbleibt ein braunes Pulver, welches sich etzt leicht und vollständig in Säuren lösen liess. Benutzt man aber zu dem Versuche nur die dunkelgrünen krystalinischen Parthien des Minerals, so hinterbleiben, wie angegeben, schwerere grüne Theile, die der Einwirkung der Säuren widerstehen und sich vollständig dadurch von den braunen trennen lassen. Diese unlöslichen Theile bilden offenbar nur eine Einmischung in der im Ganzen krystalinischen Masse.

Bei dem Zusammenschmelzen mit Alkalien werden Arsensäure und Phosphorsäure von diesen aufgenommen und die Metalloxyde blieben vollständig nach dem Ausaugen zurück. Sie bestehen aus Nickel, Kobalt, Kupfer, Wismuth nebst einer Spur Eisen.

Die quantitative Zusammensetzung des Minerals ist:

		Sauerstoff.	
Ni	62,07	13,15	
Co	0,54	0,12	} 13,35
Cu	0,34	0,06	
Bi	0,24	0,02	
As	36,57	12,71	} 12,78
P	0,14	0,07	
Fe	Spuren.		
	99,90		

Da Ni und As als die wesentlichen Bestandtheile des Minerals anzunehmen sind, so würde sich nach dem Resultate der vorstehenden Analyse dafür die Formel  $\text{Ni}_5\text{As}$  ergeben und sich die Zusammensetzung berechnen zu:



Ni	61,968
As	38,012
	100,000

Wenn das Mineral sich auch durch seine Zusammensetzung als eine eigene Species charakterisirt, so dürfte doch zweckmässiger erst dann für dasselbe ein Name zu wählen sein, wenn es in grösserer Menge aufgefunden sein wird.

2) Die gelben Schichten des Gesteins bestehen ebenfalls aus arsensaurem Nickeloxydul und beide Bestandtheile sind in dem Verhältnisse mit einander verbunden, wie sie in unreinem Zustande und in Verbindung mit 8 At. H<sub>2</sub>O im Nickelocker vorkommen. Jedoch ist, so viel mir bekannt, eine solche wasserfreie Verbindung noch nicht beobachtet worden.

Das Mineral hat bei einem gleichsam zusammengefrittetem Ansehn eine schwefelgelbe Farbe mit einem Stich ins Grünliche, ist amorph, von Flussspathhärte = 4, das spec. Gewicht beträgt 4,982.

Beim Erhitzen im Glasrohr wird nichts verflüchtigt und bei den Löthrohrversuchen zeigt es das oft beschriebene Verhalten des Nickelockers; indessen sind bei dem Zusammenschmelzen mit den Flussmitteln die Reactionen des Kobalts kaum zu bemerken.

Säuren greifen das Mineral sehr wenig und nur langsam an. Die Analyse wurde daher ebenfalls in der Weise ausgeführt, dass dasselbe durch Zusammenschmelzen mit kohlensaurem Kali-Natron aufgeschlossen wurde.

Die Zusammensetzung ist:

	Sauerstoff.	
Ni	43,24	10,22
Co	0,21	
Cu	0,57	
Bi	0,62	
As	50,53	17,54
P	Spuren.	
	100,17	

Das Mineral bildet demnach  $\text{Ni}_4\text{As}$  und besteht nach der Berechnung aus:

Ni	49,455
As	50,545
	100,000

3) Die oben erwähnten kleinen Krystalle, welche in den Höhlungen mit gediegen Wismuth in diesen verschiedenen Verbindungen von Nickeloxydul mit Arsensäure vorkommen und mit der in dem  $\text{Ni}_5\overset{\cdot\cdot}{\text{As}}$  verbreiteten Masse übereinstimmen, bestehen, nach allen Versuchen, welche ich mit denselben angestellt habe, allein aus reinem Nickeloxydul.

Die Krystalle haben meist nur eine Grösse von  $\frac{1}{2}$  Linie und bilden vollkommen ausgebildete reguläre Octaëder, oft mit Granatoëderflächen; sie sind von dunkel pistaziengrüner Farbe, besitzen dabei Glasglanz und sind durchsichtig, der Strich erscheint braunschwarz; die Härte steht zwischen Apatit und Feldspath, 5--6; ihr spec. Gewicht fand ich im Mittel von 5 Wägungen = 6,398.

Dieses Nickeloxydul wird von Säuren, selbst bei anhaltendem Digeriren des feinsten Pulvers, fast gar nicht angegriffen und verändert sich beim Zusammenschmelzen mit reinen oder kohlen-sauren Alkalien ebenso wenig.

Die Farbe des zu den Versuchen angewendeten Pulvers bleibt dabei ein dunkles Grün und der Glanz der Flächen kleiner Krystalle spiegelnd. Um dieses Nickeloxydul vollständig zur Auflösung zu bringen, musste das geschlämmte Pulver wiederholt mit zweifach-schwefelsaurem Kali geschmolzen werden.

Bunsen beobachtete schon vor langer Zeit ein künstliches krystallinisches Nickeloxydul und Regnault\*) erhielt eine ähnliche Masse von hell-olivengrüner Farbe als zarten Anflug, als Wasserdämpfe über glühendes Nickel geleitet wurden; ebenso erwähnt Genth\*\*) ein solches, giebt aber das spec. Gewicht desselben zu 6,605 an.

\*) Dies. Journ X, 141.

\*\*) Ann. d. Chem. u. Pharm. LIII, 139 u. dies. Journ. XXXVII, 122—224.

*Nickelarsenikglanz.*

Ein neueres Vorkommen ausgezeichnet schöner Krystalle dieses Minerals und namentlich regulärer Octaëder mit untergeordneten Hexaëder- und Pentagondodecaëder-Flächen auf der Pflingstwiese bei Ems, veranlasste mich, mit diesem eine Analyse auszuführen, zumal da Schnabel\*) nur eine derbe Varietät von diesem Fundorte zum Gegenstande der Untersuchung gemacht hat.

Die Resultate der Analyse waren:

S	19,04
As	45,02
Sb	0,61
Ni	34,18
Co	0,27
Fe	1,02
	<hr/>
	100,14

Nach der Formel  $\text{Ni}_2\text{AsS}_2$  oder  $\text{NiS}_2 + \text{NiAs}$  berechnet würde die Zusammensetzung sein:

Ni	35,546
As	45,198
S	19,256
	<hr/>
	100,000

## XXVII.

## Notizen.

1) *Bilder mittelst Jod und Guajakharz darzustellen.*

Von L. E. Jonas, Apotheker in Eilenburg.

Die von mir gemachte Beobachtung, dass Joddämpfe, indem sie über Flächen streichen, sich in Form der feinsten Jodkrystalle an die vorhandenen Erhabenheiten ablagern, führte mich in Verbindung mit den Eigenschaften des Guajakharzes, zu einem Verfahren, Abdrücke von Zeichnungen herzustellen. Das chemische Verhalten einer weingeistigen Guajakharzlösung zu den Haloiden.

\*) Ver. d. naturh. Ver. d. preuss. Rheinl. VIII. Jahrg. p. 307.

von denen vorzugsweise das Jod die blaue Farbe des Guajaks hervorruft, lässt leicht einsehen, dass eine Lithographie, überhaupt jedes Bild, das durch Druckerschwärze oder solche Farben hervorgebracht ist, denen keine Glätte weder durch Lack noch Gummi ertheilt worden, nachdem es Joddämpfen ausgesetzt worden, eine blau gefärbte Copie geben muss, wenn es auf ein mit Guajaktinctur befeuchtetes Papier gepresst wird. Der Versuch bestätigt diëss sofort.

Wenn nun gleich bis zu einem gewissen Grade von Deutlichkeit jeder Zeit mit bewunderungswürdiger Schnelligkeit die Gegenstände sich abdrücken lassen, so bedarf es doch, um ganz getreue Copien zu erzeugen, einiger Uebung. Denn die durch so einfachen Druck hervorgehenden Bilder sind negativer Art; darunter verstehe ich solche, deren Schlagschatten von Rechts nach Links fallen, während die positiven Bilder das Umgekehrte zeigen müssen. Um nun letztere, die den Gegenstand in richtiger Abbildung zeigen, darzustellen, müssen die vom Jod getroffenen Stellen das Guajakpapier auf das Schärfste durchdringen.

Dazu bedarf es folgender Vorrichtung:

1) Eines Papiers, das von einer besondern eigenen Stärke, Egalität, Festigkeit, Glätte und ausserdem ganz frei von Amylon ist.

2) Einer weingeistigen Guajakharzlösung, welche vorzugsweise die Eigenschaft hat, sich blau zu färben, (wie die chemischen Lehrbücher nachweisen 1 Theil Harz, 32 Theile Weingeist-Alkohol.)

3) Der Innehaltung eines bestimmten Grades von feuchter Beschaffenheit im Augenblick des Druckes und der Unterlagen des zum Druck bestimmten Papiers mittelst jener Guajaklösung.

4) Kräftiger Druck, möglichst mit Hülfe einer Presse auf das Original, welches durch vorhergegangene Uebung passend jodirt sein muss, dass das Jod das Papier durchdringen kann.

Je zarter und reiner das Bild oder die Schrift ist, welche abgedrückt werden soll, desto trefflicher der Erfolg. Doch nicht allein solche Drucksachen, sondern jeder Gegen-

stand, der scharfe Erhabenheiten und Flächen bietet, kann durch Vorrichtungen in Abdruck gebracht werden; dazu gehören vorzüglich Theile von Pflanzen, wie solche nur der Hergang unter Naturselbstdruck bekannt liefert.

Um der Sache einen reellen Werth zu geben, mangelt mir noch augenblicklich die zur Vollendung solcher Abdrücke als Bilder nothwendige Fixirung des blauen Guajakharzes. Sollte diess auch nicht gelingen, so wird dennoch diese chemische Naturselbstabbildung immer eine angenehme, überraschende Unterhaltung und ein Vergnügen gewähren, das der Veröffentlichung dieses Versuchs werth ist.

## 2) *Bereitung von Einfach-Schwefelkalium.*

Dr. A. Baur (Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch zu Wien. Bd. XXX, No. 16) ist bei seinen Versuchen über Bereitung von Einfach-Schwefelkalium zu folgenden Resultaten gekommen:

1) Durch Reduction von schwefelsaurem Kali mittelst Kohle kann nie reines Einfach-Schwefelkalium erhalten werden.

Es bilden sich nämlich immer neben Einfach-Schwefelkalium ein höheres Schwefelkalium und freies Alkali, indem die Schwefelsäure des schwefelsauren Kali früher reducirt wird als das Kali, wodurch ein Gemenge eines höheren Schwefelkaliums mit Kaliumoxyd entsteht, und weil

2) beim weiteren Erhitzen dieses höheren Schwefelkaliums mit Kohle und Alkali, wenn letzteres auch in grossem Ueberschusse vorhanden ist, kein Einfach-Schwefelkalium mehr gebildet wird.

3) Der Wasserstoff als Reduktionsmittel des schwefelsauren Kalis angewendet, verhält sich in dieser Beziehung ebenso wie die Kohle.

4) Durch Einwirkung von Schwefelwasserstoffgas auf vollkommen trockenes kohlen-saures Kali bei einer bis 160° C. steigenden Temperatur wird nur sehr wenig Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium gebildet.

5) Bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf gelöstes kohlen-saures Kali wird die Kohlensäure durch den Schwefelwasserstoff nicht ausgetrieben, sondern es wird zweifach-kohlen-saures Kali und eine äquivalente Menge von Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium gebildet.

6) Eine Lösung, bereitet durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in Kalilösung und nachheriges Hinzufügen einer gleichen Menge von Kali, kann durch Kohlensäure vollkommen zerlegt werden.

Diess ist auch der Grund, warum eine mit Schwefelwasserstoff gesättigte Lösung von kohlen-saurem Kali fort und fort nach Schwefelwasserstoff riecht. Die Schwefel-Verbindung wird durch das zweite Aequivalent der Kohlen-säure wieder zerlegt.

7) Alle ermittelten Thatsachen sprechen dagegen, dass eine Lösung, bereitet durch Vermischen einer mit Schwefelwasserstoffgas gesättigten Kalilösung mit einer gleichen Menge von Kali Einfach-Schwefelkalium enthält, sprechen also auch dagegen, dass sich das Schwefelkalium unzer-setzt im Wasser zu lösen vermag.

Wenn also ein Einfach-Schwefelkalium existirt, so kann es nur in festem Zustande bestehen und vielleicht auf directem Wege bereitet werden, worüber der Verf. weitere Mittheilungen in Aussicht stellt.

---

### 3) Rumicin.

Das zuerst von Buchner und Herberger im unreinen Zustande dargestellte und als *Lapathin* beschriebene, nachher von Geiger aus *Rumex patientia* rein dargestellte Rumicin ist von K. v. Thann aus *Rumex obtusifolius* (*Rad. lapathi acuti* der Officinen) dargestellt und analysirt worden. Die Resultate stimmen mit der von Gerhardt für die, in *Parmelia parietina* und in der Rhabarberwurzel vorkommende, Chrysophansäure vorgeschlagenen Formel  $C_{14}H_{10}O_4$ , überein. Auch das Verhalten des Rumicins ist dasselbe wie das der Chrysophansäure; beide Substanzen sind zufolge der sorgfältigen Vergleichung von Thann's

identisch. (Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Wien. Bd. XXXI, No. 18.)

#### 4) Ueber Caprylalkohol und Caprylaldehyd.

Die bei der Destillation des Ricinusöls mit Kali entstehenden Producte hat G. Dachauer (Ann. d. Chem. u. Pharm. CVI, 269) von Neuem untersucht, da die Ungewissheit über das sogenannte Caprylaldehyd noch nicht ganz beseitigt ist. Der Verf. fand, wie Städeler (s. dies. Journ. LXXII, 241), dass das genannte Aldehyd in der That nichts anderes als ein Aceton, das Methylönanthol, sei, dass aber Städeler's Annahme, der bei der Destillation zugleich sich bildende Alkohol sei Oenanthalkohol, nicht zutreffe, wenigstens nicht für die von ihm gewonnene Substanz. Vielmehr zeigten die Analysen, dass dieselbe Caprylalkohol sei.

Es wurde das zwischen 174—178° übergehende Destillationsproduct direct mit Phosphorchlorid behandelt, das Destillat mit Wasser gewaschen und ein bei 171—173° siedendes Product aufgefangen. Dieses hatte die Zusammensetzung des *Chlorcapryls*  $C_{16}H_{17}Cl$ .

		Berechnet.
C	64,1	64,4
H	11,5	11,4
Cl	23,9	24,4

Das Chlorönanthyl würde verlangen 62,2 p. C. C. und 26,7 p. C. Cl.

Der durch saures schwefligsaures Natron vom Methylönanthol befreite Caprylalkohol verwandelte sich durch Natrium in eine gelbe dicke Masse, die mit Chloracetyl den *essigsauern Caprylätber* lieferte. Dieser ist eine in Wasser unlösliche dünne Flüssigkeit von 191—192° Siedepunkt und der Zusammensetzung  $C_{20}H_{38}O_4$ .

		Berechnet.
C	70,0	69,7
H	11,9	11,6

Der sorgfältig gereinigte Caprylalkohol hatte einen Siedepunkt von 178° und bestand in 100 Th. aus:

	Berechnet nach	
	$C_{16}H_{32}O_2$ .	
C	73,8	73,8
H	13,9	13,8

Das aus seiner Verbindung mit saurem schwefligsauren Natron ausgeschiedene Methylönanthol gab mit Phosphorsuperchlorid ein Destillat, welches mit Wasser gewaschen ein Oel lieferte und dieses ging grösstentheils bei 190—200° über. Dieses Oel war Chlorcaprylen,  $C_{16}H_{32}Cl_2$ , denn es enthielt 38,9 p. Chlor, berechnet 39,1.

Direct aus Caprylen und Chlor bei Anwesenheit von Wasser dargestellt wurde ein Chlorcaprylen erhalten, welches ebenfalls zwischen 197 und 200° destillirte und 39,4 p. C. Chlor enthielt.

#### 5) Verbindungen des Sulfäthyls, des Aethyl- und des Methyläthers mit Quecksilberjodid.

A. Loir hat (*Compt. rend.* 1858. t. XLVI. (No. 26) p. 1280) ebenso wie er früher die Verbindungen dieser Aether mit den Metallchlorüren untersucht hat (s. dies Journ. LIX, 396) nun die Verbindungen derselben mit Quecksilberjodid darzustellen versucht.

Das Sulfäthyl giebt, wie der Verf. gezeigt hat, mit Quecksilberchlorid zusammengebracht, die Verbindung  $C_4H_8S, HgCl$ . Die Verbindung dieses Aethers mit Quecksilberjodid lässt sich nicht direct darstellen, sie bildet sich aber, wenn die beiden Körper im Entstehungsmomente zusammentreffen.

So entsteht sie, wenn man ein Gemenge von Alkohol, Jodäthyl und der Verbindung  $C_4H_8S, HgCl$  in einer zugeschmolzenen Röhre während einiger Stunden auf 160° erhitzt. Der Jodwasserstoffäther reagirt auf das Chlorid dieser Verbindung, wie auf reines Quecksilberchlorid und giebt Chlorwasserstoffäther und Quecksilberjodid, wie diess Schlagdenhauffen gezeigt hat. Das Jodid verbindet sich alsdann mit dem Schwefelwasserstoffäther. Die Röhre



enthält zwei Schichten von Flüssigkeiten; die untere gelbe Schicht wird schnell fest, die obere giebt beim Erkalten einen gelben krystallinischen Körper.

Nach einem zweiten Verfahren erhitzt man auf dieselbe Weise in einer zugeschmolzenen Röhre feines Pulver von Quecksilbersulfuret mit einem Gemenge aus Jodäthyl und Alkohol. In Folge einer gegenseitigen Reaction setzt sich nach dem Erkalten ein gelber krystallinischer Körper ab, den man von dem nicht zersetzten Sulfuret trennt. Nach dieser letztern Methode erhält man mit anderen Sulfureten gleichfalls krystallinische Verbindungen.

Die nach diesen zwei Methoden erhaltene gelbe Verbindung wird durch kochenden Alkohol, in welchem sie wenig löslich ist, gereinigt und über Schwefelsäure getrocknet, sie hat dann das Ansehen von Schwefel.

An einem harten Körper gerieben ändert sich ihre Farbe nicht. Die Verbindung schmilzt bei  $110^{\circ}$  und krystallisirt durch Erkalten in strahlenförmig angeordneten Nadeln. Bei  $180^{\circ}$  zersetzt sie sich unter Entwicklung von Schwefeläthyl und Verflüchtigung von gelbem Quecksilberjodid, das in die rothe Modification übergeht.

Die Analyse führte zu der Formel:  $C_4H_8S, HgJ$ .

In 100 Theilen:

	Gefunden.	Berechnet.
Kohlenstoff	8,25	8,8
Schwefel	6,40	5,9
Wasserstoff	2,50	1,8
Quecksilber	35,75	36,7
Jod	47,90	46,8
	<u>100,80</u>	<u>100,0</u>

Die Verbindung des Schwefelmethyls mit Quecksilberjodid erhält man gleichfalls nach oben erwähnten zwei Methoden, wenn man statt der Aethylverbindung die Methylverbindung anwendet.

Das auf diese Weise erhaltene gelbe und durch kochenden Alkohol gereinigte Product schmilzt bei  $87^{\circ}$  und zersetzt sich bei  $165^{\circ}$  unter Bildung von Schwefelmethyl und Quecksilberjodid. Es besteht aus:

	Gefunden.	Berechnet nach $C_2H_2S, HgJ$ .
Kohlenstoff	4,1	4,6
Quecksilber	37,3	38,7

**6) Vorkommen von Quecksilber im Boden der Stadt Montpellier.**

Bereits im Jahre 1760 ist von Abbé Sauvages, Amoureux, Gouan und Gensanne das Vorkommen von Quecksilber im Boden, auf welchem Montpellier steht, beobachtet worden. Später hat Poitevin nachgewiesen, dass sich dasselbe hauptsächlich in den Strassen Carbonerie, de l'Université, la Grand'Rue und Halle aux Poissons findet. An diesen letztern Orten hat es de Rouville neuerdings beobachtet.

Marcel de Serres macht über diesen Gegenstand (*Compt. rend.* 1858. t. XLVI. (No. 1) p. 53) folgende weitem Mittheilungen. Er hatte im März 1837 beim Grundgraben in der Grand'Rue eine gewisse Menge Quecksilber gesammelt und in No. 33 des Courrier du Midi darüber berichtet. Ebenso fand er es in einem Kalkmergel, der durch seine Unfruchtbarkeit ausgezeichnet war. Es ist begleitet von Quecksilberchlorür, das bisweilen krystallisirt ist. De Serres hat die Verbindung in Form von ausserordentlich dünnen cylindrischen Verzweigungen in der Grand'Rue gefunden. Dasselbe beobachtete Poitevin, welcher diese Verästelungen ablösen konnte, ohne dass das Quecksilber auslief. In neuen Gräben fand der Verf. kein Calomel, sondern nur Quecksilber in ausserordentlich kleinen Tröpfchen, die aber in Myriaden vorhanden sind und von allen Seiten zusammenfliessen, wenn man das Gestein durch Anklopfen erschüttert.

Das Terrain, in welchem sich das Quecksilber findet, ist wegen der Bebauung sehr schwer genau zu untersuchen.

Die erste Schicht besteht aus einem röthlichen Absatz, ähnlich dem, welcher einen grossen Theil der Knochen führenden Höhlen anfüllt; nur findet sich in dem der Halle aux Poissons keine Spur von Geschieben. Unter dieser Schicht, von geringer Dicke, liegt ein graulicher Mergel, der sehr viel kalkigen Sand und Gerölle aber sehr wenig quarzige Gerölle enthält, die grössten sind kleiner als eine Faust. Diese Geröllschicht ist nicht ganz 3 Meter

mächtig, darunter liegt eine schwache Schicht weisslichen Mergels, der mit alten Bauten zusammenzuhängen scheint.

Unter diesen Schichten findet sich eine dünne Schicht von kalkigem Sandstein von schwachem Zusammenhang mit einem kalkigen Conglomerat, dessen Geschiebe kleiner als die des obern Mergels sind. In den Spalten dieser Gesteine liegen die Quecksilberkugeln. Dieses Vorkommen ist um so interessanter, als es das einzige ist, wo dieses Metall sich in so neuen Formationen findet, deren Schichten ein gewissermaassen untrennbares System bilden. Jedenfalls gehört dieses System der vierten Formation an.

Uebrigens scheint das Quecksilber auf solche Höhe nur in Folge eines Sublimationsprocesses und nicht durch Zersetzung des Quecksilberchlorürs gekommen zu sein, auch wäre die Gegenwart dieser Verbindung in so jungen Formationen eben so schwer einzusehen, wie die des gegenebenen Quecksilbers.

Der Verf. bemerkt noch, dass das Quecksilber in verschiedenen Theilen von Montpellier gefunden wird, hauptsächlich aber in der Gegend des Marktes, dass es aber nirgends mit Zinnober zusammen, wohl aber einigemal mit Quecksilberchlorür vorkommt.

#### 7) Eine krystallisirte Verbindung von Chrom und Aluminium

erhielt Wöhler zufällig, als Chromchlorid durch Aluminium zersetzt wurde (Ann. d. Chem. u. Pharm. CVI, 118).

Ein Gemenge von 1 Theil Chlorkalium und 2 Theilen violettem Chromchlorid wird mit Aluminium in einem Tiegel so geschichtet, dass das Aluminium in der Mitte des Salzes liegt und bis zum Schmelzen der Masse erhitzt. Man nimmt 2 Theile Salz auf 1 Theil Aluminium. Nach dem Erkalten wird der Tiegel in Wasser gelegt und es hinterbleibt dann die neue Verbindung in feinen Krystallnadeln, welche durch Kochen mit Natronlauge vom überschüssigen Aluminium befreit werden.

Die Krystalle sind quadratische Tafeln und quadratische Prismen mit gerader Endfläche und Abstumpfungen

der Seiten- und Endkanten (wie Idokras), laufen beim Glühen an der Luft mit Stahlfarben an, werden von Natronlauge und concentrirter Salpetersäure nicht angegriffen und lösen sich in Salzsäure mit grüner Farbe unter Abscheidung von Siliciumoxyd. In trockenem Chlorwasserstoff bildet sich aus der schwach glühenden Krystallmasse Siliciumchlorür, farbloses Chromchlorür und Chloraluminium.

Merkwürdig ist das Verhalten der Verbindung gegen warme concentrirte Schwefelsäure; sie oxydirt sich zu einer grünen Masse, indem sich Wasserstoff entwickelt und Schwefel abscheidet. Augenscheinlich entsteht letzterer aus schwefliger Säure, die (wie beim Kupfer) theilweise Schwefelmetall bildet, welches sich mit dem Säurehydrat unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff zerlegt und dieser tritt in Wechselwirkung mit der schwefligen Säure.

Die Krystalle sind schwerer schmelzbar als Nickel und bilden geschmolzen harte und spröde Metallmassen von 4,9 spec. Gew., welche bei Anwesenheit von überschüssigem Aluminium durch Natronlauge angegriffen werden und dann keine bestimmte Verbindung mehr hinterlassen.

Die Analyse ergab nachstehendes Resultat und wurde so ausgeführt:

Die salzsaure Lösung, von welcher Siliciumoxyd abgeschieden und als Si gewogen war, versetzte man mit überschüssiger Natronlauge und sättigte mit Chlorgas. Nach Entfernung des überschüssigen Chlors durch Erwärmung wurde mit kohlen-saurem Ammoniak die unter-chlorige Säure zerstört und die Thonerde völlig gefällt; die Chromsäure des Filtrats reducirte man wie gewöhnlich mit Alkohol und bestimmte sie als Chromoxyd, durch Ammoniak gefällt.

Zusammensetzung in 100 Th. a. geschmolzen, b. krystallinisch ungeschmolzen.

	a.	b
Chrom	63,00	63,05
Aluminium	29,08	27,71
Silicium	4,37	5,03
Eisen	3,30	2,61
	<hr/> 99,75	<hr/> 98,40

Kiesel und Eisen sind Verunreinigungen des angewandten Aluminiums. Nach Abzug derselben bleibt die Relation des Chroms zum Aluminium = 66,08 : 33,92, die Verbindung  $AlCr$  würde 66,08 Cr und 33,92 Al fordern. Es ist aber überhaupt schwer, eine Formel aufzustellen, da vielleicht das Silicium mit zur Verbindung gehört, wenigstens fand es sich reichlich auch in den best ausgebildeten sehr glänzenden Krystallen.

### 8) Ueber Schwefelsäure-Derivate der Pflanzenbasen.

Von P. Schützenberger.

(Compt. rend. 1858. t. XLVII. (No. 5.) p. 235.)

Chinin und Cinchonin lösen sich in rauchender Schwefelsäure, wenn man diese Lösung nach einiger Zeit mit Wasser verdünnt, so erzeugt Ammoniak darin keinen Niederschlag. Die andern Alkaloide verhalten sich ebenso. Ich habe speciell das Verhalten der oben genannten untersucht.

Die sehr mit Wasser verdünnte schwefelsaure Lösung wurde mit Baryt gesättigt, der schwefelsaure Baryt abfiltrirt und das Filtrat im Wasserbade verdampft, man erhielt in zwei Fällen einen farblosen Syrup, welcher sich nur langsam zu einer glasigen, durchscheinenden und zerreiblichen Masse eintrocknen liess, die in allen Verhältnissen in Wasser löslich aber nicht zerfließlich war; sie schmeckte schwach bitter, bei Chinin etwas stärker als bei Cinchonin. Die zwei Producte sind Barytsalze zweier saurer Schwefelsäure-Derivate des Chinins und Cinchonins; man kann letztere *Sulfochinin-* und *Sulfocinchoninderivate* nennen.

Beide Producte geben beim Verbrennen mit Salpeter und Auswaschen des Rückstandes mit Wasser schwefelsauren Baryt, während die Waschwässer keine Schwefelsäure enthalten.

Schwefelsäure und Baryt sind darin in äquivalenten Mengen enthalten.

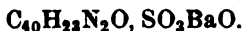
0,814 Grm. sulfochininsaurer Baryt (bei 100° getrocknet, wobei alles Wasser entweicht) gaben nach dem Glühen 0,220 Grm. schwefelsauren Baryt oder 27,02 p. C.

Diess entspricht der Formel:



welche 26,99 p. C. BaO, SO<sub>3</sub> erfordert.

0,615 Grm. sulfocinchoninsaurer Baryt gaben bei 100° getrocknet 0,172 Grm. BaO, SO<sub>3</sub>, entsprechend 28,13 p. C. Die nachstehende Formel erfordert 28,03 p. C.



Man erhält die zwei neuen Säuren, indem man die Barytsalze mit der äquivalenten Menge Schwefelsäure zersetzt. Sie sind fest, nicht krystallisirbar, in allen Verhältnissen in Wasser löslich, löslich in Alkohol und schmecken sauer. Ihre Zusammensetzung wird durch die Formeln ausgedrückt:



welche von den Formeln des basisch-schwefelsauren Chinins und Cinchonins nur durch einen Mindergehalt von 1 Aeq. Wasser unterschieden sind.

Die Constitution dieser Verbindungen ist ein Argument mehr für die von den meisten Chemikern angenommenen Formeln:



Dieselbe Reaction tritt auch bei andern Alkaloiden ein, jedem derselben entspricht eine gepaarte Schwefelsäure von der Formel  $\text{ASO}_3$ .

### 9) Ueber ein Verfahren, Zucker zu raffiniren.

Die Methode, die färbenden organischen Bestandtheile aus Zuckerlösungen mittelst Ochsenblut zu entfernen, hat Daubeny durch ein zweckmässigeres Mittel ersetzt und liess besteht in der Anwendung von Thonerdesuperphosphat (*Report of the Brit. Assoc. Dublin. 1857. p. 45*).

Man hat dabei den Vortheil, dass diejenigen Bestandtheile des Ochsenbluts, welche in der Zuckerlösung verbleiben und eine nachmalige Gährung und leichte Zersetzbarkeit derselben veranlassen, bei Anwendung jenes Salzes wegbleiben. Auch schlägt das Superphosphat eine so viel grössere Menge Unreinigkeiten nieder, dass nachher eine viel geringere Menge Thierkohle zur völligen Entfärbung erforderlich ist, als wenn man Ochsenblut angewendet hätte.

Man braucht auf die Tonne gewöhnlichen Zuckers in der Regel nicht mehr als 12 Unzen Superphosphat, während dazu 1—4 Gallonen Ochsenblut erforderlich sind.

Der Verf. meint, dass auch zu andern Reinigungsprocessen das Thonerdesuperphosphat gute Dienste leisten werde.

#### 10) Silber im Meerwasser.

Die zuerst von Field bestätigte Beobachtung Malguti's (s. dies. Journ. LXXI, 516) ist auch von Bleekrode (Pogg. Ann. CII, 478) an den Schiffsbeschlügen niederländischer Indiensfahrer wiederholt. Das Metall war englisches *yellow metal* (Kupfer-Zink) und zu jeder Probe wurde 1 Kilogramm genommen. Der Beschlag hatte 5—6 Jahre auf dem Schiffe gesessen.

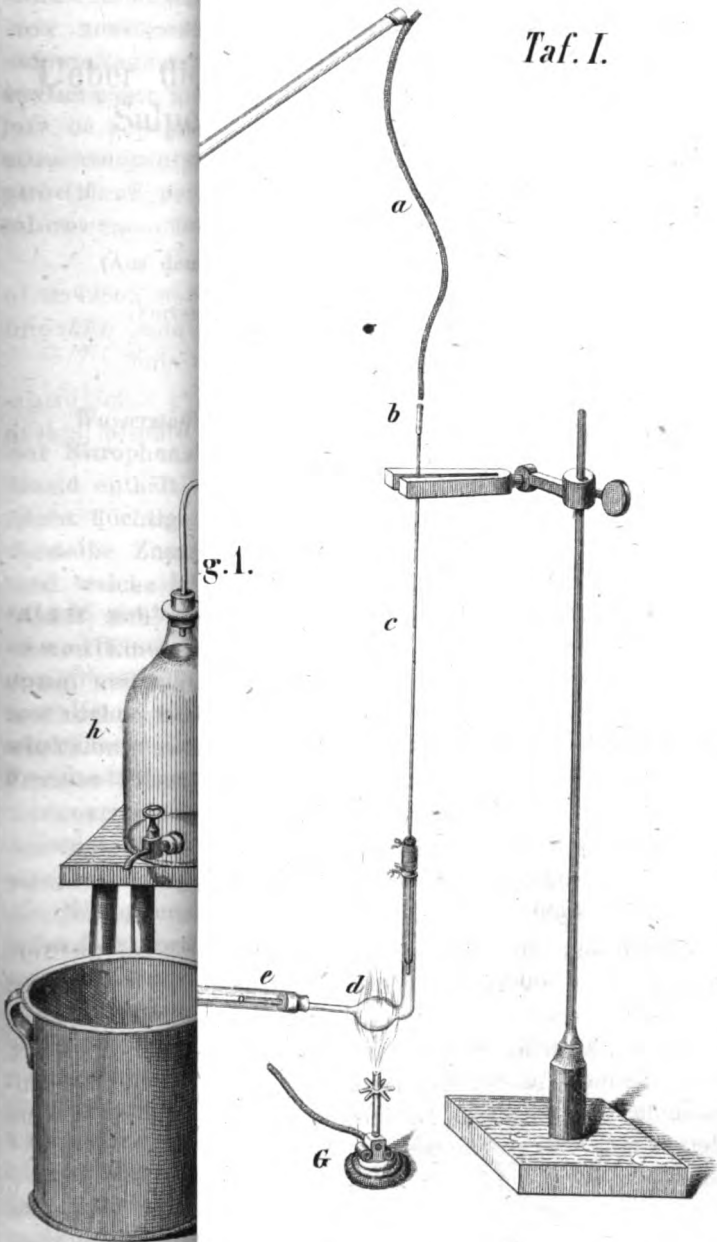
Es enthielten in zwei Versuchen

1000 Kilo Metall 270 Grm. Silber.

1000 „ „ 341 „ „

Setzt man den Silbergehalt auf 300 Grm., so werden, da jedes Jahr 300000 Kilo Metall zu Beschlügen verbraucht und diese circa jedes 6. Jahr erneuert werden, in je 6 Jahren 90 Kilo Silber aus dem Meerwasser reducirt. Diese bleiben in der Legirung (bis jetzt), denn die unbrauchbaren Beschlüge werden bei der Fabrikation neuen Metalls mit eingeschmolzen.

Taf. I.







## XXVIII.

## Ueber die Producte der Einwirkung der Salpetersäure auf die Phensäure.

Von

J. Fritzsche.

(Aus dem *Bullet. de St. Petersbourg. No. 394. 395.*)

(Fortsetzung von Bd. LXXIII, p. 293 resp. 314.)

## II. Isonitrophensäure.

**Wasserstoffsalz.** (Freie Säure). Der bei der Bereitung der Nitrophensäure im Destillationsgefässe bleibende Rückstand enthält, wie ich bereits angeführt habe, eine neue, nicht flüchtige krystallinische Säure, welche vollkommen dieselbe Zusammensetzung hat, wie die Nitrophensäure, und welche ich deshalb *Isonitrophensäure* nennen will. Sie bildet sich gleichzeitig mit der Nitrophensäure bei der ersten Einwirkung der Salpetersäure auf die Phensäurelösung, und man kann ihre Gegenwart bald nach dem ersten Aufkochen und dem Aufhören der ersten stürmischen Entwicklung rother Dämpfe nachweisen, wenn man die filtrirte Flüssigkeit mit einem grossen Ueberschusse von Aetznatronlauge versetzt, wodurch das in überschüssiger Aetznatronlauge schwerlösliche Natriumsalz der Isonitrophensäure krystallinisch gefällt wird. Will man aber zuerst die Nitrophensäure aus der Flüssigkeit abdestilliren, was jedenfalls vortheilhaft ist, und die Isonitrophensäure erst aus der rückständigen Flüssigkeit abscheiden, so hat man sich vor einem Ueberschusse von Salpetersäure zu hüten, weil ein solcher dabei die Isonitrophensäure ganz oder wenigstens theilweise in Binitrophensäure überführt. Die Gegenwart dieser letzteren erkennt man daran, dass die Flüssigkeit, wenn man sie nach dem Filtriren ungefähr 24 Stunden der Ruhe überlässt, farrenkrautartige, in Wasser sehr schwerlösliche Krystalle absetzt; gewöhnlich scheidet sich dabei auch eine ölartige Säure ab, welche

erst nach längerem Aussetzen an die Luft theilweise durch Ausscheidung von Isonitrophensäurekrystallen erstarrt. Um die Bildung der Binitrophensäure zu verhindern, ist es daher zweckmässig, die für die Nitrophensäure angegebene Menge der Salpetersäure möglichst zu verringern, und um eine möglichst concentrirte Lösung der Isonitrophensäure als Rückstand zu erhalten ist es ferner gut, auch nur eine möglichst geringe Menge Wasser zur Auflösung der Phensäure anzuwenden. Als eine vortreffliche Vorschrift für die Bereitung der neuen Säure habe ich nun folgende Verhältnisse gefunden. Vier Theile Phensäure werden in 100 Theilen heissem Wasser gelöst, dieser Lösung 5 Theile rauchende Salpetersäure von 1,510 spec. Gew. zugesetzt, welche vorher mit 20 Theilen Wasser verdünnt worden sind, und nun ungefähr ein Drittheil oder die Hälfte des Gemenges abdestillirt. Dabei erhält man eine beträchtliche Menge Nitrophensäure und der Rückstand enthält keine Binitrophensäure, sondern besteht aus einem grösstentheils an den Wänden des Destillationsgefässes festsitzenden, dunkelbraunen, harzartigen Körper, und aus einer brandgelben Lösung, welche beim Erkalten sich durch Ausscheidung von Oeltröpfchen trübt, und vorzugsweise Isonitrophensäure enthält. Diese filtrirt man noch heiss und die harzartige Masse kocht man mit Wasser aus, wodurch man ihr noch eine nicht unbedeutende Menge Isonitrophensäure entzieht, welche man aus dieser Lösung ganz eben so wie aus jener Flüssigkeit abscheidet. Diese Flüssigkeit kann man nun unmittelbar mit Aetznatronlauge versetzen, wodurch zuerst eine klare Lösung entsteht, durch einen hinreichenden Ueberschuss aber das Natriumsalz der Isonitrophensäure fast vollständig als gelbes Krystallpulver niedergeschlagen wird. Sobald ein weiterer Zusatz auch beim Erkalten keinen weiteren Niederschlag mehr hervorbringt, lässt man erkalten, und bringt dann das Ganze auf ein Filter, oder wenn diess wegen des grossen Aetznatrongehaltes nicht thunlich ist, auf einen mit grobgestossenem Glase halbangefüllten Trichter, wäscht das darauf zurückbleibende Krystallmehl mit etwas verdünnter Natronlauge aus, und reinigt es durch Umkrystal-

lisiren aus der möglichst kleinsten Menge kochenden Wassers. Beim Erkalten der kochend gesättigten Lösung erhält man eine reichliche Menge von Krystallen, welche entweder tafelförmig sind oder Prismen bilden, und welche man durch nochmaliges Auflösen und Behandeln mit Thierkohle noch weiter reinigen kann.

Statt des Aetznatrons kann man sich auch des Kochsalzes zur Fällung des Natriumsalzes bedienen. Man setzt dann der die Isonitrophensäure enthaltenden Flüssigkeit bloss einen kleinen Ueberschuss an Natronlauge zu, lässt erkalten und löst nun bis zur Sättigung Kochsalz darin auf, wodurch das Natriumsalz der Isonitrophensäure fast vollständig in feinen Krystallen niedergeschlagen wird.

Um aus dem Natriumsalze die Säure abzuscheiden bereitet man sich am besten eine bei der gewöhnlichen Temperatur gesättigte Lösung desselben in Wasser, erhitzt diese bis auf ungefähr  $40^{\circ}$  C. und setzt ihr so lange Chlorwasserstoffsäure hinzu, bis ihre gelbe Farbe gänzlich verschwunden ist; beim Erkalten wird die so erhaltene Flüssigkeit zuerst milchartig trübe durch Ausscheidung der Säure in kleinen ölartigen Tropfen, endlich aber erfüllt sie sich mit einer Menge feiner, farbloser, nadelförmiger Krystalle von Isonitrophensäure, welche man auf einem Filter sammelt, mit etwas möglichst kaltem Wasser abspült und zwischen Fliesspapier trocknet. Wendet man statt der erhitzten eine kalte Lösung des Natriumsalzes an, so entsteht im ersten Augenblicke eine milchige Trübung, bald aber bilden sich, gewöhnlich zuerst auf der Oberfläche, einzelne Krystallnadeln, und endlich erfüllt sich die ganze Flüssigkeit mit ihnen; durch starke Bewegung der Flüssigkeit kann man die Krystallbildung sehr beschleunigen, dann aber erhält man viel kleinere und feinere Krystalle. Durch Umkrystallisiren aus Wasser kann man die so erhaltene Säure noch weiter reinigen, um aber dabei ein gleichförmiges Product zu erhalten, darf man die Auflösung nur bei  $+40^{\circ}$  C. anfertigen; bei höheren Temperaturen löst Wasser zwar bedeutend mehr Säure auf, allein da sie unter Wasser schon bei  $+45$  bis  $50^{\circ}$  C. schmilzt, so setzt sich alles, was sich über dieser Temperatur

ausscheidet, in geschmolzenem Zustande ab, und sammelt sich am Boden des Gefässes als ölartige Flüssigkeit an, von welcher gewöhnlich auch einzelne, Fettaugen gleich ausgebreitete Tropfen auf der Oberfläche schwimmend sich erhalten. Diese flüssige Säure ist aber gewöhnlich nicht farblos, sondern mehr oder weniger gelbröthlich gefärbt, und da sie diese Färbung auch beim Erstarren beibehält, so muss man sowohl beim Umkrystallisiren als auch beim Ausscheiden der Säure aus ihren Salzen die Bildung der flüssigen Säure zu vermeiden suchen, wenn man sie nur in farblosen Nadeln erhalten will. Durch freiwilliges Verdampfen der ätherischen Lösung kann man die Isonitrophensäure aber auch in Krystallen erhalten, welche von den eben beschriebenen Nadeln wesentlich verschieden sind, ohne jedoch sich von diesen weder durch einen Wassergehalt, noch durch irgend eine sonstige Verschiedenheit in der Zusammensetzung zu unterscheiden. Die Säure ist in Aether ausserordentlich leicht löslich, und wenn ich diese Lösung in einem Cylinder mit hohen Wänden freiwillig verdampfen liess, erhielt ich Krystalle von 6 bis 8 Linien Länge und mehr als einer Linie im Durchmesser, welche stets da eine gelbröthliche Farbe besaßen, wo sie dem Lichte ausgesetzt gewesen waren, aber vor diesem geschützt auch farblos erhalten werden können. Hr. v. Kokscharow hat durch später von ihm mitzutheilende Messungen gefunden, dass die Form dieser Krystalle zwar von der der farblosen Nadeln so verschieden ist, dass man sie ohne Kenntniss ihrer chemischen Identität unbedingt für eine andere halten würde, dass aber dennoch die beiden Formen nicht nur einem und demselben Krystallsysteme (dem monoklinoëdrischen) angehören, sondern auch die Winkel ihrer Prismen nur eine Differenz von einem Grade zeigen, welche möglicherweise in, durch die Unvollkommenheit der Krystalle bedingten, Beobachtungsfehlern ihren Grund haben könne, und dass endlich auch die Axen der beiden, die Hauptverschiedenheit der Formen bildenden, Hemipyramiden in dem einfachen Verhältnisse von 1 zu 2 stehen. Demzufolge ist es nun zwar nicht sehr wahrscheinlich, dass die *Isonitrophensäure* dimorph

sei. jedenfalls aber krystallisirt sie in zwei sehr leicht zu unterscheidenden Modificationen, welche ich der Bequemlichkeit wegen als *farblose* und *gefärbte* bezeichnen werde, dabei aber bemerke, dass die letztere Bezeichnung sich nur auf die Eigenschaft bezieht, durch die Einwirkung des Lichtes sich zu färben.

Die farblose Modification bildet sich vorzugsweise beim Krystallisiren aus wässrigen Lösungen, sowohl wenn man nach obigen Angaben verfährt, als auch beim freiwilligen Verdampfen von verdünnten Lösungen und Mutterlaugen. Aus letzteren erhielt ich jedoch zuweilen neben messbaren farblosen und beim Aussetzen an die Luft farblos bleibenden Krystallen auch einzelne auf ihnen aufsitzende Krystalle der gefärbten Modification, und an einem solchen, besonders gut ausgebildeten, messbaren Krystall beobachtete Hr. v. Kokscharow zwei, an den aus ätherischer Lösung erhaltenen Krystallen fehlende, Flächen. In einer ziemlich viel freie Schwefelsäure enthaltenden Mutterlauge hatte sich bei längerem Stehen alle beim freiwilligen Verdampfen zuerst in farblosen Nadeln ausgeschiedene Säure in Krystalle der gefärbten Modification umgewandelt, und überhaupt scheint die Gegenwart von Schwefelsäure der Bildung der Krystalle der gefärbten Modification günstig zu sein, denn beim Zersetzen von Lösungen isonitrophensaurer Salze durch einen Ueberschuss von ihr auf einer Glasplatte unter dem Mikroskope erhielt ich zuweilen unmittelbar ausser den gewöhnlich auftretenden Nadeln auch andere viel kürzere und dickere Krystalle, deren Form eine auffallende Aehnlichkeit mit den aus Aether erhaltenen Krystallen der gefärbten Modification hatte.

Die gefärbte Modification hat eine gelbröthliche Farbe oder nimmt wenigstens beim Liegen an der Luft eine solche oder eine dunklere an, welche letztere aber wahrscheinlich schon von einem Zersetzungsproducte herrührt, weil dunkler gefärbte Krystalle beim Auflösen in Wasser einen kleinen gefärbten Rückstand lassen; sie ist gewöhnlich auf den ersten Blick von der farblosen zu unterscheiden, da ausser der Form auch ihr Glanz ein anderer und

zwar mehr Fettglanz ist, während die farblose, namentlich wenn sie noch in der Flüssigkeit sich befindet, starken Demantglanz besitzt. Sie bildet sich vorzugsweise aus ätherischen Lösungen, allein durch schnelles Verdunsten solcher Lösungen, auf einem Uhrglase z. B. oder in einer flachen Schale, kann man auch Krystalle der farblosen Modification erhalten, welche gewöhnlich die Mitte des Gefässes einnehmen, während am Rande die sich beim Verdampfen hinaufziehende concentrirte Lösung allmählich zu verworrenen Krystallisationen der gefärbten Modification erstarrt.

In festem Zustande scheint die gefärbte Modification niemals in die farblose übergehen zu können, allein durch Auflösen in Wasser geschieht diess mit Leichtigkeit und vollständig. Die farblose Modification geht aber auch in festem Zustande in die gefärbte über, und zwar habe ich darüber folgende Beobachtungen gemacht. Farblose, aus wässriger Lösung erhaltene Nadeln, welche, nachdem sie längere Zeit dem Lichte ausgesetzt gewesen waren, ihre Durchsichtigkeit verloren und eine röthliche Färbung angenommen hatten, liessen beim Zerdrücken unter dem Mikroskope deutlich erkennen, dass sie mit Beibehaltung ihrer äusseren Form in unzählige kleine Krystalle der gefärbten Modification umgewandelt worden waren. Auf gleiche Weise fanden sich auch einzelne der durch Verdampfen der ätherischen Lösung auf einem Uhrglase am Rande entstandenen farblosen Nadeln umgewandelt, nachdem sie einige Zeit dem Lichte ausgesetzt gewesen waren. Sehr feine, durch Pressen zwischen Fliesspapier in eine feste Masse zusammengedrückte farblose Krystalle, welche nach dem Trocknen zufällig mit Schwefelsäure leicht benetzt worden und eine Zeitlang dem Lichte ausgesetzt geblieben waren, hatten sich auf der dem Lichte zugekehrten Seite mit einem Ueberzuge der gefärbten Modification bedeckt, während diess auf der entgegengesetzten Seite nur in viel geringerem Maasse geschehen war. Zwischen vollkommen gleichförmigen, durch Eintrocknen eines Tropfens einer Mutterlauge von der Zersetzung des Natriumsalzes durch Salzsäure auf einer Glasplatte erhaltenen

Krystallen der farblosen Modification, welche der Einwirkung der directen Sonnenstrahlen ausgesetzt wurden, fanden sich am folgenden Tage einzelne gelbröthliche Krystalle der gefärbten Modification, und endlich waren farblose Krystalle, welche durch Verdampfen eines Tropfens alkoholischer Lösung auf einer Glasplatte entstanden und dem directen Sonnenlichte ausgesetzt worden waren, schon am anderen Tage fast zur Hälfte in durchsichtige, flachausgebreitete Krystalle der gefärbten Modification übergegangen, welche vorzugsweise an der Peripherie der weit ausgebreiteten Krystallisation sich gebildet hatten, und durch ihre Färbung auf den ersten Blick von dem Reste der farblosen Nadeln zu unterscheiden waren. Vergebens habe ich jedoch mich bemüht, durch weiteres Aussetzen an das Sonnenlicht auch den Rest der farblosen Nadeln umzuwandeln, und oft hat es mir nicht gelingen wollen, auch nur den kleinsten Anfang einer Umwandlung hervorzurufen; dann aber bemerkte ich gewöhnlich durch das Mikroskop eine mehr oder weniger tief eindringende Aenderung in der Structur der Nadeln, welche verachieden von der bereits oben erwähnten zu sein schien. Alle meine Beobachtungen zusammengenommen glaube ich annehmen zu müssen, dass die farblose Modification wenigstens auf zweierlei Weise in die gefärbte übergehen kann, durch allmähliches Annehmen der flüssigen Form und langsames Wiedererstarren zu grösseren Krystallen, und durch directe Umwandlung der einen festen Form in die andere ohne Verflüssigung; jedenfalls aber bedarf dieser Gegenstand noch eines weiteren Studiums.

In Alkohol ist die Isonitrophensäure ungemein leicht löslich, und eine sehr kleine Menge davon ist hinreichend um einen grossen Haufen nadelförmiger Krystalle in eine ölartige Auflösung zu verwandeln, wobei eine bedeutende Wärmeabsorption stattfindet. Beim Verdampfen dieser Auflösung auf einem Uhrglase scheidet sich die Säure in Krystallen der farblosen Modification aus, von denen mit der Zeit bald mehr, bald weniger, in die gefärbte übergehen. Setzt man der concentrirten alkoholischen Lösung tropfenweise Wasser hinzu, so wird sie milchig, indem kleine



Tröpfchen flüssiger Säure ausgeschieden werden, welche sich am Boden des Gefässes als ölartige Flüssigkeit ansammeln. Hat man nur wenig Wasser zugesetzt, so kann sich die flüssige Säure, wenn man sie unter der weingeisthaltigen Flüssigkeit stehen lässt, lange in diesem Zustande erhalten; ich sah oft erst nach mehreren Tagen einzelne grössere Krystalle darin sich bilden und nur allmählich ihre ganze Masse in eine einzige Gruppe grosser Krystalle übergehen, welche der gefärbten Modification angehörten und die grösste Aehnlichkeit mit den aus ätherischer Lösung erhaltenen zeigten. Setzt man der alkoholischen Lösung mehr Wasser hinzu als zur Ausscheidung der flüssigen Säure erforderlich ist, so wandelt sich diese schneller in Krystalle um, namentlich wenn das Gemenge durch Schütteln bewegt wird; ich erhielt dann je nach der Menge des zugesetzten Wassers und der Concentration der Auflösung entweder ein Gemenge von Krystallen beider Modificationen, oder nur farblose nadelförmige Krystalle, welche letztere sich vorzugsweise aus der über der flüssigen Säure befindlichen wässrig-weingeistigen Lösung ausgeschieden.

Die *Isonitrophensäure* zeigt einen verschiedenen Schmelzpunkt, je nachdem man sie entweder in trockenem Zustande oder unter Wasser der Einwirkung der Wärme aussetzt. Der Schmelzpunkt der trocknen Säure liegt ungefähr bei  $+110^{\circ}$  C., während sie unter Wasser schon zwischen  $+40$  bis  $50^{\circ}$  C. schmilzt, und, einmal geschmolzen, auch bei bedeutend niedrigeren Temperaturen noch flüssig sich erhalten kann.

Erhitzt man die trockne *Isonitrophensäure* über ihren Schmelzpunkt hinaus, so fängt sie endlich an zu kochen und destillirt grösstentheils unzersetzt über. Sie verflüchtigt sich aber auch bei einer viel niedrigeren Temperatur und zwar noch weit unterhalb ihres Schmelzpunktes, wie ich diess beim Abdampfen ihrer, behufs der Analyse durch Chlorwasserstoffsäure zersetzten, Salze zu beobachten Gelegenheit hatte; gegen das Ende des Trocknens nämlich, wenn auf einer über die Abdampfschale gelegten Glasplatte schon keine Wasserdämpfe mehr sich condensirten,

erschieden auf derselben allmählich eisblumenartige Krystallisationen von *Isonitrophensäure*, und man darf daher dieses Trocknen nur bei einer sehr wenig gesteigerten Temperatur vornehmen, wenn man keinen Verlust erleiden will. Auch mit den Wasserdämpfen verflüchtigen sich beim Kochen kleine Mengen von *Isonitrophensäure*, welche bedeutender werden, wenn die Flüssigkeit durch einen starken Salzgehalt einen höheren Kochpunkt besitzt.

Die *Isonitrophensäure* ist geruchlos; in fester Form auf die Zunge gebracht hat sie anfangs einen süßlichen Geschmack, der aber bald durch einen brennenden ersetzt wird. Den Speichel färbt sie intensiv gelb.

Bei der Analyse gab die *Isonitrophensäure* ganz dieselben Resultate wie die Nitrophensäure. Von 0,495 Grm. aus wässriger Lösung in farblosen Nadeln krystallisirter Säure wurde erhalten: Kohlensäure 0,938 Grm. im Kaliaparate und 0,003 im Kalirohre, also im Ganzen 0,941 Grm., welche 0,2566389 Grm. oder 51,84 p. C. Kohlenstoff entsprechen; und Wasser 0,158 Grm., welche 0,017555 Grm. oder 3,55 p. C. Wasserstoff entsprechen.

In 100 Theilen.

		Berechnet.	Gefunden.	Nitrophensäure. Gefunden.
C <sub>12</sub>	900,00	51,80	51,84	51,87
H <sub>5</sub>	62,50	3,60	3,55	3,66
N	175,06	10,07		
O <sub>6</sub>	600,00	34,53		
	1737,56	100,00		

Die durch diese Analyse bewiesene Gleichheit der Zusammensetzung der beiden Säuren habe ich ausserdem noch durch die Analyse eines Silbersalzes bestätigt, welche ich bei diesem anführen werde.

Durch Vereinigung mit den Basen giebt die *Isonitrophensäure* zwei Reihen von Salzen, neutrale und saure, dennoch aber ist sie nur als eine einbasische Säure zu betrachten, denn sie besitzt nur ein Aethylsalz. Die neutralen Salze sind in wasserhaltigem Zustande meist gelb oder braungelb, in wasserfreiem Zustande aber meist ziegelroth; eines der Silbersalze zeichnet sich durch eine prachtvolle Purpurfarbe aus. Den sauren Salzen kann durch Behandlung mit Aether das zweite Aequivalent

Säure vollkommen entzogen werden. Die *Isonitrophensäure* ist aber nur eine schwache Säure, welche zwar aus den kohlen sauren Salzen der Alkalimetalle (und aus *Magnesia alba*) die Kohlensäure auszutreiben vermag, kohlen saure Erdsalze aber selbst beim Kochen wenig oder gar nicht angreift.

*Ammoniumsalze.* Das neutrale sowohl als das saure Salz krystallisiren in brandgelben Nadeln. Das neutrale Salz erhält man durch Auflösen der Säure mit Hilfe von Wärme in überschüssigem wässrigen Aetzammoniak, und das saure Salz durch vorsichtigen Zusatz von Essigsäure zu einer in der Kälte gesättigten Auflösung des neutralen. Beim Erhitzen schmelzen beide Salze und geben ihr Ammoniak allmählich vollständig ab.

*Kaliumsalze.* 1) Neutrales Salz. Die *Isonitrophensäure* löst sich in sehr verdünnter Kalilauge sehr leicht auf, durch einen Ueberschuss von Aetzkali aber schlägt sich aus dieser Lösung ein goldgelbes Salz in mikroskopischen, aus verworrenen Blättern zusammengesetzten Krystallgruppen nieder. Löst man das von der alkalischen Lösung abfiltrirte Salz in wenig heissem Wasser, so sondert sich aus dieser Lösung beim Erkalten das neutrale Salz sehr allmählich in goldgelben, aus verworrenen Krystallen zusammengesetzten Krusten ab. 0,256 Grm. dieses lufttrockenen Salzes verloren beim Erhitzen bis  $+ 130^{\circ}$  C. 0,043 Grm. oder 16,79 p. C. Wasser, 4 Aequivalente entsprechen aber 16,89 p. C. Dabei hatte sich die Farbe des Salzes von dem *orangé-jaune 5* des ersten chromatischen Kreises von Chevreul\*) in das *orangé-jaune 2* verändert, beim Liegen an der Luft nahm es aber seine frühere Farbe wieder an, und erlangte dabei durch Anziehen von Wasser auch genau sein früheres Gewicht wieder.

---

\*) *Cercles chromatiques de M. E. Chevreul, reproduits au moyen de la chromocalcographie par R. A. Digeon. Paris, rue Galande No. 63 1858.*

		In 100 Theilen.	
		Berechnet.	Gefunden.
1 Aeq.	Isonitrophensäure — H =	1725,06	64,745
1 „	Kalium	489,30	18,365
4 „	Wasser	450,00	16,890
		2664,36	100,000
			83,21
			16,79
			100,00

2) Saures Salz. Setzt man zu einer kalten, concentrirten Lösung des neutralen Salzes, z. B. zur Mutterlauge vom Umkrystallisiren desselben, vorsichtig Essigsäure hinzu, so scheiden sich nach einiger Zeit prismatische Krystalle des sauren Salzes aus. In grösseren Krystallen kann man es erhalten, wenn man gleiche Aequivalente neutrales Salz und freie Säure zusammen in einer hinreichenden Menge Wasser auflöst und die Auflösung der freiwilligen Verdunstung überlässt. Aus seiner wässrigen Lösung wird dieses Salz durch andere Salze, z. B. essigsäures Kali, Chlorkalium und Salpeter, krystallinisch gefällt, wobei zuerst eine durch Ausscheidung ölartiger Tropfen von wahrscheinlich freier Säure bewirkte Trübung entsteht. Das Salz ist wasserhaltig und zwar scheint es 4 Aequivalente Wasser zu enthalten, denn ich erhielt beim Erhitzen einen Verlust von 10,42 p. C., während 4 Aequivalente 10,22 p. C. verlangen. Der Punkt, bei welchem das Wasser weggeht, liegt aber demjenigen nahe, bei welchem auch freie Säure aus dem Salze sich zu verflüchtigen anfängt, und deshalb ist es kaum möglich, ganz scharfe Resultate zu erhalten.

*Natriumsalze.* 1) Neutrales Salz. Die Darstellung dieses Salzes ist bereits ausführlich bei der Darstellung der Säure angegeben worden; über seine Krystallform wird Hr. v. Kokscharow nächstens Mittheilungen machen. Das aus der wässrigen Lösung bei der gewöhnlichen Temperatur angeschossene Salz ist wasserhaltig und hat eine gelbbraune Farbe; beim Liegen an der Luft verliert es aber seine Durchsichtigkeit und seine Farbe ändert sich durch Verlust von Krystallwasser ziemlich schnell in eine rein gelbe um. Erhitzt man das so bei der gewöhnlichen Temperatur verwittrte Salz bis +110° C., so verliert es genau noch eben so viel Wasser als vorher, und nimmt dabei eine ziegelrothe Farbe an (*rouge-orangé* 5 des ersten Chevreul'schen Kreises); beim Stehen an der Luft aber

zieht dieses wasserfreie rothe Salz wieder genau so viel Wasser an, als es durch das Erhitzen verloren hatte, und seine Farbe geht dabei wieder in das frühere Gelb über. 1,323 Grm. krystallisirtes Salz, welches durch Pressen und Liegen zwischen Fliesspapier möglichst von aller anhängenden Mutterlauge befreit worden war, verlor beim Erhitzen 0,402 Grm. oder 30,38 p. C. Wasser. Nach 24stündigem Stehen wog das Salz wieder 1,118 Grm. und hatte also 0,197 Grm. oder 14,88 p. C. wieder angezogen. Diese 1,118 Grm. verloren beim abermaligen Erhitzen (bis + 140° C.) wiederum 0,203 Grm. Wasser, was 15,34 p. C. von den angewendeten 1,323 Grm. des krystallisirten, oder 18,15 p. C. von den 1,118 Grm. des verwitterten Salzes beträgt. Demzufolge enthält, wie die nachstehende Berechnung zeigt, das krystallisirte Salz 8, das verwitterte aber 4 Aequivalente Wasser.

		In 100 Theilen.	
		Berechnet.	Gefunden
1 Aeq.	Isonitrophensäure — H =	1725,06	
1 „	Natrium	289,73	
1 Aeq.	wasserfreies Natriumsalz	2014,79	81,74 81,85
4 „	Wasser	450,00	18,26 18,15
		2464,79	100,00 100,00
1 Aeq.	wasserfreies Salz	2014,79	69,12 69,62
8 „	Wasser	900,00	30,88 30,38
		2914,79	100,00 100,00

Wasser löst 4,5 p. C. des wasserfreien, oder 6,5 p. C. des krystallisirten Salzes auf, Zahlen zu welchen ich durch Eindampfen der Mutterlauge vom Umkrystallisiren des reinen Salzes gelangt bin.

2) Saures Salz. Versetzt man eine bei der gewöhnlichen Temperatur gesättigte Lösung des neutralen Salzes unter Umrühren tropfenweise mit Essigsäure, so erfolgt bald eine reichliche Ausscheidung prismatischer Krystalle des sauren Salzes; durch Abfiltriren und Umkrystallisiren aus Wasser, worin es bedeutend weniger löslich ist als das neutrale, erhält man es in schönen feinen Prismen von orangegelber Farbe (*orangé-jaune* 1 ungefähr). Das Salz ist wasserhaltig, und zur Ausmittlung der Menge desselben habe ich es auf folgende Weise behandelt: 0,546 Grm. wurden auf einem gewogenen Filter so lange

mit Aether ausgezogen, als dieser beim Verdampfen noch einen Rückstand gab, und auf diese Weise durch Verdampfen der ätherischen Lösung 0,224 Grm. oder 41,03 p. C. trockner krystallisirter Säure erhalten. Der auf dem Filter bei + 140° C. getrocknete Rückstand betrug 0,261 Grm. oder 47,80 p. C. an wasserfreiem, neutralen Salze, und der Verlust an Wasser betrug also 0,061 Grm. oder 11,17 p. C. Bei einer zweiten Analyse erhielt ich von 0,420 Grm. 0,175 Grm. oder 41,66 p. C. Säure, 0,200 Grm. oder 47,62 p. C. wasserfreies Salz und als Verlust 0,045 Grm. oder 10,72 p. C. Wasser. Die Mengen des Wassers entsprechen aber, wie die Berechnung zeigt, sehr nahe Aequivalenten, und die erhaltenen Mengen des neutralen Salzes und der Säure stimmen hinreichend genau mit dieser Berechnung.

		In 100 Theilen.		
		Berechnet.	Gefunden.	
Aeq. neutrales Natriumsalz	2014,79	47,94	47,80	47,62
„ Isonitrophensäure	1737,56	41,35	41,03	10,66
„ Wasser	450,00	10,71	11,17	10,72
	4202,35	100,00	100,00	100,00

**Baryumsalze.** I. Neutrales Salz. Durch Vermischen weisser Lösungen von Chlorbaryum und neutralem Natriumsalz erhielt ich beim Erkalten dieses Salz in 1—2 Linien grossen zusammengruppirten rhombischen Tafeln von braungelber Farbe; wendet man kalte so verdünnte Lösungen an, dass sie beim Zusammenbringen klar bleiben, so erhält man es nach einiger Zeit oder beim freiwilligen Verdampfen in einzelnen gut ausgebildeten rhombischen, durch Combination eines monoklinoëdrischen Prismas mit einer basischen Endfläche gebildeten Krystallen. Es ist wasserhaltig und giebt schon bei der gewöhnlichen Temperatur einen Theil seines Krystallwassers ab, jedoch bedeutend langsamer als diess beim neutralen Natriumsalze der Fall ist. Beim Erhitzen bis + 120° C. verloren 0,590 Grm. des Salzes 0,153 Grm. oder 25,93 p. C. Wasser; durch mehrtägiges Liegen an der Luft hatte eine andere Quantität nahe an 12 p. C. Verlust erlitten und es scheint also auch dieses Salz, gleich dem Natriumsalze, die Hälfte eines Krystallwassers schon bei der gewöhnlichen, die

andere Hälfte aber nur in höherer Temperatur abgeben zu können. Das bei + 120° getrocknete, wasserfreie Salz hatte durch 24 stündiges Liegen an der Luft sein Gewicht nicht vergrößert.

		In 100 Theilen.	
		Berechnet.	Gefunden.
1 Aeq.	Isonitrophensäure — H = 1725,06	49,54	74,07
1 „	Baryum 856,77	24,61	
8 „	Wasser 900,00	25,85	25,93
		3481,83	100,00

2. Saures Salz. Dieses Salz habe ich durch Auflösen gleicher Aequivalente neutralen Salzes und freier Säure in Wasser und freiwilliges Verdampfen der Lösung in gut ausgebildeten Krystallen erhalten, welche, wie die Analyse gezeigt hat, 4 Aequivalente Krystallwasser enthalten. 0,516 Grm. desselben wurden durch Chlorwasserstoffsäure zersetzt, die Flüssigkeit zur Trockne verdampft und der Rückstand mit Aether ausgezogen, wobei nach gelindem Glühen 0,140 Grm. wasserfreies Chlorbaryum zurückblieb; dieses entspricht 0,0922642 Grm. oder 17,94 p. C. Baryum. Durch Verdampfen der ätherischen Lösung wurden 0,374 Grm. *Isonitrophensäure* erhalten, welche nach Abzug des in dem Salze durch Baryum ersetzten Wasserstoffs 72,71 p. C. betragen: eine Menge, welche etwas zu klein ausfallen musste, da sich beim Erhitzen des Chlorbaryums noch eine geringe Menge Säure verflüchtigte. Als Verlust wurden also 9,85 p. C. Wasser erhalten, dessen Menge aus dem eben angeführten Grunde etwas zu hoch ausgefallen sein musste.

		In 100 Theilen.	
		Berechnet.	Gefunden.
2 Aeq.	Isonitrophensäure — H = 3462,62	72,60	72,21
1 „	Baryum 856,77	17,96	17,94
4 „	Wasser 450,00	9,44	9,85
		4769,39	100,00

*Strontiumsalze.* 1. Neutrales Salz. Auf gleiche Weise wie das Baryumsalz dargestellt, bildet es gelbe nadel-förmige, luftbeständige Prismen, welche beim Erhitzen durch Wasserverlust undurchsichtig werden. 0,441 Grm. davon hatten bei + 180° C. 0,113 Grm. oder 25,64 p. C. Wasser verloren, und das so getrocknete Salz zeigte nach 24 stündigem Liegen an der Luft keine Gewichtsvermehrung

Da diess genau 7 Aequivalente Wasser beträgt, so habe ich auch noch den Strontiumgehalt ausgemittelt, und dabei von 0,500 Grm. des wasserhaltigen Salzes 0,188 Grm. schwefelsauren Strontian erhalten, welche 0,0895 Grm. oder 17,90 p. C. Strontium entsprechen. Da nun auch diese Zahl fast genau mit der Berechnung eines 7 Aequivalente Krystallwasser enthaltenden Salzes übereinstimmt, so muss das Salz in der That 7 Aequivalente Krystallwasser enthalten.

		In 100 Theilen.	
		Berechnet.	Gefunden.
Aeq.	Isonitrophensäure—H=	1725,06	56,49
„	Strontium	545,93	17,85
„	Wasser	787,50	25,75
		3058,49	100,00
			17,90
			74,36
			25,64
			100,00

2. Saures Salz. Auf die beim Baryumsalze angegebene Weise kann man auch ein saures Strontiumsalz erhalten, welches in hellgelben Prismen krystallisirt.

*Calciumsalze.* 1. Neutrales Salz. Auf gleiche Weise wie das Baryumsalz dargestellt, bildet es gelbe Nadeln, welche 4 Aequivalente Krystallwasser enthalten. 0,460 Grm. lufttrockner Krystalle wurden bis +170° C. erhitzt, und verloren dabei 0,083 Grm. oder 18,04 p. C. Krystallwasser.

		In 100 Theilen.	
		Berechnet.	Gefunden.
Aeq.	Isonitrophensäure —H=	1725,06	71,09
„	Calcium	251,65	10,37
„	Wasser	450,00	18,54
		2426,71	100,00
			81,96
			18,04
			100,00

2. Saures Salz. Aus einer heissbereiteten wässrigen Lösung von gleichen Aequivalenten neutralen Salzes und reiner Säure schossen beim Erkalten feine, kurze und flache Prismen des sauren Salzes an. 0,480 Grm. desselben verloren beim Trocknen bis +110° C. 0,094 Grm. oder 9,58 p. C. Krystallwasser; ferner gaben 0,650 Grm. des wasserhaltigen Salzes nach dem Behandeln mit Schwefelsäure 0,122 Grm. geglühten Gyps, welcher 0,08602 Grm. oder 5,54 p. C. Calcium entsprechen, und demzufolge enthält das Salz 8 Aequivalente Wasser.



		In 100 Theilen.		
		Berechnet.	Gefunden.	
2 Aeq.	Isonitrophensäure—H=	3462,62	75,042	} 80,42
1 "	Calcium	251,65	5,454	
8 "	Wasser	900,00	19,504	
		4614,27	100,000	100,00

**Magnesiumsalz.** Das neutrale Salz kann man sowohl durch Zusammenmischen heisser Lösungen des Natriumsalzes und schwefelsaurer Magnesia, als auch durch Kochen von *Isonitrophensäure* mit einem Ueberschuss von *Magnesia alba* darstellen. Nach der ersten Methode erhielt ich das Salz beim Erkalten der Lösung in flachen, mehrere Linien langen und bis eine Linie breiten Prismen, und in eben solchen Krystallen schoss es auch beim Erkalten der nach der zweiten Methode erhaltenen, durch Eindampfen concentrirten Lösung an; beim freiwilligen Verdampfen der letzteren Lösung aber in hochwandigen Gefässen erhielt ich es in tafelförmigen Krystallen. Das auf die eine oder die andere Weise erhaltene Salz hat eine gleiche Zusammensetzung, und enthält, wie die Analyse ergeben hat, 8 Aequivalente Krystallwasser. 0,270 Grm. desselben gaben beim Erhitzen bis zu  $+120^{\circ}$  C. 0,087 Grm. oder 32,22 p. C. Wasser ab; und ferner gaben 0,200 Grm. des wasserhaltigen Salzes nach dem Behandeln mit Schwefelsäure 0,052 Grm. wasserfreier schwefelsaurer Magnesia, welche 0,01064 Grm. oder 5,32 p. C. Magnesium entsprechen. Bei einer zweiten Bestimmung des Magnesiums wurden von 0,437 Grm. wasserhaltigen Salzes 0,119 Grm. wasserfreier schwefelsaurer Magnesia erhalten, welche 0,02434 Grm. oder 5,57 p. C. Magnesium entsprechen.

		In 100 Theilen.		
		Berechnet.	Gefunden.	
1 Aeq.	Isonitrophensäure — H=	1725,06	62,06	} 5,32
1 "	Magnesium	154,50	5,56	
8 "	Wasser	900,00	32,38	
		2779,56	100,00	32,22

Ein saures Salz darzustellen hat mir nicht gelingen wollen; beim Verdampfen einer aus gleichen Aequivalenten neutralen Salzes und freier Säure angefertigter Lösung erhielt ich jederzeit nur neutrales Salz und freie Säure nebeneinander krystallisirt.

**Zinksalz.** Lösungen isonitrophensaurer Salze geben mit Lösungen von Zinksalzen einen hellgelben Niederschlag, und aus der Flüssigkeit krystallisirt beim Abdampfen *Isonitrophensäure*. Der Niederschlag, welcher also ein basisches Salz ist, löst sich in Aetzammoniak mit gelber Farbe, allein ich konnte aus dieser Lösung kein zur Analyse geeignetes Product erhalten.

**Kupfersalz.** Lösungen isonitrophensaurer Salze geben mit Lösungen von Kupfersalzen Niederschläge von basischen Salzen, und die Flüssigkeit enthält freie *Isonitrophensäure*. Bei Anwendung von schwefelsaurem Kupfer erhielt ich durch Kochen einen blauen Niederschlag, in welchem durch Auflösen in Salzsäure die Gegenwart von *Isonitrophensäure* nachgewiesen werden konnte. Durch Vermischen heisser Lösungen des Natriumsalzes und essigsauren Kupfers aber entstand ein grüngelber flockiger Niederschlag, dessen ammoniakalische Lösung beim Verdampfen unter dem Mikroskope die Bildung gelber Krystalle eines Kupfersalzes erkennen liess.

**Bleisalze.** Ein neutrales Bleisalz darzustellen ist mir nicht gelungen, dagegen aber habe ich die Existenz eines basischen und eines sauren Salzes ausser Zweifel gesetzt.

Das basische Salz erhält man, wenn man in eine kochende Lösung von neutralem essigsauren Blei tropfenweise eine Lösung des isonitrophensauren Natriumsalzes einträgt; dabei bildet sich ein im ersten Augenblicke flockiger, orangefarbener Niederschlag, dieser wird aber sehr bald körnig-krystallinisch und durch das Mikroskop erkennt man, dass er gänzlich aus sechsseitigen Tafeln besteht. Wenn man die Lösungen kalt zusammenmischt, aber unmittelbar nachher das Gemisch zum Kochen erhitzt, so geht der anfangs flockige orangefarbene Niederschlag ebenfalls in tafelförmige Krystalle über; überlässt man aber die kalt zusammengemischten Flüssigkeiten der Ruhe, so nimmt der Niederschlag zwar nach einiger Zeit ebenfalls eine krystallinische Structur an, allein ich fand dann die Form der Krystalle nicht so charakteristisch verschieden von dem unten zu beschreibenden sauren Salze, und habe

sie daher auch nicht der Analyse unterworfen. 0,534 Grm. bei  $+120^{\circ}$  C. getrockneter, gut ausgebildeter tafelförmiger Krystalle, durch Eintragen der Lösung des Natriumsalzes in eine kochende Bleizuckerlösung erhalten, wurden mit Chlorwasserstoffsäure übergossen und das Gemenge nach vollständiger Zersetzung bei gelinder Wärme zur Trockne verdampft. Aus dem trocknen Rückstande wurde durch Aether die *Isonitrophensäure* ausgezogen, und auf diese Weise als Rückstand 0,405 Grm. Chlorblei erhalten, welche 0,3017 Grm. oder 56,50 p. C. Blei entsprechen; durch Verdunsten der ätherischen Lösung wurden 0,222 Grm. *Isonitrophensäure* erhalten, welche nach Abzug des in dem Salze durch Blei ersetzten Wasserstoffs 0,2204 oder 41,7 p. C. entsprechen. Diese Zahlen stimmen nun hinreichend mit der Berechnung eines Salzes, welches auf 3 Aequivalente neutralen Bleisalzes 2 Aequivalente Bleioxyd enthält.

		In 100 Theilen.	
		Berechnet.	Gefunden.
3 Aeq. Isonitrophensäure — 3H=	5175,18	41,91	41,27
5 " Blei	6973,20	56,47	56,30
2 " Sauerstoff	200,00	1,62	
	12348,38	100,00	

Das saure Salz, welches aber keineswegs ein zweifachsaures ist, sondern auf 4 Aequivalente Blei 5 Aequivalente *Isonitrophensäure* enthält, bildet sich, wenn man in einer heissen Lösung von neutralem essigsäuren Blei freie *Isonitrophensäure* auflöst und die Flüssigkeit erkalten lässt, wobei es sich in hellgelben, nadelförmigen Prismen ausscheidet. Dieselbe Verbindung bildet sich, wenn man freie *Isonitrophensäure* in Krystallen in eine kalte Lösung von neutralem essigsäuren Blei legt; unter dem Mikroskop sieht man dann sehr bald die Krystalle der Säure sich mit gelben Nadeln besetzen, und allmählich löst sich die Säure auf, an ihrer Stelle ein unregelmässiges Haufwerk von nadelförmigen Krystallen des Bleisalzes zurücklassend. Setzt man einer kalten Lösung von salpetersäurem Blei tropfenweise eine Lösung eines isonitrophensäuren Salzes hinzu, so entsteht im ersten Augenblicke ein gelber flockiger Niederschlag, welcher sich aber sehr

schnell in einen fast farblosen, körnigen, von basisch-salpetersaurem Blei umwandelt; endlich aber erreicht man einen Punkt, wo der Niederschlag gelb bleibt, und wenn man nun die Flüssigkeit vom Niederschlage abfiltrirt und ihr von neuem isonitrophensaures Salz zusetzt, so entsteht ein bleibend gelber Niederschlag, welcher anfangs flockig ist, sehr bald aber in höchst feine Krystallnadeln des sauren Salzes sich umwandelt. Setzt man umgekehrt der Lösung des isonitrophensauren Salzes tropfenweise eine Lösung von salpetersaurem Blei hinzu, so entsteht gleich anfangs ein flockiger, gelber, seine Farbe nicht verändernder Niederschlag, welcher nach einiger Zeit in ein krystallinisches Gemenge von basisch-salpetersaurem und nadel-förmigem isonitrophensauren Blei zerfällt. Heisse Lösungen bleiben beim Zusammenmischen klar, und setzen erst beim Erkalten die beiden Salze krystallinisch ab. Dieses saure Salz kann umkrystallisirt werden, und ein solches umkrystallisirtes, aus neutralem essigsauren Blei und freier Säure dargestelltes Präparat habe ich zur Analyse angewendet, welche ich auf die beim basischen Salze angegebene Weise ausgeführt habe. Von 0,283 Grm. erhielt ich 0,149 Grm. Chlorbei, welche 0,111 Grm. oder 39,22 p. C. Blei entsprechen; und ferner wurden 0,173 Grm. Isonitrophensäure erhalten, welche nach Abzug des Wasserstoffs 0,172 Grm. oder 60,77 p. C. entsprechen.

		In 100 Theilen.		
		Berechnet.	Gefunden.	
5 Aeq.	Isonitrophensäure — 4H —	8637,80	60,76	60,77
4 „	Blei	5578,56	39,24	39,22
		14216,36	100,00	

*Silbersalze.* Die Niederschläge, welche Lösungen isonitrophensaurer Salze mit Silberlösungen hervorbringen, sind verschieden je nach der Constitution der Salze, der Concentration der Lösungen, nach den gegenseitigen Mengenverhältnissen der beiden Lösungen, nach ihrer Temperatur und nach der Art ihres Zusammenbringens.

Setzt man zu einer kalten Lösung des neutralen oder auch einen kleinen Ueberschuss von Basis enthaltenden Ammoniumsalzes unter fortwährendem Umrühren tropfenweise eine Lösung von salpetersaurem Silber hinzu, so

entsteht zwar im ersten Augenblicke eine milchige Trübung und ein rother Niederschlag, allein die Flüssigkeit wird augenblicklich wieder klar, und erst nach längerem Zusetzen scheidet sich als bleibender Niederschlag ein bellgelbes krystallinisches Pulver aus, welches ein isonitrophensaures Doppelsalz von Silber und Ammonium ist. Setzt man umgekehrt die Lösung des Ammoniumsalzes tropfenweise zur Silberlösung hinzu, so entsteht augenblicklich ein bleibender, voluminöser, scharlachrother Niederschlag von isonitrophensaurem Silber, welchen man unter dem Mikroskope als aus sehr feinen, verworren zusammengruppirten Nadeln bestehend erkennt. Filtrirt man diesen Niederschlag augenblicklich von der Flüssigkeit ab, und presst ihn zwischen Fliesspapier, so erhält sich seine scharlachrothe Farbe; lässt man ihn aber in der Flüssigkeit, so verändert er sich sehr bald unter sehr bedeutender Verminderung seines Volumens, und unter dem Mikroskope sieht man, dass er sich allmählich in viel grössere, tief orangegelbe Prismen umwandelt, welche sich nun nicht weiter verändern und das neutrale Salz sind. Ob der scharlachrothe Niederschlag eine von diesem verschiedene Zusammensetzung hat, habe ich nicht ausmitteln können, weil es mir nicht gelang, ihn in hinreichend reinem Zustande zu erhalten.

Bringt man heisse Lösungen zusammen, so scheidet sich bei einem Ueberschusse des Silbersalzes ein prachtvoll purpurfarbenes, in Nadeln krystallisirtes Product beim Erkalten aus, und dieses ist ein saures Salz, aber nicht das zweifach saure, sondern eine Verbindung von 5 Aequivalenten Silber mit 6 Aequivalenten Isonitrophensäure. Dieses Salz bildet sich gleichfalls vorzugsweise, wenn man Lösungen neutraler isonitrophensaurer Salze mit alkalischer Basis kochend in eine kochende Silberlösung einträgt, wobei eine starke Trübung durch Ausscheidung von Silber stattfindet, und nun nach dem Filtriren beim Abkühlen das purpurrothe Salz anschießt; man darf aber, um diese Verbindung rein zu erhalten, sie nur so kurze Zeit als möglich mit der Flüssigkeit in Berührung lassen, weil sie sonst leicht, wenigstens theilweise, in das neutra<sup>le</sup>

Salz übergeht. Dieses letztere erhält man jederzeit, wenn man eine kalte oder nur wenig erwärmte Lösung des neutralen Natriumsalzes in eine Silberlösung einträgt, wobei immer zuerst der obenerwähnte scharlachrothe Niederschlag, und erst später die orangefarbenen Prismen entstehen, von welchen man etwa noch nicht umgewandelte scharlachrothe Nadeln gewöhnlich leicht abschlämmen kann.

Das purpurfarbene Salz erhielt ich ferner, als ich eine concentrirte, ungefähr bis  $+50^{\circ}$  C. erwärmte Lösung des zweifach isonitrophensauren Natriumsalzes mit einem Ueberschusse einer concentrirten Silberlösung versetzte, wobei es sich in fächerförmig gruppirten Nadeln ausschied. Die unmittelbar von diesem Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit setzte beim theilweisen Erkalten noch mehr von derselben Verbindung in feurig-purpurfarbenen Nadeln ab (*violet-rouge* 2 bis 3 des ersten Chevreul'schen Kreises), welche ich zur Analyse benutzte; bei noch weiterem Erkalten der Mutterlauge schieden sich zwar nochmals purpurfarbene Nadeln aus, allein als diese bis zum völligen Erkalten in der Flüssigkeit blieben, verschwanden sie allmählich und es bildeten sich gelbgrüne, parallelepipedische Blätter, welche sich bei der Analyse als das zweifach saure Salz auswiesen. Dieses nun ist in seiner gelbgrünen, wasserhaltigen, Form sehr wenig beständig, denn es nimmt beim Liegen an der Luft, selbst wenn es zwischen Papier mit einer Last beschwert aufbewahrt wird, sehr bald eine scharlachrothe Farbe an, wobei ich gewöhnlich die Krystalle aneinandergebacken fand. Die Menge des bei dieser Umwandlung weggehenden Wassers habe ich mit Sicherheit nicht bestimmen können und muss die Ausmittlung dieses so wie noch mancher anderer, die Silbersalze betreffender Punkte auf eine spätere Wiederaufnahme dieser Untersuchungen verschieben. Jetzt will ich nur noch anführen, dass man durch Auflösen der Silbersalze in Ammoniak ein Argentammoniumsals in ziemlich grossen Krystallen erhalten kann; da ich dieses Salz aber bisher nur zufällig erhielt, so kann ich keine genauere Angabe über seine Bereitung machen. Bei der Analyse hat sich das-

selbe als ein Doppelsalz von isonitrophensaurem Ammoniak und isonitrophensaurem Argentammonium ergeben, denn ich fand darin 25,42 p. C. Silber und 8,80 p. C. Ammonium, während die Berechnung 25,77 p. C. Silber und 8,59 p. C. Ammonium verlangt.

Bei der Analyse haben mir die drei obenbeschriebenen Silbersalze folgende Resultate gegeben:

1) Neutrales Salz. 1,086 Grm. lufttrocknen Salzes in orangefarbenen, ungefähr 1 Linie langen Prismen verloren beim Trocknen bei  $+110^{\circ}$  C. 0,074 Grm. oder 6,81 p. C. Krystallwasser, wobei seine Farbe dunkler wurde. 1,010 dieses getrockneten Salzes wurden der Elementaranalyse unterworfen und gaben dabei: Kohlensäure 1,081 Grm. im Kaliapparate und 0,005 Grm. im Kalirohre, also zusammen 1,086 Grm., welche 0,29618 Grm. oder 29,32 p. C. Kohlenstoff entsprechen; und ferner Wasser 0,150 Grm., welche 0,016666 Grm. oder 1,65 p. C. Wasserstoff entsprechen. Bei einer zweiten Analyse verloren 0,912 Grm. bei  $+110^{\circ}$  C. 0,064 Grm. oder 7,01 p. C. Krystallwasser und 0,840 des getrockneten Salzes gaben beim Verbrennen im Platinnachen 0,371 Grm. oder 44,16 p. C. Silber; die Kohlensäure verunglückte, das gebildete Wasser betrug aber 0,126 Grm., welche 0,013999 Grm. oder 1,66 p. C. Wasserstoff entsprechen. Bei der Stickstoffbestimmung gaben 0,284 Grm. des bei  $+110^{\circ}$  C. getrockneten Salzes 0,107 Grm. Platina, was 0,0152 Grm. oder 5,35 p. C. Stickstoff entspricht.

		In 100 Theilen.			
		Berechnet.	Gefunden.		
C <sub>12</sub>	900,00	29,27	29,32		
H <sub>4</sub>	50,00	1,63	1,65	1,66	
N	175,06	5,69			5,53
O <sub>8</sub>	600,00	19,51			
Ag	1349,66	43,00		44,16	
	3074,72	100,00			
1 Aeq. neutr. isonitrophens.					
Silber	3074,72	93,18	93,19	92,99	
2 Aeq. Wasser	225,00	6,82	6,81	7,01	
	3299,72	100,00	100,00	100,00	

2) Purpurfarbenes saures Salz. Die Analyse dieses Salzes habe ich auf die beim Bleisalze beschriebene Weise ausgeführt; es enthält kein Krystallwasser und verändert

seine Farbe beim Erhitzen nur höchst unbedeutend, indem sie etwas weniger dunkler und weniger lebhaft wird. 0,323 Grm. gaben 0,170 Grm. Chlorsilber, welches 0,12797 Grm. oder 39,62 p. C. Silber entspricht; und 0,196 Grm. Isonitrophensäure, was nach Abzug des durch Silber ersetzten Wasserstoffs 0,1948 Grm. oder 60,31 p. C. entspricht.

		In 100 Theilen.		
		Berechnet.	Gefunden.	
6 Aeq.	Isonitrophensäure — 5H =	10362,86	60,56	60,31
5 „	Silber	6748,30	39,44	39,62
		17111,16	1000,00	

3) Zweifach saures Salz. Dieses Salz habe ich nur auf seinen Silbergehalt untersucht, und dabei von 0,179 Grm. bei + 120° C. getrockneten Salzes 0,066 Grm. Chlorsilber erhalten, welches 0,049682 Grm. oder 27,75 p. C. Silber entspricht. Wahrscheinlich enthält das grüngelbe Salz zwei Aequivalent Wasser, denn 0,614 Grm. desselben erlitten beim Erhitzen bis + 120° C. unter Annahme einer scharlachrothen Farbe einen Gewichtsverlust von 0,024 Grm. oder 3,91 p. C., während die Berechnung 4,47 p. C. verlangt.

		In 100 Theilen.		
		Berechnet	Gefunden.	
2 Aeq.	Isonitrophensäure — H =	3462,62	71,954	
1 „	Silber	1349,66	28,046	27,75
1 „	zweifachsaures Salz	4812,28	95,53	
2 „	Wasser	225,00	4,47	3,91
		5037,28		

**Aethylsalz.** Den Aether der *Isonitrophensäure* habe ich dargestellt, indem ich das neutrale Silbersalz durch Jodäthyl zersetzte; die Einwirkung findet beim Eintragen des Silbersalzes in das Jodäthyl gewöhnlich augenblicklich unter Erhitzung statt, zuweilen aber bedarf das Gemenge einiger Erwärmung, namentlich wenn das überschüssige Jodäthyl schon ziemlich viel des neugebildeten Aethers aufgelöst enthält. Man destillirt nun im Wasserbade das überschüssige Jodäthyl ab, und zieht den Rückstand mit Aether aus, welcher das neue Aethylsalz auflöst, während Jodsilber ungelöst zurückbleibt, durch Verdampfen der ätherischen Lösung erhält man das isonitrophensaure Aethyl als krystallinische Masse, welche man durch Ab-



spühlen mit etwas schwachem Alkohol von einer kleinen, sie oft begleitenden Menge einer gefärbten, ölartigen Substanz trennt, und dann durch Wiederauflösen in Aether und freiwilliges Verdunsten dieser Lösung in einem hochwandigen, schmalen Cylinder in farblosen gutausgebildeten Krystallen erhält. Wendet man zu dieser Zersetzung statt des neutralen Salzes das saure purpurfarbene oder das zweifachsaure Silbersalz an, so erhält man dieselbe krystallinische Substanz, allein sie ist mit mehr oder weniger freier Säure gemengt, und in Folge dessen bleibt der Rückstand vom raschen Verdampfen der ätherischen Lösung gewöhnlich längere oder kürzere Zeit flüssig; einige Tropfen verdünntes Aetzammoniak bewirken aber sehr schnell das Festwerden des Aethers, indem sie die freie Säure auflösen, und der so erhaltene krystallinische Körper ist identisch mit dem aus dem neutralen Salze erhaltenen. Die sauren Silbersalze zersetzen sich noch leichter durch Jodäthyl, als das neutrale.

Der Aether der *Isonitrophensäure* ist eine feste, farblose Substanz, welche einen eigenthümlichen aromatischen Geruch besitzt; in Aether ist er sehr leicht löslich, weniger leicht in Alkohol, in diesem aber namentlich ist er in erhöhter Temperatur sehr viel löslicher als bei der gewöhnlichen, und kann deshalb aus ihm sehr leicht umkrystallisirt werden. Aus Aether habe ich ihn in mehreren Linien langen und über eine Linie dicken Prismen erhalten, deren Krystallform Hr. v. Kokscharow bestimmt hat. In Wasser ist er fast unlöslich. Bei + 57 bis 58° C. schmilzt er zu einer farblosen, ölartigen Flüssigkeit, welche beim Erkalten wieder krystallinisch erstarrt; in höherer Temperatur kocht er und kann grösstentheils unzersetzt überdestillirt werden, so dass man sich dieser Eigenschaft auch als Reinigungsmittel bedienen kann, wenn man z. B. in Folge der Anwendung eines nicht hinreichend von färbenden Verunreinigungen befreiten Silbersalzes ein gefärbtes Präparat erhalten hat.

Bei der Analyse hat mir dieses Aethylsalz folgende Resultate gegeben. 0,515 Grm. gaben bei der Verbrennung im Platinnachen 0,261 Grm. Wasser, welche 0,0289998 Grm.

oder 5,26 p. C. Wasserstoff entsprechen; und ferner Kohlen-  
säure: im Kaliapparate 1,147 Grm. und im Kalirrohre  
0,014 Grm., im Ganzen also 1,161 Grm., welche 0,31664 Grm.  
oder 57,47 p. C. Kohlenstoff entsprechen.

		In 100 Theilen.	
		Berechnet.	Gefunden.
C <sub>12</sub> + 4	1200,00	57,48	57,47
H <sub>6</sub> + 1	112,50	5,39	5,26
N	175,06	8,39	
O <sub>6</sub>	600,00	28,74	
	<u>2087,56</u>	<u>100,00</u>	

Die *Isonitrophensäure* widersteht dem Einflusse redu-  
cirender Körper bei weitem stärker, als die Nitrophen-  
säure; während aus dieser beim Behandeln mit Schwefel-  
ammonium zwar langsam, mit Einfach-Schwefelnatrium  
aber sehr schnell das Salz der Phenaminsäure entsteht,  
ist auch ein anhaltendes Kochen mit Schwefelnatrium fast  
ohne Einfluss auf die *Isonitrophensäure*. Dagegen findet  
eine sehr heftige Einwirkung statt, wenn man *Isonitro-  
phensäure* mit Eisenfeilspähnen mengt und mit verdünnter  
Essigsäure übergiesst; als Resultat dieser Einwirkung er-  
hielt ich ein in Wasser sehr schwer lösliches, beim Er-  
kalten der kochendgesättigten Lösung in körnigen Kry-  
stallen sich ausscheidendes Eisensalz von dunkelbraun-  
schwarzer Farbe, welches eine eigenthümliche Säure ent-  
hält, deren genauere Beschreibung in einem späteren  
Capitel ich mir vorbehalte.

(Fortsetzung folgt.)

## XXIX.

### Ueber einen Kohlenwasserstoff aus Holz- theer und seine Verbindung mit Pikrinsäure.

Von

J. Fritzsche.

(*Bullet. de St. Pétersbourg.*)

Aus einer dem Handlungshause W. Brandt und  
Söhne in Archangel gehörigen, in der Nähe jener Stadt

gelegenen Fabrik zur Gewinnung verschiedener Producte aus Holztheer erhielt ich durch die Güte des Mitbesitzers Hrn. C. Brandt allhier eine Probe einer bei der Destillation des Theers auftretenden festen Substanz, welche man anfangs, da sie sich unter denselben Bedingungen und in derselben Gestalt ausschied, wie das Paraffin bei der Buchenholzdestillation, für Paraffin gehalten hatte, welche aber von dem Chemiker der Fabrik, Hrn. Carl Knauss, bald als ein von diesem wesentlich verschiedener Kohlenwasserstoff erkannt worden war. Da ich sogleich fand, dass dieser Körper die Eigenschaft besitzt mit Pikrinsäure eine Verbindung einzugehen, so habe ich, als Entdecker der interessanten Verbindungen der Kohlenwasserstoffe mit Pikrinsäure, das Verdienst des Hrn. Knauss, als Entdecker des in Rede stehenden Kohlenwasserstoffs, in keiner Weise zu schmälern geglaubt, indem ich die mir zu Gebote stehende Menge der Substanz zur Ausmittlung seiner Zusammensetzung und zur Festsetzung seiner Formel benutzte, um so mehr, da mir mitgetheilt wurde, dass Hr. Knauss nicht mit den gehörigen Apparaten versehen sei, um diese Untersuchung selbst auszuführen. Indem ich nun in Folgendem die Resultate meiner Untersuchung mittheile, hege ich die Hoffnung, dass Hr. Knauss bald Ausführliches sowohl über die Gewinnung des in Rede stehenden Kohlenwasserstoffes mittheilen wird, als auch über die Theergewinnung im nördlichen Russland, welche eine nähere Beschreibung zu verdienen scheint.

Hrn. C. Brandt's mündlichen Mittheilungen zufolge wird der Kohlenwasserstoff vorzugsweise aus einem Theere gewonnen, welchen man mit dem Namen 3crapp-Theer bezeichnet. Es kommen nämlich dort im Handel 5 verschiedene Sorten Theer vor, welche man durch die Bezeichnungen 1crapp, 2crapp u. s. w. unterscheidet, und von denen 1crapp sehr flüssig, 5crapp aber pechartig und kaum noch flüssig ist. Der 3capp-Theer ist dickflüssig von körniger Beschaffenheit, und liefert 8 bis 10 p. C. des festen Kohlenwasserstoffes. Das Wort crapp ist holländischen Ursprungs, indem crapp im Holländischen einen Strich oder eine Schramme bedeutet, mit welchen letzteren

die Theerfässer zur Unterscheidung der Sorten gezeichnet werden.

Ob der hier zu beschreibende Kohlenwasserstoff in der That ein ganz neuer Körper ist, wie es wohl den Anschein hat, darüber werde ich mich erst dann mit Gewissheit aussprechen können, wenn meine Arbeit über die noch ein sorgfältiges Studium erfordernden festen Producte der trocknen Destillation beendet sein wird; bis dahin kann er immerhin, denke ich, eben so ohne besonderen Namen bleiben, wie der bereits von mir in seiner Verbindung mit Pikrinsäure beschriebene Kohlenwasserstoff  $C_{28}H_{10}$ .

Der in Rede stehende Kohlenwasserstoff ist in reinem Zustande eine vollkommen farblose Substanz, welche aus verschiedenen Lösungsmitteln in dünnen Blättern bis zu einigen Linien Breite und Länge krystallisirt erhalten werden kann. Er ist unlöslich in Wasser, und schwerlöslich in kaltem Alkohol; in heissem Alkohol aber ist er viel leichter löslich, und kann durch Umkrystallisiren aus diesem Lösungsmittel leicht gereinigt werden. Obgleich aber die kochend gesättigte alkoholische Lösung beim Erkalten sehr bald durch Ausscheidung von Blättern fast vollständig erstarrt, so ist doch die Menge des Aufgelösten nicht sehr beträchtlich, denn zum Auflösen von 1 Th. Kohlenwasserstoff wurde ein anhaltendes Kochen mit 40 Thln. 75 procentigen Alkohols unter Zurückgiessung des Ueberdestillirten zur vollkommenen Auflösung erfordert; diese in einem damit angefüllten Kolben befindliche Lösung fing nach dem Entfernen vom Feuer sehr bald an Krystalle abzusetzen, und bot durch das plötzliche Erscheinen einzelner kleiner, mit den herrlichsten Regenbogenfarben schillernder, 4seitiger rhombischer Tafeln auf ihrer Oberfläche ein sehr schönes Schauspiel dar. Schon bei  $+65^{\circ}$  C. war die ganze Flüssigkeit mit blättrigen, ein zusammenhängendes Ganze bildenden Krystallen erfüllt, und der grösste Theil des gelöst gewesenen bereits ausgeschieden; als nach dem Erkalten bis  $+10^{\circ}$  filtrirt wurde, betrug das wiedererhaltene krystallinische Product 95 p. O. der angewendeten Menge und es waren also nur 5 p. C.

in Auflösung geblieben, wonach 1 Th. Kohlenwasserstoff 800 Th. kalten 75 procentigen Alkohol zur Auflösung erfordert.

Die sehr glänzenden, aus concentrirter alkoholischer Lösung erhaltenen Blätter sind ungemein dünn, und legen sich beim Abfiltriren der Mutterlauge vielfach übereinander, wodurch sich zusammenhängende flache, blattartige Massen bilden. Auch die dem unbewaffneten Auge als einzelne Individuen erscheinenden Blätter aber sind, wie man durch das Mikroskop erkennt, noch aus einer Menge unregelmässig übereinander gelagerter kleinerer Individuen zusammengesetzt und zeigen eine Menge von schwarzen Linien, welche wahrscheinlich den Spaltungsrichtungen entsprechende Sprünge sind; dadurch nun erscheinen die Krystalle, in Masse betrachtet, etwas milchweiss, dünne Blättchen aber haben auf weissem Papier liegend in reflectirtem Lichte betrachtet eine mehr oder weniger dunkle graue Farbe und sind auch nur unvollkommen durchsichtig: eine Erscheinung, welche übrigens nicht diesem Kohlenwasserstoffe allein angehört, und welche ich schon bei einem anderen derartigen Körper beobachtet hatte. Bei Krystallen, welche aus langsam freiwillig verdunsteter ätherischer Lösung ebenfalls in Blattform angeschossen aber vollkommen durchsichtig waren, und auch unter dem Mikroskope als einzelne Individuen erschienen, zeigte sich diese graue Färbung nicht.

In Aether löst sich der Kohlenwasserstoff viel leichter als in Alkohol, und zwar ebenfalls in der Wärme noch leichter als in der Kälte; ebenso verhält sich Benzol und aus beiden Lösungsmitteln kann man die Substanz in durchsichtigen einzelnen Blättern krystallisirt erhalten.

Den Schmelzpunkt des Kohlenwasserstoffs habe ich durch Einsenken des Thermometers in die geschmolzene Substanz bestimmt; als die Temperatur derselben bis  $+90^{\circ}$  C. gesunken war, begann die Erstarrung, während derselben aber stieg das Thermometer wieder bis  $+95^{\circ}$  C. und blieb dort unverändert bis alles fest geworden war. wesshalb ich für den Schmelzpunkt  $+95^{\circ}$  C. annehmen zu müssen glaube. Der Kochpunkt liegt oberhalb des Koch-

punktes des Quecksilbers und deshalb habe ich keine genaue Bestimmung desselben vornehmen können; dieses hohen Kochpunktes ungeachtet geht aber beim Kochen mit Wasser eine kleine Menge mit den Wasserdämpfen über. Bei der Destillation in einer Retorte über freiem Feuer ging fast die ganze Menge des Kohlenwasserstoffs unverändert über, nur gegen das Ende bräunte sich das Destillat und es blieb endlich ein geringer kohligter Rückstand.

Die Verbindung des Kohlenwasserstoffs mit Pikrinsäure erhält man sehr leicht, wenn man beide Körper mit Hilfe von Wärme gemeinschaftlich in starkem Alkohol auflöst und die Lösung erkalten lässt, wobei sich die Verbindung in orangegelben Nadeln ausscheidet. Obgleich aber die beiden Substanzen ungefähr in gleichen Gewichtsverhältnissen sich verbinden, muss man dennoch mehr Pikrinsäure als Kohlenwasserstoff anwenden, und zwar musste ich bei 75 procentigem Alkohol die dreifache Menge Pikrinsäure anwenden, um eine von Kohlenwasserstoffkrystallen freie Krystallisation zu erhalten: ein Umstand, dessen Grund in der verschiedenen Löslichkeit der beiden Krystalltheile, in ihrer geringen Verwandtschaft und in der Zersetzbarkeit der Verbindung durch Alkohol liegt. Die so erhaltenen Nadeln bringt man auf ein Filter, welches man nach dem Ablaufen der Mutterlauge sogleich zwischen Fliesspapier legt, mit einer Platte bedeckt und diese mit Gewichten beschwert, um die Mutterlauge so vollständig als möglich einziehen zu lassen und zugleich ein Verdunsten derselben möglichst zu verhüten. Dieses Verfahren ist deshalb nöthig, weil, wie man sich durch das Mikroskop leicht überzeugen kann, die Verbindung nicht durch Abwaschen mit Weingeist von der Mutterlauge befreit werden kann. Beim Zusammenbringen mit Alkohol nämlich sieht man die Nadeln sehr schnell sich verändern, und zwar auf verschiedene Weise, je nachdem man stärkeren oder schwächeren Alkohol anwendet. Alkohol von 75 p. C. zersetzt die Verbindung sehr schnell, indem er vorzugsweise Pikrinsäure auflöst und ein lose zusammenhängendes Skelett von Kohlenwasserstoff zurücklässt, dessen

sehr kleine Theilchen selbst bei einer 300 maligen Linearvergrößerung nicht als Krystalle zu erkennen sind. Alkohol von 95 p. C. dagegen löst von der Oberfläche der Nadeln zuerst einen Theil der Verbindung vollständig auf, der Rest der Nadeln aber bekleidet sich sehr bald mit einzelnen mikroskopischen Krystallen des Kohlenwasserstoffs, welche deutlich als rhombische Tafeln zu erkennen sind.

So dargestellt erhielt ich die Verbindung in feinen wolligen Nadeln von einer Farbe, welche dem *orange-jaune 5* des ersten Chevreul'schen chromatischen Kreises entspricht. (Die Verbindung des Naphtalins mit Pikrinsäure entspricht dem *jaune 1* desselben Kreises und ist also um 2 Töne heller.) Zur Darstellung der Verbindung kann man sich auch des Aethers oder des Benzins bedienen, in welchen sie viel löslicher ist, als in Alkohol: aus Aether erhält man sie mit gleichen Eigenschaften wie aus Alkohol, aus Benzin aber schießt sie in Verbindung mit einem Aequivalente Benzin an. Diese Doppelverbindung, in welcher das Benzin die Rolle des Krystallwassers spielt, bildet eben solche Nadeln wie die kein Benzin haltende Verbindung, allein während diese beim Liegen an von Ammoniakdämpfen freier Luft unverändert ihre Durchsichtigkeit behält, wird die aus Benzin erhaltene sehr bald undurchsichtig und verliert in kurzer Zeit ihren ganzen Benzingehalt ebenso, wie das Krystallwasser aus vielen Salzen entweicht. Diese Doppelverbindung ist daher viel schwerer in reinem Zustande zu erhalten als die kein Benzin haltende Verbindung; sie ist sehr löslich in Benzin und um sie einerseits von aller Mutterlauge befreit, andererseits aber mit dem vollen Benzingehalte zu erhalten, muss man noch viel sorgfältiger beim Trocknen zwischen Papier verfahren als bei jener.

---

\*) *Cercles chromatiques de M. E. Chevreul, reproduits au moyen de la chromocalcographie etc. par R. H. Digeon. Paris, chez Digeon, rue Galande No. 65. 1855.* Die Farbe der geschmolzenen gewordenen und wieder erstarrten Verbindung fand ich dem *orange-jaune 2* entsprechend, also um 3 Töne dunkler als die der krystallisirten.

Die Verbindung des Kohlenwasserstoffs mit Pikrinsäure schmilzt in erhöhter Temperatur zu einer orange-rothen Flüssigkeit und zwar fand ich den Erstarrungspunkt bei  $+125^{\circ}$  C.

Die Analyse sowohl der beschriebenen Verbindungen als auch des Kohlenwasserstoffs hat mir folgende Resultate gegeben.

I. 0,327 Grm. der aus Alkohol krystallisirten Verbindung mit Pikrinsäure gaben durch Ausziehen mit Ammoniak und Sammeln des Kohlenwasserstoffs auf einem gewogenen Filter 0,168 Grm. oder 51,38 p. C. Kohlenwasserstoff, und durch Abdampfen der Flüssigkeit 0,171 Grm. pikrinsaures Ammoniak, welche 0,159 Grm. oder 48,62 p. C. Pikrinsäure entsprechen.

II. 0,400 Grm. der mit aller Sorgfalt dargestellten benzinhaltigen Doppelverbindung gaben auf dieselbe Weise behandelt, 0,175 Grm. oder 43,75 p. C. Kohlenwasserstoff, und 0,182 Grm. pikrinsaures Ammoniak, welche 0,1694 Grm. oder 42,35 p. C. Pikrinsäure entsprechen. Es waren also 13,90 p. C. Benzin als Verlust erhalten worden.

III. 0,304 Grm. derselben Verbindung von einer andern Darstellung verloren beim Trocknen bei  $+80^{\circ}$  C. 0,044 Grm. oder 14,47 p. C. Benzin. Die rückständigen 0,260 Grm. wurden zur Elementaranalyse angewendet und gaben: Kohlensäure 0,596 Grm. im Kaliapparate und 0,007 Grm. im Kalirohre, im Ganzen also 0,603 Grm., welche 0,16445 Grm. oder 63,25 p. C. Kohlenstoff entsprechen; und Wasser 0,107 Grm., welche 0,011887 Grm. oder 4,57 p. C. Wasserstoff entsprechen.

IV. 0,699 Grm. der aus Alkohol krystallisirten Verbindung gaben bei der Elementaranalyse: Kohlensäure 1,596 Grm. im Kaliapparate, und 0,005 Grm. im Kalirohre, im Ganzen also 1,601 Grm., welche 0,43663 Grm. oder 62,46 p. C. Kohlenstoff entsprechen; und Wasser 0,286 Grm., welche 0,0317776 Grm. oder 4,54 p. C. Wasserstoff entsprechen.

V. 0,218 des aus Alkohol krystallisirten Kohlenwasserstoffs gaben: Kohlensäure 0,736 Grm. im Kaliapparate, und 0,004 Grm. im Kalirohr, im Ganzen also 0,740 Grm.,



welche 0,20182 Grm. oder 92,56 p. C. Kohlenstoff entsprechen; und Wasser 0,151 Grm., welche 0,0167777 Grm. oder 7,69 p. C. Wasserstoff entsprechen.

VI. 0,499 des aus Alkohol krystallisirten Kohlenwasserstoffs gaben: Kohlensäure 1,686 Grm. im Kaliapparate, und 0,005 im Kalirohre, im Ganzen also 1,691 Grm., welche 0,461186 Grm. oder 92,42 Kohlenstoff entsprechen; und Wasser 0,344 Grm., welche 0,0382218 Grm. oder 7,66 p. C. entsprechen.

VII. 0,500 Grm. des aus Alkohol krystallisirten Kohlenwasserstoffs gaben: Kohlensäure 1,675 im Kaliapparate und 0,008 im Kalirohre, im Ganzen also 1,683 Grm., welche 0,495 Grm. oder 91,80 p. C. Kohlenstoff entsprechen; und Wasser 0,338 Grm., welche 0,037555 Grm. oder 7,51 p. C. Wasserstoff entsprechen.

Aus diesen Analysen ergibt sich für den Kohlenwasserstoff die Formel  $C_{28}H_{19}$ ; da aber die ungerade Zahl der Wasserstoffäquivalente nach den neueren Ansichten der Volumentheorie keine Wahrscheinlichkeit für sich hat, so stehe ich nicht an, die Formel  $C_{28}H_{18}$  als den wahren Ausdruck der Zusammensetzung dieses Körpers anzunehmen. Die Differenz, welche die Berechnung nach dieser letzteren Formel mit dem gefundenen Wasserstoffe zeigt, liegt innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler, und da ich, um jeden Verlust durch Verdampfen zu vermeiden, das zur Analyse bestimmte Gemenge des Körpers mit Kupferoxyd noch unter  $+100^{\circ}$  C. ausgeführt habe, so kann um so eher ein kleiner Ueberschuss an Wasserstoff erhalten worden sein. Zur Vergleichung führe ich auch die Berechnungen nach der Formel  $C_{28}H_{19}$  an.

		In 100 Theilen.		
		Berechnet.	Gefunden im Mittel.	Berechnet nach $C_{28}H_{19}$ .
$C_{28}$	2850,00	92,68	92,19	92,31
$H_{18}$	225,00	7,32	7,60	7,69
<hr/>		<hr/>	<hr/>	<hr/>
3075,00		100,00		100,00

		Berechnet.	Gefunden.	
$C_{10}H_{10}$	3075,00	51,79	51,38	51,89
Pikrinsäure	2862,68	48,21	48,62	48,11
	5937,68	100,00		100,00
		Berechnet.	Gefunden.	
			Im Mittel.	
$C_{12} + 38$	3750,00	63,16	62,67	63,02
$H_2 + 18$	262,50	4,42	4,55	4,62
$N_3$	525,18	8,84		8,83
$O_{14}$	1400,00	23,58		23,53
	5937,68	100,00		100,00
		Berechnet.	Gefunden.	
$C_{20}H_{10}$	3075,00	44,484	43,75	44,58
Pikrinsäure	2862,68	41,412	42,35	41,34
Benzin	975,00	14,104	13,90	14,08
			14,47	
	6912,58	100,000		100,00

Die Zersetzungsproducte des Kohlenwasserstoffs habe ich für jetzt nicht studiren wollen, zu seiner Charakteristik aber will ich noch folgende anführen. Durch concentrirte Salpetersäure wird der Körper beim Kochen stark angegriffen und in eine braungelbe harzartige Masse verwandelt; Kochen mit Salzsäure und chloresurem Kali wandelt ihn in eine gelbe, harzartige Masse von zäher Beschaffenheit um. Concentrirte Schwefelsäure endlich ärbt sich beim Erwärmen damit ein wenig, bis zum Schmelzen des Kohlenwasserstoffs damit erhitzt löst sie ihn aber in grosser Menge auf, ohne ihn beim Erkalten wieder abzuscheiden, und diese Lösung wird durch eine geringe Menge Wasser unter Ausscheidung ölartiger Tropfen milchig, klärt sich aber durch Zusatz von mehr Wasser wieder vollkommen: Erscheinungen, welche jedenfalls die Bildung einer der Naphtalinschwefelsäure analogen Verbindung constatiren.

### XXX.

## Ueber die Destillationsproducte der Braunkohle und des Torfs.

(Fortsetzung von Bd. LXVIII, p. 504.)

Die Resultate seiner Beobachtungen über diesen Gegenstand (s. dies Journ. LXVIII, 504), welche Dr. H. Vohl

mittheilt (Ann. d. Chem. u. Pharm. CIII, 283 und CVII, 45), sind folgende.

Die neuerdings auf ihren Gehalt an Bitumen, Asche u. s. w. untersuchten Fossilien haben nachstehendes Ergebniss geliefert. Es gaben 100 Th.:

	Asche.	Theer.	Ammoniak- Wasser.	Kohlenrück- stand.	Gas u. Verlust.	Der Destillations- rückstand ent- hielt in 100 Th.	
						Asche.	Kohlen- rückst.
Blätterschiefer aus Westphalen	63,95	5,00	13,75	72,50	8,75	88,21	11,79
Blätterschiefer aus Oedingen am Rhein	44,01	5,00	44,00	48,00	3,00	91,69	8,31
Braunkohle v. Harbke No. I.	8,92	3,49	50,00	26,99	19,51	19,71	80,29
Braunkohle v. Harbke No. II.	9,84	4,22	50,00	30,10	15,68	32,70	67,30
Braunkohle v. Tilleda	1,52	2,40	70,00	20,00	7,60	76,03	23,96
Braunkohle v. Bens- berg	9,63	3,44	51,25	34,43	12,78	27,90	72,10
Torf aus Canton Zürich	0,92	5,37	52,00	25,00	17,00	3,69	96,31
„ „ Neuwedel (Preuss.)	8,53	3,44	46,80	39,00	10,76	21,88	78,12
„ „ Bottrop (Westph.)	10,43	3,86	53,00	28,50	14,69	36,59	63,41
„ „ Rostokina (Russl.)	2,86	11,34	32,24	35,81	20,60	8,00	92,00

In Bezug auf das Verfahren bei der Destillation dieser Fossilien hat sich herausgestellt, dass nur die Destillation in eisernen niedrigen Gefässen eine reiche Ausbeute an Theer liefert. Die Anwendung der Thonretorten ist für den Zweck der Theergewinnung sehr unvortheilhaft, dagegen zweckmässig, wenn viel Gas gewonnen werden soll. Die specielle Einrichtung eines zweckmässigen Destillationsapparates hat der Verf. durch Beschreibung und Zeichnung erläutert und wir verweisen in Bezug hierauf auf das Original. Es hängt sehr viel von einer solchen Einrichtung ab, eben so von der richtigen Leitung des Feuers, worauf sich darnach das Quantum und die Eigenschaften des Theers richten.

Bei gut geleiteter Destillation ist der Theer hellkaffeebraun, fast stets alkalisch, von penetrantem kreosotähnlichen Geruch und erstarrt beim Erkalten in Folge seiner

Paraffingehalts. An der Luft färbt er sich dunkler, zuweilen schwarz. Das spec. Gew. desselben schwankt zwischen 0,880 und 0,975. Blätterschiefer giebt den leichtesten, erdige Braunkohle den schwersten Theer.

Derselbe enthält ausser Wasser und mechanischen Verunreinigungen wesentlich neutrale Kohlenwasserstoffe, flüssige (Phothogen) und feste (Paraffin); an Säuren: Carbonsäure, Buttersäure, Essigsäure, Metacetonsäure; an Basen: Ammoniak, Leukol, Anilin, Picolin, Pyridin, Lutidin, Pyrrol; endlich Kreosot und harzähnliche Stoffe.

Die technische Verarbeitung des Theers, welche später genauer angeführt wird, gab für einige Sorten folgendes Resultat. Es lieferten 100 Th. Theer

Erhalten aus:	Photogen. Spec. Gew. = 0,820.	Schweres Oel. Spec. Gew. = 0,800.	Paraffin.	Asphalt.	Verlust.
Engl. Blätterschiefer	24,285	40,00	0,120	10,00	25,595
Blätterschiefer v. Rome- rickeberge	25,688	43,00	0,116	12,03	19,166
Blätterschiefer aus West- phalen	27,500	13,67	1,113	12,50	45,30
Blätterschiefer a. Oedin- gen	18,333	38,33	5,000	13,333	23,001
Braunkohle v. Aschers- leben I.	33,500	40,00	3,330	18,10	5,07
Braunkohle v. Aschers- leben II.	20,500	43,60	6,510	19,57	9,823
Braunkohle v. Franken- hausen	33,410	40,06	6,730	17,32	2,476
Braunkohle v. Münden	17,500	26,21	5,063	18,68	32,545
„ v. Oldisleben	17,721	26,60	4,4304	17,53	33,723
„ v. Cassel I.	16,428	27,14	4,2867	14,29	37,853
„ „ II.	16,666	21,05	5,2631	13,16	43,856
„ v. d. Rhön	10,625	19,37	1,250	16,90	51,85
„ v. Tilleda	16,666	18,05	4,444	11,11	49,722
„ v. Harbke I.	15,555	11,11	3,555	22,22	47,556
„ „ II.	16,666	11,76	2,941	20,00	48,627
„ bei Düren	17,500	26,63	3,260	16,90	36,71
„ v. Bensberg	16,368	19,53	3,463	13,17	47,46
Torf aus Celle	34,600	36,00	8,010	11,54	9,85
„ „ Coburg	20,625	26,58	3,125	17,19	32,48
„ „ Damme	19,457	19,55	3,316	17,19	40,49
„ „ Neuenhaus a.	17,983	19,64	5,360	16,07	40,94
„ „ „ b.	14,063	18,23	5,209	18,75	43,75
„ „ Zürich	14,400	8,66	0,424	42,42	35,09
„ „ Russland	20,390	20,39	3,367	25,66	30,19
„ „ Bottrop	11,00	19,49	2,256	26,00	41,25
„ „ Neuwedel	14,130	18,27	3,102	28,26	36,24

*Verarbeitung des Theers auf Oele.*

Um aus dem Destillationsproduct der bituminösen Substanzen den Theer abzuschneiden, wird dasselbe in einem Schwarzblechcylinder (Decantirständer) mit doppeltem Boden, in dessen Zwischenraum Wasserdämpfe gelassen werden, bis 100° C. erwärmt und 6—8 Stunden ruhig stehen gelassen. Es sondert sich der Theer vom ammoniakalischen Wasser und letzteres wird durch einen am Boden befindlichen Hahn abgelassen. Die Trennung beider von einander geschieht schnell und leicht, wenn der Theer ein geringes spec. Gew. hat, ist er schwer, so fügt man Kochsalz oder Glaubersalz zum Wasser, um die Trennung möglichst vollständig zu machen. Denn auf diese kommt bei der nachmaligen Destillation viel an; der zu grosse Wassergehalt des Theeres ist nämlich gewöhnlich die Ursache des Uebersteigens des Theers und des in den Photogenfabriken heimischen Brandunglücks.

Der gut entwässerte Theer wird in gusseisernen Kesseln mit flachen Hüten und weiter Abzugsröhre destillirt und zwar wird der Hut mit einem schlechten Wärmeleiter (Sand, Asche oder dergleichen) bedeckt, damit die leicht verdichtbaren Oele nicht wieder zurückfließen. Unter 100° entweichen die Pyrrholbasen und Schwefelammonium, und diese Gase müssen entweder in den Schornstein geleitet oder unter dem Rost des Destillirofens verbrannt werden. Zwischen 100 und 200° gehen geringe Mengen Ammoniakwasser und die leichten Oele über, bei 200° erscheint wieder Wasser, welches Kreosot und Carbonsäure chemisch gebunden enthält, und die schweren Oele. Bei verstärktem Feuer gehen nun die paraffinhaltigen beim Erkalten erstarrenden Oele über, und wenn bis zur Trockne abdestillirt wird, so kommt mit dem Kreosot zuletzt wieder Wasser als Zersetzungsproduct des Asphalts. Destillirt man nicht bis zur Trockne, so wird von Zeit zu Zeit eine Probe des Rückstandes gezogen, um den Asphalt auf seine Consistenz zu prüfen und dieser wird schliesslich aus einem am Boden des Kessels befindlichen Hahn abgelassen. Die Kohlenrückstände, die bei der Destillation

zur Trockne bleiben, werden nach 4—5 Operationen mit leichter Mühe aus dem Kessel entfernt. Die Verdichtung der Destillationsproducte geschieht in gewöhnlichen Schlangentröhen von Schwarzblech, die bei dem Uebergehen des paraffinhaltigen Products bis 30° erwärmt werden.

Man hat demnach zweierlei Oelproducte, das eine, welches beim Erkalten flüssig bleibt, das andere, welches dagegen salbenartig erstarrt. Beide werden jedes für sich weiter verarbeitet.

#### *Verarbeitung der flüssigen Oele.*

Nachdem diese von dem gleichzeitig mit übergegangenem Ammoniakwasser getrennt sind, werden sie in einem Eisenblechgefäß mit 6—10procentiger Kali- oder Natronlauge gewaschen, durch welche das Kreosot und die Säuren gebunden werden. Dadurch entstehen drei Schichten, von denen die oberste ein dünnflüssiges, wenig gefärbtes ammoniakhaltiges Oel ist, die mittlere dunkelbraune eine Lösung des Kreosots und der Säuren in Alkali und die unterste, die überschüssig zugesetzte Lauge, die bei einer zweiten Operation verwendet wird.

Das von dieser Behandlung resultirende Oel wird in einem Bleigefäß mit 10—12 p. C. concentrirter Schwefelsäure gewaschen, wobei sich viel schweflige Säure entwickelt, und wenn es sich nach einiger Ruhe getrennt hat, abgehoben, mit warmem Wasser gewaschen und mit  $\frac{1}{2}$ —1 p. C. Lauge vermischt. Dadurch wird es hell weingelb, von nicht unangenehm ätherischem Geruch und kann in solcher Gestalt schon zur Strassenbeleuchtung gebraucht werden. Zur Zimmerbeleuchtung aber wird daraus das sogenannte Photogen durch Destillation abgetrennt.

Dieses geschieht mittelst Wasserdampf von 1 Atmosphäre in einem Eisenblechständer, der unten trichterförmig sich verengt und hier einen Hahn hat. Die Wasserdämpfe werden durch ein  $\frac{1}{2}$ —1 Fuss über der Oberfläche des Oeles mündendes Rohr im Deckel des Ständers zugeführt und durch ein ebenfalls im Deckel befindliches und mit Sicherheitstrichter versehenes Abzugsrohr in die Kühltangente

geleitet. Die zuerst ankommenden Wasserdämpfe verdichten sich und das Wasser sinkt in den Trichter hinab, wo es abgelassen werden kann, falls der Stand der Flüssigkeit zu hoch wird.

Die mit den Dämpfen übergehenden Oele (*Photogen*) haben bis 0,830 spec. Gew., die im Ständer zurückbleibenden = 0,870 und sind fast geruchlos. Der Verf. nennt letztere Gas- oder Schmieröl, da seine Anwendung anfänglich zur Gaserzeugung war und später zur Bereitung einer Schmiere nach Zusatz von Harzölkalkseife.

Das so bereitete *Photogen* ist farblos und klar, von schwach ätherischem Geruch, bräunt sich nicht an der Luft, weil es frei von Kreosot ist, löst Jod mit purpurrother Farbe, auch Fette, Harz, Kautschuck, Schwefel und Phosphor. Es schmeckt scharf gewürzhaft, pfefferartig und dient bei Rheumatismen als Heilmittel. Nach Genuss desselben bekommt der Urin einen benzoëähnlichen Geruch. Das nach bittern Mandeln und Moschus riechende Product von der Einwirkung der Salpetersäure wird zum Parfümiren von Seifen gebraucht. Das *Photogen* ist ein Gemenge mehrerer Kohlenwasserstoffe von verschiedenen Siedepunkten.

Das *Gas-* oder *Schmieröl* wird ebenfalls durch den Sauerstoff der Luft nicht verändert und bleibt neutral, es löst dieselben Stoffe wie *Photogen* und leuchtet stärker als dieses, weil es grösseren Kohlenstoffgehalt besitzt. Nach nochmaliger Behandlung mit Schwefelsäure und Lauge in der Kälte wird es nahezu farblos und geruchlos und dient in den Spinnereien als Schmiere der Spindeln; aber die Arbeiter bekommen durch dessen Verdunstung Augenzündungen. Ist es gut entwässert, so kann es in den Carcel'schen Lampen verbrannt werden, wenn es aber nicht frei von Kreosot ist, — was bei dem unter dem Namen *Solaröl* in dem Handel üblichen Product nicht immer der Fall ist — dann verkohlt der Docht und hat einen penetranten unangenehmen Geruch. Zur Gasbereitung eignet es sich am besten, es liefert 23—26 Cub. Fuss Gas von 0,816 spec. Gew. pro Pfund.

*Verarbeitung der salbenartigen Oele.*

Um aus diesem Product Kreosot, Carbonsäure und Schwefelwasserstoff zu entfernen, mischt man es bei 100° C. mit 10 p. C. sehr concentrirter Kali- oder Natronlauge, lässt absitzen, und entfernt die Lauge durch den Hahn am Boden des Gefässes. Frisch verarbeitetes Oel wird durch diese Operation fast entfärbt, lange der Luft ausgesetzt gewesenes bleibt bräunlich. Das mit kochendem Wasser gewaschene Oel wird nun mit 10 p. C. concentrirter Schwefelsäure bei 100° innig gemischt und nach mehrstündiger Digestion zieht man die mit Harz beladene Säure von unten ab. Aus dem hierauf mit heissem Wasser und etwas Lauge gewaschenen Oel scheidet sich beim Erkalten das *Paraffin* fast farblos in grossen Krystallblättern aus. Zur vorläufigen Befreiung von dem Oel wird die Masse auf einen sogenannten Lutschapparat gebracht, wie er bei den Zuckerfabriken üblich ist. Zur völligen Entfernung des beigemengten schweren Oels schmilzt man die Krystalle mit 5—8 p. C. reinem Photogen von 0,800 spec. Gew., lässt erstarren, bringt auf den Lutschapparat und wäscht hier mit wenig Photogen nach. Schliesslich entfernt man aus dem Paraffin das Photogen durch Wasserdampf (wie oben) und erhält dadurch ein blendend weisses Product. Das mit dem schweren Oel gemengte Photogen wird durch Wasserdampf wieder abdestillirt und das zuerst aus der Paraffinmasse abgelutschte Oel liefert auch noch 10 p. C. davon, wenn es mit Dämpfen von  $3\frac{1}{2}$  Atmosphärendruck behandelt wird.

Das auf die eben angegebene Weise dargestellte Paraffin ist im Aeussern dem Paraffin Reichenbach's durchaus gleich, aber es ist noch ein Gemenge, denn es wird noch durch Schwefelsäure zersetzt. Es würde aber thöricht sein, die Reinigung dieses Products durch Schwefelsäure noch weiter zu treiben, da die Verluste sehr beträchtlich würden und überdiess die Eigenschaften desselben völlig den Anforderungen entsprechen, welche die Technik Behufs der Kerzenfabrikation stellt. Das Gemenge des Paraffins mit den festen Kohlenwasserstoffen, die dem Paraffin



analog sind, wird durch concentrirte Schwefelsäure über 100° so heftig angegriffen, dass die Schwefelsäure teigartig wird und unter heftiger Entwicklung von schwefliger Säure das oben schwimmende Paraffin sich schwärzt. Dieses Product aber wird fernerhin noch immer von Schwefelsäure angegriffen und der Verlust beträgt an 80 p. C. Daher die sehr geringe Ausbeute nach Reichenbach's Verfahren.

#### *Gewinnung des Kreosots und der Carbonsäure.*

Die bei der oben beschriebenen Reinigung der Oele resultirenden Aetzlaugen werden mit den bei der Oel- und Paraffin-Reinigung gebrauchten Säuren bis zur stark sauren Reaction vermischt und ruhig hingestellt. Noch etwas warm lässt man die Lösung der schwefelsauren Alkalien ab und das aufschwimmende Oel, welches das Kreosot und die Carbonsäure enthält, unterwirft man in einem eisernen Kessel mit niedrigem Hut der Destillation. Anfangs geht ein stark riechendes farbloses leichtes Oel über, welches mit zur Photogenbereitung verwendet wird, später erhält man farbloses Kreosot und Carbonsäure.

Das Destillat bräunt sich jedoch schnell an der Luft und wird nur zur Tränkung von Holz, Segel- und Tauwerk und dergleichen gebraucht. Der Verf. empfiehlt dazu folgendes Verfahren: in einem mit Hähnen verschliessbaren Eisengefäss wird der zu imprägnirende Gegenstand zuerst mit Wasserdampf von aller Luft befreit, dann mit der alkalischen Kreosotlösung in Berührung gebracht und schliesslich mit verdünnter Eisenvitriollösung zur Fixirung überstrichen.

#### *Verwendung des Theerwassers.*

Wenn das Theerwasser weniger als  $\frac{1}{4}$  p. C. Ammoniak enthält, so ist es nicht mehr vorthellhaft, die Base daraus zu gewinnen; man gebraucht es dann nur zur Düngerefabrikation. Eben so wenig lohnt es, auf Essigsäure dasselbe zu verarbeiten, wenn es nicht mehr als  $\frac{1}{4}$  p. C. dieser Säure enthält. Durch vorheriges Trocknen des Rohmaterials

kann man dem letztern so viel Wasser entziehen, dass es nur noch 25 p. C. enthält und dann erhält man im Theerwasser von jenen beiden Stoffen eine concentrirtere Lösung.

Will man Essigsäure gewinnen, so versetzt man das Theerwasser mit  $\frac{1}{4}$  seines Volums verwittertem Glaubersalz (als Nebenproduct früher gewonnen) oder gebranntem Gyps und destillirt. Der so gewonnene Holzessig kann weiter nach bekannter Art gereinigt werden. Aus dem Rückstand treibt man durch Kalk das Ammoniak aus. Bei Anwesenheit zu geringer Mengen Essigsäure vermischt man das Theerwasser in hölzernen Bottichen sogleich mit Kalk und leitet Wasserdämpfe zur Abdestillation des Ammoniaks ein.

Das Ammoniak geht als Aetzammoniak in den Handel \*) oder es wird von Salzsäure absorbiren gelassen und dann auf Salmiak verarbeitet.

#### *Die Destillationsrückstände*

können entweder zu Brennstoffen verbraucht werden, wenn sie Kohle genug enthalten, oder zur Düngerbereitung, oder zur Alaunfabrikation, je nach der Beschaffenheit der Asche.

Brennstoffe liefern die meisten Torfsorten, manche erdigigen und die holzigen Braunkohlen, keinen Brennstoff gewisse erdige Braunkohlen, der Blätter- und Posidonien-schiefer. Letzterer Rückstände enthalten viel Schwefelkies und meist noch so viel Kohle, dass sie angezündet fortglimmen. Man erhitzt sie in Gewölben von 80—120 Fuss Länge, 12 Fuss Breite und 3 Fuss Höhe, mit deren einem Ende ein sehr hoher Schornstein in Verbindung steht. Am andern Ende wird die Masse eingetragen und entzündet. Die gebildete schweflige Säure streicht über die ganze Ladung des Ofens und bindet sich an die Basen.

---

\*) Es kommt jetzt sehr häufig ein Ammoniak in den Handel, welches, wenn nicht durch seinen Geruch seine Abkunft aus dem Theerwasser verräth, doch beim Absättigen mit Säuren eine mehr oder weniger rothe Färbung annimmt. Letztere wird wahrscheinlich durch etwas Kreosotbeimischung veranlasst. D. Red.

Durch die vordere Oeffnung wird die zuerst abgeröstete Partie gezogen und durch in dem Gewölbe angebrachte Oeffnungen werden die hintern Partien allmählich nach vorn gebracht und von Zeit zu Zeit mit Wasser besprengt. Die abgerösteten Massen werden einige Wochen der Luft ausgesetzt, dann mit Wasser ausgelaugt und diese Lösung behandelt man mit dem Ammoniakgas (s. oben).

Die Rückstände der Posidonienschiefer und des Torfs sind reich an Kalkphosphat und arm an Alkalien. Man verwerthet sie daher am besten zu Dünger, wenn man die Alkalisulfate (s. oben) mit ihnen mischt, nachdem die Rückstände zuvor mit Hülfe der schwefelsauren Waschwasser der Rohöle oder der Kreosotbereitung aufgeschlossen sind. Als Stickstofflieferer werden die Kohlenrückstände beigemischt, durch welche Ammoniakwasser filtrirt worden.

*Die bei der Destillation der Fossilien entweichenden Gase*

enthalten ausser den oben angeführten Substanzen auch noch arsenikalische Verbindungen und dürfen schon deshalb nicht ins Freie gelassen werden. Man verbrennt sie und heizt damit entweder die Dampf- und Theerkessel oder führt sie unter den Rost der Retortenfeuerung. Natürlich muss, da die Zuleitung direct geschieht, Vorsorge getroffen sein, dass keine Entzündung in den Leitungsröhren stattfinden kann.

An jeder Retorte befindet sich ein dünnes Gasrohr mit Brenner, wodurch einerseits der Raum erleuchtet wird, andererseits durch die Farbe und sonstige Eigenschaften der Flamme der Fortschritt des Destillationsprocesses angezeigt wird.

## XXXI.

## Einwirkung der Salpetersäure auf Glycerin.

Die nahe Beziehung des Weinalkohols zum Glykol und der Glyoxylsäure, so wie die des Propylalkohols zum Glycerin liess es vermuthen, dass eine der Glyoxylsäure homologe Säure in der Reihe des Propylalkohols existire und diese Vermuthung hat H. Debus (Philos. Magaz. Vol. XV. No. 99. p. 196) bestätigt gefunden.

Der Verf. erhielt diese neue Säure, welche er *Glycerinsäure* nennt, auf dieselbe Weise aus dem Glycerin, wie die Glyoxylsäure aus dem Weingeist. Das mit dem verdünnten Glycerin und der rauchenden Salpetersäure eine Woche lang gestandene Gefäss enthielt eine farblose Flüssigkeit welche in kleinen Portionen auf dem Wasserbad zum Syrup eingedampft, in Wasser gelöst und mit Kalk neutralisirt wurde. Aus dieser Lösung fällte starker Alkohol einen teigigen Niederschlag, während in der Lösung eine oder zwei nicht krystallisirbare Substanzen zurückblieben.

Der teigige Niederschlag gab an kochendes Wasser das Kalksalz der Glycerinsäure und eine syrupartige Materie ab, welche mittelst Kalkmilch als unlöslicher Niederschlag entfernt wurde. Das Filtrat lieferte nach Entfernung des überschüssigen Kalks durch Kohlensäure und Eindampfen eine reichliche Menge schöner Krystalle von glycerinsaurem Kalk, die durch Umkrystallisiren leicht zu reinigen waren.

Der *glycerinsaure Kalk* könnte mit dem milchsauren im Ansehen verwechselt werden; aber die glänzenden Krystalle erscheinen unter dem Mikroskop als rhombische Tafeln, während das milchsaure Salz Nadeln bildet. Das Salz löst sich leicht in Wasser, nicht in Alkohol, schmilzt zwischen 130—140° C. und verliert dabei 1 Atom Wasser, nimmt dieses aber in Berührung mit Wasser wieder auf. Es reagirt neutral und fällt weder die Chloride von Kupfer und Eisen, noch die Nitrate von Blei und Silber, letzteres

aber wird im Kochen zu einem Silberspiegel reducirt, wenn zuvor etwas Ammoniak zugefügt ist.

Trocken auf Platinblech erhitzt verhält sich das glycerinsaure Salz wie das glykolsaure, in der Retorte giebt es ein gelbes Oel und eine dem Aceton ähnliche Flüssigkeit.

Die Analyse des über Schwefelsäure getrockneten Salzes führte zu der Formel  $C_6H_5CaO_3 + 2H$ , in 100 Th.:

			Berechnet.
C	25,21	25,16	25,17
H	5,13	5,07	4,89
Ca	14,04	14,13	13,98
O	—	—	55,96

Bei 135° C. verliert das Salz 12,15 p. C. Wasser = 1 Atom, bis 175° erhitzt schwillt es stark auf und beginnt sich zu zersetzen. In diesem Zustande ist es äusserst hygroskopisch, löst sich in der geringsten Menge Wasser und bleibt Tage lang in der Gestalt eines braunen Syrups, endlich aber schiessen wieder die gewöhnlichen Krystalle an.

Ein zweifach saures Salz konnte der Verf. nicht erhalten.

Die *Glycerinsäure* wurde aus dem Kalksalz dargestellt durch Zusatz einer äquivalenten Menge Oxalsäure, wodurch alle Kalkerde sich abscheiden liess. Die angenehm saure Flüssigkeit zersetzt kohlen-saure Salze, löst Zink und Eisen, giebt aber beim Eindampfen keine Krystalle, sondern einen dicken Syrup, der bei 140° C. hellbraun, vom Ansehen des Gummi, und äusserst hygroskopisch ist.

Die bei 105° getrocknete Säure besteht aus  $C_6H_5O_4$ , in 100 Th.:

			Berechnet.
C	39,77	40,16	40,90
H	5,24	5,35	4,54
O	—	—	54,56

ist also isomer mit der Brenztraubensäure, unterscheidet sich aber von dieser durch die Reaction gegen Eisensalz und andere Eigenschaften.

Es ist bemerkenswerth, dass bei 105° C. die Säure ihr Wasser ganz verliert und in Berührung mit Basen 1 Atom

davon wieder aufnimmt, welches sie im Salz dann bei höherer Temperatur nicht wieder abgibt, ohne sich zu zersetzen. Demnach ist das Anhydrid =  $C_6H_4O_6$ , die wasserhaltige Säure =  $C_6H_6O_8 = HC_6H_5O_7$ , und ihre neutralen Salze sind  $\dot{R}C_6H_5O_7$  oder  $C_6H_5RO_8$ .

Das *Ammoniaksalz*, aus dem Kalksalz mittelst Ammoniakoxalat erhalten, scheidet sich aus der mit ein wenig Ammoniak versetzten Lösung in schönen schmelzbaren Prismen aus, die schnell Wasser anziehen und leicht Ammoniak verlieren. Sie bestehen aus  $NH_4C_6H_5O_7$  oder  $C_6H_5(NH_4)O_8$ , in 100 Th.:

		Berechnet.
C	29,80	29,26
H	7,76	7,31

Ihre Lösung giebt im Kochen Ammoniak ab und färbt sich allmählich gelb; sie reagirt neutral und fällt weder Nitrate des Silbers und Bleis noch Chloride von Eisen und Calcium.

Das *saure Kalisalz*, direct dargestellt, giebt über Schwefelsäure kleine weisse Krystalle,  $\dot{K}C_6H_5O_7 + C_6H_6O_8$ , welche bei  $105^\circ$  C. schmelzen und kein Wasser abgeben, eben so wenig bei  $135^\circ$  C. Das zweite Atom Säure lässt sich durch Kalk völlig absättigen und das Salz ist demnach wirklich ein zweifach-glycerinsaures Kali.

Das *Zinksalz*, aus der Säure und kohlenurem Zinkoxyd gewonnen, bildet kleine farblose Krystalle, welche leicht in kaltem und heissem Wasser sich lösen. Aus der Lösung fällt Schwefelwasserstoff das Zink vollständig.

Die über Schwefelsäure getrockneten Krystalle bestehen aus  $ZnC_6H_5O_7 + H$ , in 100 Th.:

		Berechnet.
C	24,92	24,55
H	4,32	4,09

und verlieren bei  $140^\circ$  C. ihr Wasser = 6,1 p. C. Bei  $170^\circ$  C. werden sie theilweis zersetzt und lösen sich nicht mehr vollständig in Wasser. Das Gelöste krystallisirt nicht mehr.

Das *Bleisalz*, durch directe Absättigung der Säure mit Bleioxyd dargestellt, ist schwer löslich in kaltem Wasser,

reagirt neutral und scheidet sich aus concentrirten Lösungen als krystallinisches Pulver sogleich, aus warmen als krystallinische Kruste aus. Das Salz besteht aus  $\text{PbC}_6\text{H}_5\text{O}_7$ , verliert bei  $140^\circ\text{C}$ . nichts an Gewicht, bei  $165^\circ$  bräunt es sich und bei  $170^\circ$  zersetzt es sich.

Die gewöhnlichen Methoden, Säuren mit Aethyloxyd zu verbinden, führten bei der Glycerinsäure zu keinem Resultat.

Betrachtet man das Glycerin als einen Alkohol, dann lässt sich die Entstehung der Glycerinsäure am besten mit der Entstehung der Essigsäure aus dem Weingeist vergleichen.

## XXXII.

### Ueber die Oxydation des Glycerins durch Salpetersäure.

Von

Nicolaus Sokolof.

(Im Auszuge aus d. *Bullet. de St. Pétersbourg. No. 384.*)

Die Producte der Oxydation der einatomigen Alkohole sind längst bekannt, der gewöhnliche Alkohol:  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$  giebt zwei Oxydationsstufen: Aldehyd =  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$  durch Austreten von zwei Aequivalenten Wasserstoff, und Essigsäure =  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$  durch Austreten von zwei Aequivalenten Wasserstoff und Fixirung von einem Aequivalent Sauerstoff.

In letzterer Zeit hat Würtz nachgewiesen, dass die zweiatomigen Alkohole bei der Oxydation ebenfalls Säuren geben, welche sich zu den Glykolen ganz eben so wie die Essigsäure zu dem Aethyl-Alkohol verhalten. Aus dem Aethyl-Glykol erhielt er auf diese Weise Glykolsäure<sup>\*)</sup>

\*) C = 12, H = 1, O = 16.

\*\*) Dies. Journ. LXXIII, 170 resp. 172.

und aus Propyl-Glykol Milchsäure<sup>\*)</sup>). Ausserdem beschrieb Debus ein zweiatomiges Aldehyd, das Glyoxal<sup>\*\*)</sup> und eine zweibasische Säure, die Glyoxylsäure<sup>\*\*\*)</sup>, welche zwar durch langsame Oxydation des einatomigen Alkohols erhalten wurden, wahrscheinlich aber als aus einem zweiatomigen Alkohol gebildet zu betrachten sind, indem Aethyl-Alkohol sich durch Salpetersäure zuerst in Aethyl-Glykol umwandelt und dieses letztere bei fortgesetzter Oxydation die von Debus studirten Producte liefert.

Es schien mir nun sehr interessant die Producte der Oxydation eines dreiatomigen Alkohols, des *Glycerins*, zu untersuchen, und am einfachsten war es, mit der Einwirkung der Salpetersäure auf das Glycerin anzufangen.

Es war leicht möglich, dass die Oxalsäure das letzte Oxydationsproduct des Glycerins durch Salpetersäure sei und dass dieser Säure noch andere Oxydationsstufen vorangehen: eine Voraussetzung welche sich wirklich bestätigt hat. Die Producte, welche dabei entstehen, hängen von der relativen Quantität der Salpetersäure und der Zeit ab, während welcher das Glycerin der Einwirkung der Säure ausgesetzt wird.

Das Glycerin, welches zu meinen Versuchen diente, war in einer Stearinsäurefabrik, durch Abdampfen der wässrigen Flüssigkeit, welche man beim Verseifen des Talgs mittelst Aetzkalk gewinnt, erhalten. Es bildete einen dünnen Syrup von schwach gelbbrauner Farbe und hinterliess beim Verbrennen sehr wenig Asche, sein specifisches Gewicht wurde bei  $+12,5^{\circ}$  C. 1,115 gefunden und zur Oxydation desselben bediente ich mich der gewöhnlichen käuflichen Salpetersäure von 1,370 spec. Gew. bei derselben Temperatur genommen.

Wenn man Glycerin mit einem grossen Ueberschusse von dieser Salpetersäure mischt, so beginnt, bei gewöhnlicher Temperatur, die Reaction nach einigen Stunden; es entwickelt sich viel Gas, und im Verlaufe von einigen

\*) Dies. Journ. LXXIII, 170.

\*\*\*) Dies. Jour. LXXI, 302.

\*\*\*) Dies. Journ. LXX, 189.



Tagen scheiden sich aus der Flüssigkeit Krystalle von Oxalsäure aus, welche sich als solche durch Bildung des, in Wasser und in Essigsäure unlöslichen, in Salzsäure indess leicht löslichen, Calciumsalzes und durch die anderen bekannten Eigenschaften zu erkennen giebt.

Werden gleiche Gewichtstheile Glycerin und Salpetersäure zusammen gemischt, so vereinigen sich beide Flüssigkeiten, eine geringe Erwärmung ausgenommen, ohne sichtbare Reaction; diese macht sich erst nach mehreren Stunden bemerkbar und verstärkt sich allmählich so, dass sie zuletzt sehr heftig wird. Erhitzt man indess die Mischung gleich anfangs auf dem Sandbade, so werden die weissen Dämpfe von Salpetersäure, die den Kolben anfangs erfüllen, nach einigen Minuten durch rothbraune verdrängt. Ist diese Färbung ganz deutlich eingetreten, so entfernt man die Mischung vom Sandbade und lässt sie ruhig stehen; die Einwirkung der Salpetersäure auf das Glycerin dauert dann fort, und es entwickeln sich bald aus der Flüssigkeit Gasblasen, welche sich schon nach einigen Augenblicken stürmisch vermehren. Aus diesem Grunde erwärmte ich nie mehr als 200 Grm. der Mischung auf einmal; die grosse Quantität der sich entwickelnden salpetrigsauren Dämpfe macht bald einem farblosen Gase (wahrscheinlich Kohlensäure) Platz und die Gasentwicklung hört nach Verlauf von ungefähr einer halben Stunde auf. Schüttelt man indess alsdann die Flüssigkeit, so steigt wieder von neuem eine Menge kleiner Gasblasen auf, und auch nach vollkommener Abkühlung der Flüssigkeit, sogar am andern Tage ist diess noch bemerkbar.

Die auf diese Weise erhaltene saure Flüssigkeit wurde mit in Wasser fein vertheilter Kreide gesättigt und filtrirt; der auf dem Filter gesammelte Niederschlag enthielt, ausser der im Ueberschuss angewendeten Kreide und einer kleinen Quantität gebildeten oxalsauren Kalks, noch eine organische Säure, deren Calciumsalz in Essigsäure löslich, in Wasser indess unlöslich ist.

Das an der Luft sich leicht bräunende Filtrat wurde so lange mit dünner Kalkmilch versetzt bis eine davon abfiltrirte Probe keinen Niederschlag mehr mit Kalkwasser

gab. Der hierdurch entstandene amorphe voluminöse Niederschlag wurde auf dem Filter gesammelt, mit kaltem Wasser etwas ausgewaschen und darauf stark ausgepresst. Mit Wasser angerieben und durch Kohlensäure zersetzt, gab er eine Lösung, welche beim Abdampfen ein amorphes, in Wasser leicht, in Alkohol aber nicht lösliches Salz hinterliess.

Das von dem Kalkmilchniederschlage abgeschiedene Filtrat wurde mit Kohlensäure behandelt, um den Ueberschuss von Kalk zu entfernen und dann auf dem Sandbade bis zur Krystallisation abgedampft. Der nach der Abkühlung der Flüssigkeit entstehende Krystallbrei wurde mit seinem gleichen oder doppelten Volumen Alkohol gemischt, an einem kühlen Orte stehen gelassen, das hierdurch ausgeschiedene Salz am andern Tage auf einem Filter gesammelt und mit kaltem Alkohol ausgewaschen. Das Filtrat und die Waschflüssigkeit wurden mit Wasser gemischt, der Alkohol abdestillirt und der zurückbleibende, in Alkohol und Wasser leicht lösliche, in Aether aber unlösliche Rückstand mit Wasser verdünnt und mit einer Lösung von kohlen-saurem Kali, bis zum völligen Ausscheiden des Kalkes, versetzt. Die alkalisch reagirende Flüssigkeit wurde vom Niederschlage abfiltrirt, mit Salpetersäure neutralisirt, abgedampft, und die beim Erkalten der Flüssigkeit sich ausscheidenden Krystalle von Salpeter durch Abfiltriren entfernt. Die zurückbleibende syrupdicke Mutterlauge gab beim Versetzen mit einer starken Lösung von saurem schwefligsauren Natron nadelförmige Krystalle, welche, mit Wasser ausgewaschen und zwischen Fliesspapier ausgepresst, beim Erhitzen auf Platinblech zuerst schmelzen und später verkohlen, wesshalb es wahrscheinlich ist, dass sie eine Aldehydart enthalten.

Die schwach gelbgefärbten Krystalle, welche durch Alkohol ausgeschieden wurden, nachdem die ursprüngliche Flüssigkeit mit Kreide gesättigt und mit Kalkmilch gefällt worden war, stellen ein Calciumsalz einer neuen Säure dar, die ich *Glycerinsäure* nennen will. Um das Salz zu reinigen, wurde es in kochendem Wasser aufgelöst, worauf es beim Abkühlen der Lösung sich in farblosen, durch-

sichtigen, deutlich krystallinischen, warzenförmig gruppirten Blättchen ausschied. Wird das Salz durch Krystallisation aus einer in kochendem Wasser gesättigten Lösung erhalten, so erscheint es in Gestalt vollkommen weisser, undurchsichtiger Krusten, die dem milchsauren Kalk ausserordentlich ähnlich sind. Am deutlichsten ausgebildete Krystalle wurden durch Vermischen einer nicht sehr concentrirten, kochend heissen, wässrigen Lösung des Salzes mit einem gleichen Volumen heissen Alkohols erhalten. Diese besitzen einen starken Glimmerglanz und sind wahrscheinlich durch Combination eines monoklinometrischen Prismas  $\infty P$ , mit der sehr stark entwickelten basischen Endfläche  $oP$  und zwei anderen Endflächen  $\infty P \infty$  und  $(\infty P \infty)$  gebildet. Durch Verkürzung der Hauptaxe sind die Krystalle immer sehr tafelförmig entwickelt, was die nöthigen Messungen ganz unmöglich machte. Mit der Loupe oder unter dem Mikroskope betrachtet, haben sie die Form von, durch die drei Endflächen gebildeten, rechteckigen Tafeln, deren alle vier Winkel durch die Flächen des Hauptprismas abgestumpft sind; oder sie erscheinen, was selbst noch häufiger eintritt, in Gestalt von Rhombenblättchen, gebildet durch die Combination des Hauptprismas mit der basischen Endfläche. Die zwei spitzeren Winkel dieser Blättchen sind sehr oft durch eine Seiteneinfläche gerade abgestumpft.

Das Salz ist ziemlich löslich in kaltem, und leicht löslich in warmem Wasser, in Alkohol und Aether aber unlöslich. Auf Platinblech erhitzt schmilzt es zuerst, bläht sich dann aber sehr stark auf, verbreitet einen der brennenden Weinsteinssäure ähnlichen Geruch, brennt angezündet mit russender Flamme und wird endlich, nach langem Glühen, grauweiss. Die kalt gesättigte wässrige Lösung des Salzes wird von keinem der gewöhnlichen Reagentien gefällt, das basisch-essigsäure Bleioxyd ausgenommen. Eben so wenig entsteht ein Niederschlag, oder selbst eine Trübung mit der Lösung von Kalk in Zuckerwasser. Der durch basisch-essigsäures Bleioxyd erzeugte schwere Niederschlag ist leicht in Essigsäure, schwer in kochendem

Wasser löslich; aus der letzteren Lösung scheidet sich beim Erkalten ein halb geschmolzenes basisches Salz aus.

Die Krystalle des glycerinsauren Kalks sind luftbeständig; über Schwefelsäure gestellt verlieren sie nichts an Gewicht. Bei 100° geben sie ausserordentlich langsam Wasser ab und werden undurchsichtig; bei 100° entwässern sie sich etwas leichter, obgleich immer sehr langsam und zersetzen sich dabei allmählich, was durch die anfangs gelbe, später braune Farbe angedeutet wird, welche sie dabei annehmen. Die Zusammensetzung des Salzes wurde durch folgende Analysen bestimmt, welche zugleich die Reinheit der Präparate von verschiedenen Darstellungen bestätigten.

1) 0,6410 Grm. lufttrocknen, durch Fällung mit Alkohol erhaltenen Salzes verloren, über Schwefelsäure gestellt, nichts an Gewicht und gaben, nach dem Verbrennen im Platintiegel und Behandeln mit Schwefelsäure, 0,3044 Grm. schwefelsauren Kalk.

0,4807 Grm. desselben Salzes gaben, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, 0,4437 Grm. Kohlensäure und 0,2163 Grm. Wasser.

2) 0,5582 Grm. lufttrocknen, aus Wasser krystallisirten Salzes verloren über Schwefelsäure nichts an Gewicht und gaben 0,2658 Grm. schwefelsauren Kalk.

0,7239 Grm. desselben Salzes gaben, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, 0,6668 Grm. Kohlensäure und 0,3276 Grm. Wasser.

3) 0,6327 Grm. lufttrocknen Salzes gaben 0,3018 Grm. schwefelsauren Kalk.

4) 0,6797 Grm. lufttrocknen Salzes gaben 0,3217 Grm. schwefelsauren Kalk.

5) 0,5201 Grm. lufttrocknen Salzes gaben 0,2476 Grm. schwefelsauren Kalk.

6) 0,5916 Grm. lufttrocknen Salzes gaben 0,2822 Grm. schwefelsauren Kalk.

7) 0,4123 Grm. lufttrocknen Salzes gaben 0,1958 Grm. schwefelsauren Kalk.

8) 0,4977 Grm. lufttrocknen Salzes gaben 0,2367 Grm. schwefelsauren Kalk.

In 100 Theilen:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
Kohlenstoff	25,17	25,12	—	—	—	—	—	—
Wasserstoff	5,00	5,03	—	—	—	—	—	—
Calcium	13,97	14,01	14,03	13,92	14,00	14,03	13,97	13,99

Diese Zahlen führen zu der Formel:



wie es die Vergleichung der Mittel aus den Analysen mit der Berechnung zeigt:

		Berechnet.	Gefunden.
3	Acq. Kohlenstoff	36	25,17
7	„ Wasserstoff	7	4,90
1	„ Calcium	20	13,99
5	„ Sauerstoff	80	55,94
		143	100,00

Die Abwesenheit des Stickstoffs wurde durch folgende qualitative Versuche bestimmt. Eine Probe der Substanz in einem Probirröhrchen mit Natronkalk erhitzt, gab keine Ammoniakdämpfe. Der Rückstand gab, nach dem Auflösen in Schwefelsäure und Versetzen mit schwefelsaurem Eisenoxydul, keine Reaction auf die Oxydationsstufen des Stickstoffs. Eben so wenig trat ein blauer Niederschlag oder selbst nur eine blaue Färbung ein, wenn die Substanz nach dem Glühen mit Natrium in Wasser aufgelöst und mit Eisenoxydoxydullösung und Salzsäure versetzt wurde.

Das analysirte Salz enthält ein Aequivalent Krystallisationswasser, welches man durch Erhitzen nicht vollkommen entfernen kann, ohne dasselbe zu zersetzen, wie man aus den Analysen des weiter unten beschriebenen Baryumsalzes und aus folgenden annähernden Bestimmungen, ersehen kann. Beim Erhitzen des Salzes zuerst bei 100°, später bei 110 und 120°, bis es anfängt sich gelb zu färben, erhielt ich 10,97 p. C. Krystallisationswasser und das trockne Salz enthielt 15,75 p. C. Calcium. Die Formel des wasserfreien Salzes —  $C_3H_5CaO_4$  verlangt 16,00 p. C. Calcium und die Formel des wasserhaltigen —  $C_3H_5CaO_4 + H_2O$  — 12,59 p. C. Wasser.

Um die freie Säure zu erhalten, wurde das Calciumsalz sowohl mit Schwefelsäure als auch mit Oxalsäure

möglichst genau zersetzt und der im ersten Falle gebildete Gyps durch Alkohol vollständig entfernt. Die filtrirten Lösungen wurden im Wasserbade abgedampft und die erhaltenen dickflüssigen Massen, zur Entfernung des etwa unzersetzt gebliebenen Calciumsalzes, welches vielleicht im Ueberschusse vorhanden sein konnte, in Alkohol gelöst, filtrirt, mit Wasser versetzt und wieder möglichst stark im Wasserbade abgedampft. Die auf diese Weise in beiden Fällen erhaltene Säure wollte weder an der Luft noch neben Schwefelsäure gestellt, selbst nach Verlauf von mehreren Wochen, krystallisiren und stellte eine farblose Flüssigkeit von der Consistenz eines sehr dicken Syrups dar, von stark saurem Geschmack; sie zersetzt kohlen-saure Salze unter Aufbrausen, mischt sich mit Wasser und Alkohol in allen Verhältnissen, ist aber unlöslich in Aether. Beim Erhitzen stösst sie saure Dämpfe aus, welche angezündet mit rüssender Flamme brennen.

Zur Darstellung des Baryumsalzes wurde die freie Säure mit kohlen-saurem Baryt neutralisirt, bis zum Kochen erhitzt, filtrirt und die Flüssigkeit etwas abgedampft. Mit Alkohol versetzt schieden sich grosse, sehr dichte, kugelförmige Aggregate des Salzes aus, welche aus concentrisch gruppirten Blättchen bestanden, deren Form nicht bestimmt werden konnte. Das Salz ist in Wasser, besonders in kochendem, sehr leicht löslich, aber unlöslich in Alkohol. Beim Erhitzen schmilzt es ohne stark aufzublähen und brennt sich sehr schwer weiss. Aus seinen Lösungen scheidet es sich wasserfrei aus, enthält aber dennoch eine unbedeutende Quantität Wasser, die nur schwer zu entfernen ist. Seine Zusammensetzung wurde durch folgende Analysen bestimmt:

1) 0,5404 Grm. lufttrocknen Salzes verloren, über Schwefelsäure gestellt, 0,0028 Grm. Wasser. Beim Erhitzen bis 100°, später bei einer Temperatur, die nach und nach bis auf 160° gesteigert ward, verlor das Salz noch weitere 0,0089 Grm. und gab nach dem Glühen im Platintiegel und Behandeln mit Schwefelsäure 0,3544 Grm. schwefelsauren Baryt.

0,4101 Grm. desselben, bis 160° getrockneten Salzes

gaben, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, 0,3094 Grm. Kohlensäure und 0,1133 Grm. Wasser.

2) 0,5673 Grm. lufttrocknen Salzes von einer andern Darstellung verloren, über Schwefelsäure, 0,002 Grm. Wasser, und beim Erhitzen bis zu 160° 0,0085 Grm. und gaben 0,3738 Grm. schwefelsauren Baryt.

3) 0,4906 Grm. lufttrocknen Salzes verloren, bis 160° erhitzt, 0,0108 Grm. Wasser und gaben 0,3217 Grm. schwefelsauren Baryt.

4) 0,6080 Grm. lufttrocknen Salzes verloren, bis 160° erhitzt, 0,0116 Grm. Wasser und gaben 0,4006 Grm. schwefelsauren Baryt.

Das bis 160° erhitzte Salz enthält in 100 Theilen:

	1.	2.	3.	4.
Kohlenstoff	20,58	—	—	—
Wasserstoff	3,07	—	—	—
Baryum	39,41	39,47	39,42	39,49

Diese Zahlen führen zu der Formel:



wie es die Vergleichung der Mittel aus den Analysen mit der Berechnung zeigt:

	Berechnet.		Gefunden.
3 Aeq. Kohlenstoff	36	20,75	20,58
5 „ Wasserstoff	5	2,88	3,07
1 „ Baryum	68,5	39,48	39,45
4 „ Sauerstoff	64	36,89	
	173,5	100,00	

Die hohe bis zu 160° gesteigerte Temperatur, welche erfordert wurde, um die kleine Quantität Wasser aus dem Salze zu entfernen, war ohne Zweifel durch die Beimischung eines wasserhaltigen Salzes bedingt. Der Verlust an Wasser stellte sich bei verschiedenen Versuchen zwischen 1,9 p. C. bis 2,2 p. C. und im Mittel zu 2,0 p. C. heraus. Ein Salz aber selbst mit einem halben Aequivalent Krystallisationswasser, würde 4,9 p. C. Wasser enthalten.

Die Zusammensetzung der freien Glycerinsäure wird folglich durch die Formel  $C_3H_5O_4$  ausgedrückt, und sie steht also zum Glycerin in demselben Verhältnisse, wie die Essigsäure zum gewöhnlichen Alkohol und wie die Milch-

säure zum Propylglykol. Alle drei Säuren bilden sich aus den entsprechenden Alkoholen durch Austreten von zwei Aequivalenten Wasserstoff und durch Fixiren von einem Aequivalent Sauerstoff, wie es in folgender Zusammenstellung der Formeln dargestellt ist:

Aethylalkohol  $C_2H_6O$  giebt  $C_2H_4O_2$  Essigsäure,  
 Aethylglykol  $C_2H_6O_2$  „  $C_2H_4O_3$  Glykolsäure,  
 Aethylglycerin  $C_2H_6O_3$  muss geben  $C_2H_4O_4$  \*) eine der Glycerinsäure homologe Säure.

Propylalkohol  $C_3H_8O$  giebt  $C_3H_6O_2$  Propionsäure,  
 Propylglykol  $C_3H_8O_2$  „  $C_3H_6O_3$  Milchsäure,  
 Propylglycerin  $C_3H_8O_3$  „  $C_3H_6O_4$  Glycerinsäure.

Die procentische Zusammensetzung der Glycerinsäure und besonders ihrer Salze weicht nur wenig von der Zusammensetzung der Schleim- und Zuckersäure und ihrer neutralen Salze ab, wie z. B. folgende Zusammenstellung der Zusammensetzungen des glycerinsauren Baryts und des zuckersauren Baryts zeigen:

Glycerinsaurer Baryt.			Zuckersaurer Baryt.		
C <sub>3</sub>	36	20,75	C <sub>6</sub>	72	20,87
H <sub>5</sub>	5	2,88	H <sub>8</sub>	8	2,32
Ba	68,5	39,48	Ba <sub>2</sub>	137	29,71
O <sub>4</sub>	64	36,89	O <sub>8</sub>	128	37,10
	<hr/>			<hr/>	
	173,5	100,00		345	100,00

Die Verschiedenheit der Glycerinsäure von den beiden genannten Säuren, wird aber durch die Ergebnisse der Analysen dargethan, die namentlich für den Wasserstoffgehalt schwerlich einen Zweifel zulassen werden. Auch in

\*) In seiner ersten Abhandlung über die Oxydationsproducte des Alkohols (dies. Journ. LXX, 180) giebt Debus zwar dieselbe Formel für die Glyoxylsäure an; ich glaube aber, dass erst die von ihm später gegebene Formel  $C_2H_4O_3$  die Zusammensetzung dieser Säure ganz richtig ausdrückt. Sie ist eine zweibasische Säure und die Aethylglycerinsäure muss einbasisch sein. Uebrigens halte ich aus Gründen, die ich später entwickeln will, die Existenz mehrerer Säuren, die bei der Oxydation von verschiedenen Alkoholen entstehen und bei ganz gleicher elementarer Zusammensetzung von verschiedener Natur sind, für höchst wahrscheinlich. Ich vermute auch die Existenz der sogenannten *Aldehydsäure*, d. h. einer Säure, die eine intermediäre Oxydationsstufe des Alkohols ist und zwischen Aldehyd und Essigsäure steht.



ihren Eigenschaften unterscheiden sich die freien Säuren, so wie ihre Salze, wesentlich von einander: die Schleimsäure z. B. ist sehr schwer in Wasser löslich, wogegen die Glycerinsäure sich darin ausserordentlich leicht löst. Dieselbe Verschiedenheit findet auch bei ihren Baryum- und Calciumsalzen statt, denn die neutralen Salze der Schleim- und Zuckersäure sind in Wasser kaum, die glycerinsäuren dagegen leicht löslich; auch die Quantität des Krystallisationswassers ist bei diesen Salzen meistens verschieden.

Die Glycerinsäure ist aber wahrscheinlich identisch mit der Säure, welche Döbereiner\*) bei der Oxydation des Glycerins mit Platinmohr beobachtet hat. Derselbe hat die Säure in unreinem Zustande gehabt, und ohne ihre Zusammensetzung durch Analysen zu bestimmen, gelangte er zu der unrichtigen Formel  $C_6H_4O_6$  ( $C_2H_4O_2$  nach unserer Schreibart), indem er von der Formel des hypothetisch wasserfreien Glycerins die Formel für die ebenfalls wasserfreie Säure ableitete. Gmelin\*\*) hält es für wahrscheinlich, dass die von Döbereiner beobachtete Säure mit der Metacetonsäure identisch sei.

Die Essigsäure, durch Oxydation aus einem einatomigen Alkohol entstanden, ist einbasisch, die Glykolsäure und Milchsäure, welche sich von zweiatomigen Alkoholen ableiten lassen, sind ebenfalls einbasisch, wenn man ihnen einfache, nicht verdoppelte Formeln giebt, und auch die aus einem dreiatomigen Alkohol entstandene Glycerinsäure ist einbasisch. Jede dieser Säuren enthält also nur ein Aequivalent solchen Wasserstoffs, welcher bis jetzt durch ein Metall ersetzt werden konnte\*\*\*). Die Glykolsäure und Milchsäure enthalten aber, selbst bei nicht verdoppelten Formeln, wahrscheinlich mehr als ein Aequivalent solchen Wasserstoffs, welcher aus ihnen durch Copulation ausge-

\*) Dies. Journ. XXVIII, 499.

\*\*) Handbuch der Chemie, 4. Auflage, Bd. V. S. 175.

\*\*\*) Die Milchsäure sowohl als auch die Glycerinsäure geben mit Lösungen von Aetzkalk und Baryt in Zuckerwasser keine Salze, welche mehr Basis enthalten als die gewöhnlichen neutralen Salze.

schieden werden kann, ohne ihre chemische Structur wesentlich zu verändern. Bei der Bildung von Benzoglykol und Benzoömilchsäure z. B. treten *zwei* Aequivalente Wasserstoff und *ein* Aequivalent Sauerstoff als Wasser aus und das Product bleibt doch eine einbasische Säure. Die Glykol- und Milchsäure mit ihren nicht verdoppelten Formeln verhalten sich also in diesem Falle wie wahre zweibasische Säuren. Bei diesen beiden Säuren, glaube ich, ersieht man deutlich einen Unterschied zwischen Metallwasserstoff und Copulationswasserstoff, was bei den anderen Säuren bis jetzt nicht deutlich war. Bei dieser Annahme ist die Verdoppelung der Formeln für die Milchsäure und ihre Homologen ganz überflüssig, um so mehr, da diese Verdoppelung, obgleich sie von mehreren Chemikern angenommen ist, doch keineswegs alle Schwierigkeiten für die Erklärung des Verhaltens dieser Säuren unter verschiedenen Umständen beseitigt und für die beseitigten wieder andere sich einstellen. Ich hoffe dass weitere Untersuchungen über die Glycerinsäure noch deutlicher meine Meinung unterstützen werden, weil in dieser Säure *drei* Aequivalente Wasserstoff enthalten sein müssen, welche ausgeschieden werden können, ohne sie in eine andere chemische Reihe überzuführen. Ungeachtet diese Säure nur eine Reihe von Salzen, *einbasische*, liefert, muss sie mit der Formel  $C_3H_6O_4$  sich dennoch in einigen Fällen als eine dreibasische verhalten.

Gegenwärtig setze ich meine Untersuchungen sowohl über die Glycerinsäure als auch über die anderen Oxydationsproducte des Glycerins, welche ich in obiger Abhandlung nur angedeutet habe, fort. Auch die von mir begonnenen Untersuchungen über die Oxydationsproducte anderer Körper, welche als mehratomige Alkohole angesehen werden können, z. B. des Mannits, Zuckers, versprechen mir eine tiefere Einsicht in ihre chemische Natur.

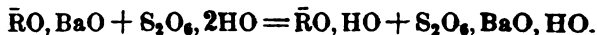
## XXXIII. Notizen.

### 1) Ueber die Wirkung der Schwefelsäure auf die Verbindungen des Baryums, Strontiums und des Calciums.

Von Liès Bodart und J. Jacquemin.

(Compt. rend. 1858. t. XLVI. (No. 25.) p. 1206.)

**Verbindungen des Baryums.** Die concentrirte Schwefelsäure (Monohydrat) löst nach unsern Versuchen folgende Verbindungen: Baryt, das Sulfür und Chlorür, den chlor-sauren, jodsauren, salpetersauren, phosphorsauren, bor-sauren, chromsauren, oxalsauren, ameisensauren, essig-sauren, buttersauren, valeriansauren, benzoësauren, zimmt-sauren, weinsauren Baryt. Es entsteht zweifach-schwefel-saurer Baryt, während die Säure, mit welcher der Baryt verbunden war, frei wird, wie folgende allgemeine Gleichung zeigt:



Wenn man eine solche Lösung in einem Fussglase sich selbst überlässt, beobachtet man am andern Tage stets die Bildung von Nadeln, die in strahligen Gruppen an den Wänden ansitzen. Dieses Bisulfat konnte nicht genau analysirt werden, weil es unmöglich war, es von der anhängenden Schwefelsäure durch absorbirende Steine vollkommen zu reinigen. Seine Existenz, auch von Berzelius angegeben, ist aber durch zwei Thatsachen festgestellt worden.

Wenn man diese Nadeln auf einem Platinbleche erhitzt, so entwickeln sie viel reichlicher Schwefelsäuredämpfe als bloß anhaftende Schwefelsäure verursachen könnte; sie hinterlassen einen weissen Rückstand von neutralem schwefelsauren Baryt. Ferner wird durch Wasser aus einem gegebenen Gewichte dieses Körpers schwefelsaurer Baryt gefällt (während das zweite Aequivalent Schwefelsäure frei wird), der abfiltrirt und gewogen ein kleineres Gewicht zeigt als der Niederschlag, welcher in der filtrirten Flüssigkeit durch ein Barytsalz entsteht. Das grössere Gewicht

kann nur von mechanisch beigemengter überschüssiger Säure herrühren.

Wir haben die Löslichkeit einiger Barytverbindungen in Schwefelsäure bestimmt und folgende Werthe erhalten:

1 Th. Oxyd löslich in 35 Th. Säure.	1 Th. phosphorsaure Baryt löslich in 30 Th. Säure.
1 Th. Sulfür löslich in 35 Th. Säure.	1 Th. borsaurer Baryt löslich in 30 Th. Säure.
1 Th. Chlorür löslich in 30 Th. Säure.	1 Th. chromsaure Baryt löslich in 40 Th. Säure.
1 Th. schwefelsaurer Baryt löslich in 45 Th. Säure.	1 Th. kohlenaurer Baryt löslich in 35 Th. Säure.
1 Th. salpetersaurer Baryt löslich in 40 Th. Säure.	1 Th. oxalsaurer Baryt löslich in 25 Th. Säure.

1 Th. essigsaurer Baryt löslich in 25 Th. Säure.

Aendert man das Lösungsmittel, so wird das Gleichgewicht dieser Lösungen gestört und neutraler schwefelsaurer Baryt niedergeschlagen, diess geschieht stets bei Wasserzusatz.

Ebenso wirkt Alkohol, indem er zugleich in gewissen Fällen auf die Säure wirkt; so entwickelt sich aus der Lösung des salpetersauren Baryts salpetrigsaures Aethyloxyd, beim chromsauren Salze Aldehyd; der essigsäure und buttersäure Baryt geben augenblicklich die entsprechenden Aether.

Auch Aether verhielt sich wie Wasser und Alkohol, er tritt mit der Schwefelsäure zu der von uns beschriebenen Verbindung zusammen.

Der essigsäure, buttersäure und valeriansäure Baryt zeigen in ihrer schwefelsauren Auflösung ein besonders auffallendes Verhalten. Man bemerkt z. B. in derselben nicht den charakteristischen Geruch der Essigsäure, dieser tritt erst hervor beim Erwärmen. Ebenso findet man bei Behandlung des buttersauren oder valeriansauren Salzes den Geruch nicht stärker als den des Salzes selbst.

*Strontian und seine Salze.* Wir haben dieselben Verbindungen wie bei Baryt untersucht und ähnliche Resultate wie bei diesem erhalten; nur lösen sich die Strontian-

salze im Allgemeinen schwieriger in Schwefelsäure als die entsprechenden Barytverbindungen. Wir erhielten folgende Zahlen:

- |  |  |
|--|--|
| 1 Th. Strontian ist löslich in 35 Th. Säure.             | 1 Th. salpeters. Strontian ist löslich in 35 Th. Säure.    |
| 1 Th. Schwefelstrontium ist löslich in 40 Th. Säure.     | 1 Th. phosphors. Strontian ist löslich in 40 Th. Säure.    |
| 1 Th. Chlorstrontium ist löslich in 40 Th. Säure.        | 1 Th. kohlen-saurer Strontian ist löslich in 30 Th. Säure. |
| 1 Th. schwefels. Strontian ist löslich in 45 Th. Säure.  | 1 Th. oxalsaurer Strontian ist löslich in 30 Th. Säure.    |
| 1 Th. essigsaurer Strontian ist löslich in 25 Th. Säure. |  |

*Kalk und seine Salze.* Die Kalkverbindungen sind weniger löslich als die Baryt- und Strontianverbindungen. Des andern Tages trüben sich die Lösungen selbst in verschlossenen Flaschen, die Trübung vermehrt sich und ist durch Zusatz von 100 Th. Schwefelsäure nicht zum Verschwinden zu bringen. Die Zahlen, welche wir geben, sind nicht absolut richtig, denn es zeigten sich in der Löslichkeit desselben Salzes Verschiedenheiten je nach dem Verfahren. So mussten wir zu 1 Grm. phosphorsaurem Kalk 55 Grm. Säure zusetzen, bis vollständige Lösung eintrat, als wir aber, um diess Resultat zu controlliren, 40 Grm. auf einmal einwirken liessen, genügte auch diese Menge.

Die Resultate unserer Bestimmungen sind:

- |  |   |
|--|---|
| 1 Th. Kalk ist löslich in 40 Th. Säure.                | 1 Th. kohlen-saurer Kalk ist löslich in 40 Th. Säure. |
| 1 Th. Chlorcalcium ist löslich in 40 Th. Säure.        | 1 Th. oxalsaurer Kalk ist löslich in 30 Th. Säure.    |
| 1 Th. schwefelsaurer Kalk ist löslich in 40 Th. Säure. | 1 Th. essigsaurer Kalk ist löslich in 25 Th. Säure.   |
| 1 Th. salpetersaurer Kalk ist löslich in 30 Th. Säure. | 1 Th. buttersaurer Kalk ist löslich in 30 Th. Säure.  |
| 1 Th. phosphorsaurer Kalk ist löslich in 40 Th. Säure. | 1 Th. weinsaurer Kalk ist löslich in 30 Th. Säure.    |

## 2). Ueber den Farbstoff des Weines.

Von Glénard.

*(Compt. rend. 1858. t. XLVII. (No. 6.) p. 268.)*

Zur Darstellung dieses Farbstoffes versetzt man den Wein mit basisch-essigsauerm Bleioxyd und wäscht den entstehenden blauen Niederschlag mit destillirtem Wasser; trocknet darauf bei 100—110° und pulvert ihn. Das feine Pulver übergiesst man in einem Verdrängungsapparat mit wasserfreiem Aether, welcher mit trockenem Chlorwasserstoffgas gesättigt ist; der blaue Niederschlag wird durch Berührung mit der ätherischen Salzsäurelösung lebhaft roth; man trage Sorge, dass nur die zur Sättigung des Bleioxyds nöthige Menge saurer Aether zugefügt wird.

Der abtropfende Aether hat bei Durchdringung des Bleiniederschlages alle Salzsäure an diesen abgegeben, der zuerst abfliessende Theil ist bräunlichgelb gefärbt und reagirt stark sauer, man wäscht so lange mit Aether nach, bis dieser nicht mehr saure Reaction annimmt.

Dieses Waschen ist nothwendig und muss bis ans Ende fortgesetzt werden, da sonst die Darstellung des Farbstoffs misslingt.

Durch Verdampfen der ätherischen Flüssigkeit erhielt ich ausser dem Farbstoff verschiedene Substanzen als Weinsäure, Gerbsäure, eine krystallisirte Säure, ohne Zersetzung schmelzbar und flüchtig, eine braune Fettart, einen wachsartigen Körper.

Der Niederschlag wird gut mit Aether gewaschen, an der freien Luft getrocknet, dann in einem Kolben mit Alkohol digerirt, der bei 36° abdestillirt wurde. Der Alkohol färbt sich sogleich lebhaft roth, und zwar ausserordentlich intensiv und in sehr schöner Nuance, während sich der Niederschlag entfärbt. Man bringt denselben auf ein Filter wäscht so lange mit Alkohol als sich dieser noch färbt und destillirt dann im Wasserbade bis auf einen sehr kleinen Theil die Flüssigkeit ab. Den Rückstand lässt

man erkalten und mischt ihn mit seinem 4—5 fachen Volumen Wasser. Wenn das Waschen mit Aether, zur Entfernung der Säure, gut ausgeführt wurde, so scheidet sich beim Wasserzusatz der Farbstoff fast augenblicklich in Form rother Flocken aus, da er in Wasser kaum löslich ist; enthält der Rückstand aber noch Säure, so bleibt ein Theil des Farbstoffs in Lösung und färbt diese mehr oder weniger dunkelroth.

Den Niederschlag sammelt man auf einem Filter und wäscht ihn mit Wasser, das so wenig löst, dass es kaum rosa gefärbt ist.

Diese Substanz ist der Farbstoff des Weines. Feucht ist er dunkel rothbraun, ohne Glanz; in trockner Masse fast schwarz, giebt aber beim Zerreiben ein schön bläulich-rothes Pulver; durch Trocknen bei 100—120° wird er braunroth.

Der Farbstoff ist kaum löslich in Wasser, etwas mehr in warmem als in kaltem; ziemlich löslich in Alkohol und färbt diesen schon in sehr geringer Menge schön carmoisinroth.

Ich nenne den Farbstoff des Weins *Oenolin*; seine Zusammensetzung ist  $C_{20}H_{10}O_{10}$ ; er verbindet sich mit Basen und besonders mit Bleioxyd unter Verlust von 1 Aeq. Wasser, so dass das Bleisalz die Formel hat:



### 3) Ueber die Raffination des Zuckers.

Von Bobierre.

(Compt. rend. 1857. t. XLV. (No. 16.) p. 596.)

Durch vorliegende Arbeit suchte ich die Ursachen aufzufinden, durch welche die charakteristische Trübung gewisser Zuckersyrupe bei der Raffination bedingt wird, so wie die Veränderungen, welche namentlich während des Sommers, im Ansehen der erhaltenen Zuckerbrock eintreten.

Die Fäulniss des Blutes, das Schwärzen der mit den Filtern zusammenhängenden kupfernen Röhren und die bedeutende Entwicklung von schwefliger Säure, welche namentlich gegen das Ende der Wiederbelebung der Kohle eintritt, brachten mich zunächst auf die Ansicht, dass wohl die Trübung der Syrupe von anwesendem Schwefel herrühre. Die darüber angestellten Versuche führten mich zu den folgenden Resultaten.

Die mittelst riechendem Blut, dessen Albumin eine Veränderung erlitten hat, geklärten Syrupe ertheilen dem Beinschwarz Eigenschaften, welche nach wiederholten Wiederbelebungen sehr störend werden.

Die Thierkohle, in welcher sich schwefelhaltige Verbindungen angesammelt haben, kann die Klarheit und die Farbe der Zuckerlösungen verändern und in Folge dessen die Menge der Melasse vermehren.

Durch Anwendung der Chlorwasserstoffsäure und Bestimmung des Schwefels als Schwefelkupfer kann man verschiedene Sorten Thierkohle vergleichen, und a priori bestimmen, welche verschiedenen Resultate man damit, auch wenn sie gleich aussehen, bei ihrer Anwendung in den Zuckersiedereien erhält.

Die geeigneten Mittel, diesen grossen Unannehmlichkeiten vorzubeugen, ergaben sich aus nachfolgenden Betrachtungen.

Durch Waschen der Thierkohle mit Chlorwasserstoffsäure von 4° Baumé, in einem rotirenden Apparate, aus welchem die Flüssigkeit abfliessen kann, würden die Schwefelverbindungen zersetzt unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff. Im Kleinen kann diess sehr gut ausgeführt werden, die sauren phosphorsauren Kalk enthaltende Flüssigkeit würde bei Absättigung mit Kalkmilch einen gelatinösen Niederschlag von basisch-phosphorsaurem Kalk geben, welcher für die Landwirthschaft grossen Werth hätte.

Durch Waschen mit reinem lauwarmen oder mit etwas Soda versetztem Wasser könnte die Säure vollständig aus den Poren der Thierkohle entfernt werden. Statt dieses Mittels, durch welches ich bei Versuchen in kleinem



Maassstabe Thierkohle vollständig entschwefeln konnte, schlage ich folgendes für Fabriken geeignete vor. Man umgehe im Sommer so viel als möglich die Anwendung von wiederbelebter Thierkohle, d. h. man fülle die Filter mit so viel neuer Thierkohle als es die Kosten erlauben, und mische die neue Thierkohle nicht mit der in den Filtern schon vorhandenen, sondern bringe sie unterhalb diese, so dass die zum Theil durch die obere Kohle entfärbten Syrupe, welche aber noch Producte des veränderten Blutes enthalten, unten noch eine vollkommene Reinigung erleiden.

Schliesslich bemerke ich noch, dass meine Versuche die kürzlich von mir gemachte Angabe vollständig bestätigten, dass man nämlich das Blut in den Raffinerien während des Sommers conserviren kann, indem man ihm die zur Klärung nöthige berechnete Menge feine Thierkohle zusetzt.

#### 4) Ueber den Gehalt von Phosphor im Legumin.

Die Anwesenheit des in organischer Verbindung vorhandenen Phosphors im Legumin hat Völcker (*Report of the Brit. Assoc. at Dublin. 1857. p. 60*) folgendermassen ermittelt. Es wurde Legumin mit Soda und Salpetersäure verpufft, der Rückstand in verdünnter Salzsäure gelöst, die Lösung mit Chlorbaryum gefällt und das Filtrat davon mit Schwefelsäure versetzt. Die vom BaS abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit Ammoniak vermischt, eingeengt und schliesslich mit ammoniakalischer Bittersalzlösung gefällt.

Es enthielt das Legumin in 100 Th.:

	Asche.	Phosphor.	Schwefel.
von grünen Erbsen	1,100	1,383	0,870
do., mit wenig Essigsäure ausgeschieden	—	1,88	0,571
do., mit überschüssiger Essigsäure gefällt	—	2,180	0,851
von weissen Erbsen	1,45	1,52	—
von weissen französ. Bohnen	0,71	1,78	0,59

## XXXIV.

## Ueber einige Salze des Cers und Lanthans.

Von

Dr. **M. Holzmann.**(Nebst einer krystallographischen Notiz über dieselben  
von Dr. L. Carius.)

(Mit Abbildungen auf Tab. II.)

Bei der von Bunsen beschriebenen Methode zur Darstellung reiner Cerverbindungen\*), wird eine höhere Oxydationsstufe des Cers in der Form eines sehr schön krystallisirten Doppelsalzes erhalten, welches als Prototyp einer Reihe bisher unbekannter Cerverbindungen ein besonderes Interesse darbietet. Die Untersuchung dieser Salzeihe, welche ich auf Veranlassung des Herrn Hofrath Bunsen in dessen Laboratorium unternommen habe macht den Gegenstand nachfolgender Arbeit aus.

Das zur Darstellung der Salze angewandte Cer war nach der am angeführten Orte beschriebenen Methode gereinigt; ich führe dieselbe jedoch hier noch einmal vollständig an, weil namentlich auf die anzuwendenden Mengenverhältnisse viel ankommt. Als Rohmaterial diente schwedischer Cerit.

Der fein gepulverte Cerit wird mit concentrirter Schwefelsäure zu einem dicken Brei angerührt und im Sandbade zur Trockne abgedampft. Die zusammengebackene Masse, welche sich anfänglich stark aufgebläht hatte, wird wieder gepulvert, einige Male mit siedendem Wasser, zuletzt mit verdünnter Salpetersäure ausgezogen; durch die ausgezogene Flüssigkeit wird Schwefelwasserstoff geleitet, der Niederschlag abfiltrirt, das Filtrat gekocht und nach Zusatz einer beträchtlichen Menge Salzsäure durch Oxalsäure gefällt. Es bleibt hierbei zwar ein Theil der Ceritoxjde in Lösung, man ist aber nur dadurch vor einer Verunrei-

\*) Dies. Journ. LXXIII, 200.

nigung mit Kalk etc. gesichert. Die oxalsauren Salze werden durch Decantation mit kochendem Wasser ausgewaschen, getrocknet und mit der äquivalenten Menge (nahezu mit der halben Gewichtsmenge) eisenfreier, trockener *Magnesia alba*\*) gemischt, zur möglichst innigen Mischung mit Wasser zusammengerührt, getrocknet und unter beständigem Umrühren in einer Procellanschale so lange über freiem Feuer der schwachen Rothgluth ausgesetzt bis die Oxalsäure sich zersetzt und das Cer vollständig in Oxyd umgewandelt hat. Es ist diess leicht zu erkennen, indem sich eine herausgenommene Probe vollständig in concentrirter Salpetersäure lösen muss.

Die geglühten Oxyde werden dann in siedender Salpetersäure gelöst, die Lösung so lange erwärmt, bis fast alle freie Säure verjagt ist, und die beim Erkalten sich bildende Krystallmasse in Wasser gelöst. Es werden dazu je 100 Grm. des Salzes mit 100 C. C. kalten Wassers in einer Reibschale zerrieben, die Lösung wird schnell filtrirt und in zwei Liter siedendes Wasser eingetragen, dem zuvor 12 C. C. concentrirte Schwefelsäure beigemischt waren. Dabei scheidet sich basisch schwefelsaures Ceroyd in vollkommen reinem Zustande ab, das mit der gleichen Mischung von Wasser und Schwefelsäure durch Decantation ausgewaschen wird.

Es ist nöthig, die zum Auswaschen dienende Flüssigkeit vorher zu kochen, und nach Eintragung des Niederschlags die ganze Masse noch kurze Zeit aufwallen zu lassen, da sich der Niederschlag dann leichter absetzt, und sich sonst auch eine zu bedeutende Menge desselben auflösen würde. Das basisch schwefelsaure Ceroyd zeigt nämlich ein sehr merkwürdiges Verhalten. Trägt man die im obigen Verhältniss dargestellte salpetersaure Lösung in kaltes Wasser ein, das die angeführte Menge Schwefelsäure enthält, so erfolgt auch nach anhaltendem Kochen keine Fällung, während das in der Siedehitze ausgefällte

\*) Wenn die oxalsauren Ceritoxide nach der Formel  $\text{RO} + 2 \text{C}_2\text{O}_4$  zusammengesetzt sind, und das Atomgewicht von R zu 580 angenommen wird.

basische Salz, wenn man es mit der Flüssigkeit erkalten lässt, nur verhältnissmässig wenig gelöst wird. Zuweilen scheint es sogar seine geringe Löslichkeit in Wasser oder verdünnter Schwefelsäure vollkommen zu verlieren, auch wenn es immer feucht gehalten wurde; denn während gewöhnlich die überstehende Flüssigkeit gelb gefärbt ist, zeigt sie sich bisweilen farblos, und es kann darin keine Spur von Cer nachgewiesen werden. Gleichwohl behält auch dieses Salz seine Löslichkeit in concentrirter Säure bei, die sich nur dann verliert, wenn es an der Luft eintrocknet, oder geglüht wird.

Das basisch schwefelsaure Ceroxyd kann leicht in jede beliebige andere Cerverbindung übergeführt werden, indem man es durch Digestion mit Aetzkali in Ceroxyduloxydhydrat umwandelt, das in concentrirten Säuren löslich ist.

Da es aber das Filter sehr bald verstopft, und auch beim sorgfältigsten Auswaschen durch Decantation das Kali nicht völlig daraus entfernt werden kann, so muss dieses durch Zusatz einer geringen Menge Essigsäure neutralisirt werden. Das Ceroxyduloxydhydrat verliert aber dadurch die Eigenschaft, sich schnell zu Boden zu setzen, und es ist daher zweckmässig, vor Zusatz von Essigsäure das schwefelsaure Kali auszuwaschen, dann schwach anzusäuern und noch so lange siedendes Wasser aufzugliessen, bis die Flüssigkeit neutral ist.

Es löst sich, wie erwähnt, ziemlich leicht in concentrirten Säuren, entwickelt beim Kochen mit Salzsäure auf ein Atom Oxyduloxyd ein Atom Chlor und giebt eine farblose Lösung von Cerchlorür. Zuweilen bilden sich auch bei der Auflösung basische Salze, die nur durch die concentrirtesten Säuren in der Siedehitze langsam in Lösung gehen; daher ist es schwer, die letzten Antheile der überschüssigen Säure zu verjagen, ohne einen Theil der Lösung wieder zu zersetzen. Sehr leicht erfolgt die Lösung auch in verdünnten Säuren, sobald man sie mit schwefliger Säure, oder sonstigen Reductionsmitteln versetzt. Die Lösung in concentrirter Salpetersäure ist von einer schönen, gelbrothen Farbe, und enthält das Cer in der Form von Oxyduloxyd; denn versetzt man sie mit

Aetzkali, und titirt das gefällte Hydrat nach Bunsen's Methode\*), so erhält man nur so viel Jod ausgeschieden, als dem Oxyduloxyd entspricht. Bei der Fällung kann keine Gasentwicklung beobachtet werden.

Da das Cer in der Gestalt, in welcher es allein mit Sicherheit wägbar ist, d. h. als Oxyduloxyd, nicht in Salpetersäure löslich ist, so muss man zur Darstellung der salpetersauren Doppelsalze durch Probeversuche das Volumenverhältniss ermitteln, in dem die vermischten Lösungen krystallisirte Doppelsalze geben. Es ist leicht zu erkennen, ob ein bei solchen Versuchen auskrystallisirendes Salz ein Doppelsalz ist, und nicht etwa ein einfaches salpetersaures Salz, dem das salpetersaure Ceroxyduloxyd nur mechanisch anhängt; denn da das salpetersaure Ceroxyduloxyd für sich nicht krystallisirt und beim Verdünnen mit etwas Wasser basisches Salz abscheidet, so dürfte das erhaltene Salz keine klare wässrige Lösung geben. Nicht alle salpetersauren Salze, sondern verhältnissmässig nur wenige, sind fähig, mit dem salpetersauren Ceroxyduloxyd Doppelverbindungen einzugehen, und ich werde am Schluss das Verhalten des letztern gegen mehrere salpetersaure Salze zusammenstellen. Von den Doppelsalzen waren schon das Magnesia- und Zinksalz durch Herrn Jegel dargestellt, der sie aber nicht analysirt hatte. Ich erhielt die beiden Salze ebenfalls durch die Güte des Herrn Hofrath Bunsen, und habe damit die Zusammensetzung bestimmt.

#### Salpetersaures Doppelsalz von Ceroxyduloxyd und Kali.

Bringt man gleiche Theile einer concentrirten Lösung von salpetersaurem Ceroxyduloxyd und einer beinahe gesättigten Lösung von salpetersaurem Kali zusammen, und lässt die Mischung in einem grossen Uhrglase über Chlorcalcium und Aetzkalk stehen, so krystallisirt nach einiger Zeit ein schönes gelbrothes Salz aus, dem sich aber bald auch Krystalle von Salpeter zugesellen. Sobald diess geschieht, sucht man die rothen Krystalle sorgfältig

\*) Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXVI, 265.

aus, löst sie in Wasser und lässt wieder über Chlorcalcium und Aetzkalk auskrystallisiren. Man muss Aetzkalk mit anwenden, da die Lösung von salpetersaurem Ceroxyduloxyd, wie schon oben erwähnt, nicht gut von überschüssiger Säure zu befreien ist. Nachdem der grösste Theil des Salzes auskrystallisirt ist, entfernt man die Mutterlauge und krystallisirt noch einmal um. Das Salz wird schnell zwischen Fliesspapier getrocknet, gepulvert, noch einige Zeit im Exsiccator gelassen und dann in das luftdicht verschliessbare Glasrohr eingefüllt, aus dem es zu den Analysen abgewogen wird. Es besitzt die Farbe des sauren chromsauren Kalis, krystallisirt in glänzenden sechseckigen Säulen, verwittert schnell an der Luft und nach längerer Zeit auch beim Aufbewahren über Chlorcalcium und Aetzkalk. Es löst sich sehr leicht in Wasser, wird beim Erhitzen fast blutroth, decrepitiert heftig und schmilzt bei höherer Temperatur, unter starkem Aufschäumen rothe Dämpfe austossend; beim Glühen im Kohlensäurestrom bleibt kohlen-saures Kali und Ceroxyduloxyd zurück.

Bei der Titrirung des Ceroxyduloxysdys wirft man nicht ein Stückchen kohlen-saures Natron in das Kölbchen, sondern man leitet mit einem von Herrn Hofrath Bunsen dazu construirten Apparat so lange Kohlensäure hinein, bis man sich überzeugt hat, dass die Luft völlig daraus ausgetrieben ist. Die Menge des ausgeschiedenen Jods wird nach dem gewöhnlichen Verfahren bestimmt und daraus das Gewicht des Ceroxyduloxysdys nach der Formel:

$$g = \frac{Ce_3O_4}{J} a (n - t_1) \text{ berechnet.}$$

Das im Kölbchen zurück-

gebliebene Cerchlorür wird sorgfältig in ein kleines Becherglas gespült, neutralisirt, mit oxalsaurem Ammoniak gefällt, das oxalsaurer Ceroxydul abfiltrirt, getrocknet, geglüht und gewogen. Die gefundene Gewichtsmenge des Ceroxyduloxysdys muss mit der aus der Titrirung berechneten übereinstimmen. Der Gehalt der Jodflüssigkeit wurde nicht, wie es früher geschah, mittelst sauren chromsauren Kalis bestimmt, sondern nach einem ebenfalls von Herrn Prof. Bunsen angegebenen und in dessen Laboratorium jetzt

allgemein angewandten Verfahren mit trockenem zweifach-jodsauren Kali. Man bringt nämlich etwa 0,2 Grm. des jodsauren Kalis in ein grosses Becherglas, löst es in möglichst wenig Wasser und versetzt dann mit einer hinreichenden Menge von Jodkalium und Salzsäure. Das ausgeschiedene Jod zerstört man auf gewöhnliche Weise durch schwellige Säure und setzt so lange von der zu bestimmenden Jodflüssigkeit hinzu, bis die Bläuung der Stärke eintritt. Vor und nach dem Versuche bestimmt man den Gehalt eines Cylinders schwelliger Säure und nimmt das Mittel aus beiden Beobachtungen als  $t$  an. Drückt  $A$  die angewandte Menge des jodsauren Kalis,  $n$  die Anzahl der verbrauchten Cylinder schwelliger Säure, und  $t_1$  die bis zum Eintritt der Bläuung zugesetzte Bürettengrade der Jodflüssigkeit aus, so berechnet sich der Gehalt eines Bürettengrades an freiem Jod nach der Formel:  $a = \frac{J_{12}A}{KO,HO + 2JO_3} (nt - t_1)$ , da auf ein Atom des zweifach-jodsauren Kalis zwölf Atome Jod ausgeschieden werden.

Würden die salpetersauren Doppelsalze ohne Zersetzung in vollständig wasserfreien Zustand übergeführt werden können, so würde auch die Analyse derselben keine Schwierigkeit darbieten; da aber die Salze bis zur eintretenden Zersetzung Wasser zurückhalten, und da es keine genaue directe Bestimmung der Salpetersäure giebt, auch bei einigen Salzen eine Stickstoffbestimmung nicht ausgeführt wurde: so musste eine genaue Wasserbestimmung des lufttrocknen Salzes vorgenommen, im Rückstande die Bestimmung der Basen ausgeführt, und aus dem Verluste die Salpetersäure berechnet werden.

Eine etwa 0,7 Meter lange Verbrennungsröhre, an beiden Seiten offen, wird am vordern Ende 250 Mm. lang mit erst oxydirten und wieder reducirten Kupferdrehspänen gefüllt; hinter diesen liegt ein ausgeglühter Asbestpfropfen und dann eine 150 Mm. lange Schicht von frisch geglühtem Bleioxyd. Das hintere Ende der Röhre wird durch einen getrockneten Kork mit einem Gasometer verbunden, aus dem ein anhaltender Strom von Kohlensäure,

die erst durch Schwefelsäure und Chlorcalcium streicht, entwickelt wird, um die Luft aus der Verbrennungsröhre auszutreiben. Ist diess geschehen, so wird die Letztere der ganzen Länge nach erhitzt, und, wenn durch Wegnahme der Kohlen das andere Ende wieder erkaltet ist, ein gewogenes Chlorcalciumrohr am vordern Theil befestigt, die lufttrockne Substanz in einem Platinschiffchen am hintern Ende eingeführt, bis dicht an das Bleioxyd vorgeschoben, und dann der hinter dem Schiffchen befindliche freie, 150 Mm. lange Raum sogleich mit Kohlen umgeben. Unter fortwährendem Durchstreichen eines schwachen Kohlensäurestromes wird auch die Substanz erwärmt und allmählich zum völligen Glühen gebracht. Will man im Rückstande noch die Basen bestimmen, so muss man das Schiffchen sehr vorsichtig erwärmen, denn das Salz schmilzt erst, geräth leicht ins Kochen und entwickelt bei stärkerem Erhitzen unter Aufschäumen rothe Dämpfe. Das gleichzeitig sich bildende Salz ist anfangs fest und schmilzt erst bei noch höher gestelgter Temperatur ebenfalls unter starkem Aufschäumen, wobei durch Uebersteigen der geschmolzenen Masse, oder durch Verspritzen leicht etwas verloren gehen kann. — Hat das ganze Rohr eine Zeit lang geglüht, so nimmt man das Chlorcalciumrohr ab, saugt einen trockenen Luftstrom hindurch und wägt, nachdem es die Temperatur der Wage angenommen hat. Das Schiffchen mit dem Rückstand wird noch heiss aus der Verbrennungsröhre in ein gewogenes trockenes Glasrohr eingeschoben, dieses sogleich luftdicht verschlossen und nach dem Erkalten gewogen. Der Rückstand wird dann in eine Platinschale gespült, zur Trockne eingedampft, mit concentrirter Schwefelsäure behandelt und der Ueberschuss der Säure verjagt. Hat man die schwefelsauren Salze in Wasser und etwas schwefliger Säure gelöst, so wird mit oxalsaurem Ammoniak versetzt, das oxalsaure Ceroxydul abfiltrirt, geglüht und gewogen, das Filtrat wird in einer Platinschale eingedampft, der Rückstand in einen Platintiegel gebracht, geglüht und gewogen. Vor der Fällung des Cers muss die Flüssigkeit ziemlich verdünnt werden, da sich sonst Ceroxydul und



Kali als schwefelsaures Doppelsalz niederschlägt.

Bei der ersten Wasserbestimmung konnte das Verhältniss der Basen nur relativ ermittelt werden, da durch Uebersteigen der geschmolzenen Masse im Schiffchen etwas verloren ging. Es ergab sich ein Verhältniss von  $1\text{Ce}_2\text{O}_3$  zu  $2\text{KO}$ . Es wurde daher eine besondere Portion des Salzes analysirt, ohne das Wasser zu bestimmen.

Resultate der Analysen:

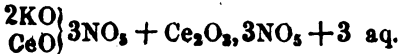
*I. Titirung des Ceroxyduloxyds.*

- 1)  $n = 1$   $g = \frac{\text{Ce}_2\text{O}_3}{J} a(nt - t_1)$   
 $t = 42,0$   
 $t_1 = 33,5$   
 $a = 0,0045014$   $g = \frac{2127,4}{1588,8} 0,0045014 \times 9,5$   
 $g = 0,05726 \text{ Ce}_2\text{O}_3$ .  
 gefunden:  $0,0574 \text{ Ce}_2\text{O}_3$ .
- 2)  $n = 1$   $g = \frac{2127,4}{1588,8} 0,0045014 \times 22,5$   
 $t = 40,9$   
 $t_1 = 18,5$   $g = 0,1356 \text{ Ce}_2\text{O}_3$ .  
 $a = 0,0045014$  gef.:  $0,1368 \text{ Ce}_2\text{O}_3$ .

*II. Bestimmung des Wassers und der Basen.*

- 1) 1,1270 angewandte Substanz.  
 0,0469 HO 4,185 HO.  
 (0,5163 geglühter Rückstand  
 0,2870  $\text{Ce}_2\text{O}_3$   
 0,2901  $\text{KO}, \text{SO}_2 = 0,1569 \text{ KO}$ .)
- 2) 0,9671 angewandte Substanz.  
 0,2688  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  27,794  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ .  
 0,2722  $\text{KO}, \text{SO}_2 = 0,1742 \text{ KO}$  15,222 KO.  
 52,799  $\text{NO}_2$ .
- 3) 1,0421 angewandte Substanz.  
 0,0440 HO 4,223 HO.  
 (0,5202 geglühter Rückstand.)  
 0,2901  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  27,838  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ .  
 0,2935  $\text{KO}, \text{SO}_2 = 0,1587 \text{ KO}$  15,232 KO.  
 52,707  $\text{NO}_2$ .

Daraus berechnet sich die Formel:



	Berechnet.	Gefunden.	
		1. u. 2.	3.
NO <sub>3</sub>	52,632	52,799	52,707
Ce <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	27,647	27,794	27,838
KO	16,335	15,222	15,232
HO	4,356	4,185	4,223
NO <sub>3</sub>	55,047	55,105	55,031
Ce <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	28,915	29,008	29,065
KO	16,088	15,886	15,904

Sehr merkwürdig ist das Verhalten des salpetersauren Ceroxyduloxyds gegen saures chromsaures Kali. Als ich concentrirte Lösungen von salpetersaurem Ceroxyduloxyd und chromsaurem Kali zu gleichen Theilen mischte und über Chlorcalcium und Aetzkalk stellte, so blieb die dunkelbraunrothe Flüssigkeit lange Zeit syrupartig und setzte keine Krystalle ab. Ich setzte darauf etwas verdünnte Salpetersäure hinzu und liess wieder im Exsiccator stehen. Nach einiger Zeit krystallisirte ein dunkelgelbroth gefärbtes, leicht in Wasser lösliches Salz aus, in dem nur Salpetersäure, Kali und Cer nachgewiesen werden konnte. Da die Krystalle sehr schnell, sowohl an der Luft, als im Exsiccator verwitterten, und da beim Entfernen der Mutterlauge immer ein sehr grosser Theil von den Krystallen verloren ging, so war es nicht möglich, eine vollständige Analyse damit anzustellen; ich konnte nur bestimmen, in welcher Oxydationsstufe sie das Cer enthielten. Die Erwartung, dass es vielleicht als reines Oxyd darin enthalten sei, indem die freie Chromsäure oxydirend gewirkt hätte, wurde aber getäuscht, denn aus der Titrirung des mit Aetzkali gefällten Hydrats ergab sich, dass das Cer als Oxyduloxyd darin enthalten sei.

$$\begin{aligned}
 n &= 1 & g &= \frac{2127,4}{1588,8} \cdot 0,0045125 \times 17,4 \\
 t &= 38,9 \\
 t_1 &= 21,5 & g &= 0,1051 \text{ Ce}_2\text{O}_4. \\
 a &= 0,0045125 & \text{gefunden:} & 0,1057 \cdot \text{Ce}_2\text{O}_4.
 \end{aligned}$$

**Salpetersaures Doppelsalz von Ceroxyduloxyd und Magnesia.**

Dieses Salz ist es, welches bei der Darstellung von reinen Cerverbindungen erhalten wird, dort nur noch mit andern Doppelsalzen vermengt. Es besitzt eine gelbrothe Farbe, etwas heller als die des sauren chromsauren Kalis, wird an der Luft nach einiger Zeit blind und löst sich sehr leicht in Wasser. In Betreff der Krystallformen verweise ich auf die nachfolgende Abhandlung des Herrn Dr. Carius.

Bei diesem Salz, so wie beim Zinksalz wurde der Stickstoff bestimmt, und in getrennten Portionen die Basen.

Eine 350 — 400 Mm. lange, schwer schmelzbare Verbrennungsröhre von höchstens 8 Mm. lichtigem Durchmesser wird an einem Ende zugeschmolzen und mit einer 100 Mm. langen Schicht von kohlen-saurem Mangan-oxydul angefüllt. Nachdem man einen ausgeglühten Asbestpfropfen aufgesetzt hat, bringt man etwa 50 Mm. metallisches Kupfer aus feingepulvertem Kupferoxyd frisch reducirt, und dann das gepulverte, lufttrockne Salz dahinter; man schüttet dann noch 50 Mm. Kupfer auf, mengt damit die Substanz mittelst eines kupfernen Mischdrahtes so ianig als möglich, spült den Draht mit etwas Kupfer ab und legt noch etwa 100 Mm. Kupfer vor. Hat man auch auf dieses einen Asbestpfropfen gesetzt, so zieht man das Verbrennungsröhr dicht am Asbest vor der Glasbläserlampe zu einer feinen dickwandigen Spitze aus, und biegt diese so, dass sie aus dem Verbrennungsofen hervorragend, bequem in eine Quecksilberwanne und in das mit Quecksilber gefüllte Eudiometer eingeführt werden kann. Man erhitzt dann einen Theil des kohlen-sauren Mangan-oxyduls, bis die Luft in der Röhre durch Kohlensäure ersetzt ist, führt dann die Spitze der Röhre in das Eudiometer und fängt am vordern Ende der Röhre an, das Kupfer zum Glühen zu bringen, während nur ein ganz schwacher Kohlensäurestrom unterhalten wird. Man erhitzt nun auch vorsichtig die mit Kupfer gemengte Substanz, und entwickelt, wenn die Substanz völlig zersetzt ist, noch so lange Kohlensäure, bis fast das ganze Eudiometer mit Gas gefüllt ist.

Die Menge der Substanz darf nur so gross sein, dass der darin enthaltene Stickstoff etwa den vierten Theil des Eudiometers anfüllt, da man sonst nicht genug Kohlensäure entwickeln kann, um den Stickstoff aus der Verbrennungsröhre in das Eudiometer zu treiben. Die Erhitzung der Substanz darf nicht früher geschehen, als bis das vorgelegte Kupfer im Glühen ist. Man muss ferner im Verhältniss zum entwickelten Gase Quecksilber aus der Wanne ausschöpfen und darf die Röhre nicht zu stark erhitzen, damit dieselbe von dem unter bedeutendem Druck stehenden Gase nicht aufgeblasen wird. Eine unvollständige Zerstörung der Oxydationsstufen des Stickstoffs wird bei vorsichtigem Erhitzen völlig vermieden, da eine ausserordentlich grosse Oberfläche von glühendem Kupfer den Dämpfen dargeboten wird. Es oxydirt sich daher gewöhnlich nur das mit der Substanz gemengte Kupfer, während das vorgelegte reine Kupfer der ganzen Länge nach metallisch bleibt. Bei jedem Versuche wurde auch ausserdem das Gas auf Stickoxyd geprüft, es konnte aber keine Spur davon entdeckt werden.

Die Methode gewährt schon darum eine ausserordentliche Genauigkeit, weil ein schädlicher Raum fast vollständig vermieden wird, und ein Verlust an Stickstoff nicht möglich ist; sie hat nur den Nachtheil, dass man ziemlich kleine Mengen von Substanz anwenden muss, wodurch der kleine Fehler, der vielleicht entstehen könnte, wenn das geglühte, fein vertheilte Kupfer das Gas etwas fest zurückhält und nur schwer durch Kohlensäure auszutreiben ist, im Resultat schon einen merklichen Ausschlag giebt. Hat man es mit nicht sehr stickstoffreichen Substanzen zu thun, so verdient die Methode gewiss vor vielen andern den Vorzug.

Hat man das Eudiometer in das Gaszimmer transportirt, so wird durch wiederholtes Einführen von Kalikugeln Kohlensäure und Wasser absorbirt, und wenn das Eudiometer die Temperatur des Zimmers angenommen hat, das Niveau der Quecksilberwanne, der Stand des Quecksilbers im Eudiometer, Temperatur und Barometerstand abgelesen. Man hat gewöhnlich nicht nöthig, feuchte

Kalikuln zur Absorption anzuwenden, da aus dem Salz so viel Wasser in das Eudiometer kommt, dass dadurch das Kali zur Absorption der Kohlensäure am geeignetsten wird, zuletzt muss eine ganz harte Kalikuln angewendet werden, da das Gas in trockenem Zustande gemessen wird.

Zur Berechnung des Gewichts der Salpetersäure aus dem Volumen des Stickstoffs muss das Eudiometer zuvor genau calibrirt sein; es geschieht diess nach der in Bunsen's gasometrischen Methoden angegebenen Weise<sup>\*)</sup>. Der Gehalt eines corrigirten Theilstrichs in Cubikcentimetern berechnet sich nach der dort angegebenen Formel:

$$c = \frac{g(1 + 0,0001815 t)}{13,596 V}$$

Das Gewicht der Salpetersäure, die als Stickstoff einen corrigirten Theilstrich des Eudiometers einnimmt, berechnet sich nach der Formel:

$$s = \frac{\text{NO}_3 \cdot 0,97134 c}{N. 773}$$

Und endlich berechnet sich das Gewicht der Salpetersäure, die dem abgelesenen Volumen des auf 0° und 760 Mm. Druck berechneten Stickstoffs entspricht, nach der Formel:

$$G = \frac{(v + m)(b - b_1)s}{760(1 + 0,00366 t)}$$

wenn  $v$  das aus der Calibrirungstabelle abgelesene corrigirte Volumen Stickstoff,  $m$  den Fehler des Meniscus,  $b$  den Barometerstand,  $b_1$  die Höhe der Quecksilbersäule im Eudiometer,  $t$  die Temperatur und  $s$  den oben bezeichneten Werth ausdrückt. Zur Bestimmung der Basen wurde die Substanz in Wasser gelöst, mit schwefliger Säure reducirt, in der Wärme mit oxalsaurem Ammoniak gefällt, das oxalsure Ceroxydul abfiltrirt, getrocknet, geglüht und gewogen; im Filtrat die Magnesia durch phosphorsaures Natron und Ammoniak niedergeschlagen.

<sup>\*)</sup> Gasometrische Methoden von R. Bunsen, p. 36.

Resultate der Analysen:

I. *Titrirung des Ceroxyduloxys.*

- 1)  $n = 1$   $g = \frac{2127,4}{1588,8} 0,0048615 \times 17,9$   
 $t = 35,6$   
 $t_1 = 17,7$   $g = 0,1165 \text{ Ce}_2\text{O}_4$   
 $a = 0,0048615$  gefunden:  $0,1186 \text{ Ce}_2\text{O}_4$
- 2)  $n = 1$   $g = \frac{2127,4}{1588,8} 0,0048615 \times 25,6$   
 $t = 34,9$   
 $t_1 = 9,3$   $g = 0,1666 \text{ Ce}_2\text{O}_4$   
 $a = 0,0048615$  gefunden:  $0,1684 \text{ Ce}_2\text{O}_4$

II. *Stickstoffbestimmung.*

0,3376 angewandte Substanz.

$v = 197,6$   $m = 0,4$   $b = 759,5$   $b_1 = 425,9$

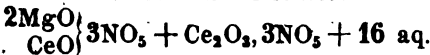
$t = 4,4$   $s = 0,0018682$ .

$G = 0,1598 \text{ NO}_5$   $47,35 \text{ NO}_5$ .

II. *Bestimmung der Basen.*

- 1) 0,6721 angewandte Substanz.  
 $0,1124 \text{ 2MgO, PO}_5 = 0,0412 \text{ MgO}$   $6,12 \text{ MgO}$   
 $0,1729 \text{ Ce}_2\text{O}_4$   $25,75 \text{ Ce}_2\text{O}_4$
- 2) 0,7883 angewandte Substanz.  
 $0,1341 \text{ 2MgO, PO}_5 = 0,0491 \text{ MgO}$   $6,23 \text{ MgO}$   
 $0,2008 \text{ Ce}_2\text{O}_4$   $25,47 \text{ Ce}_2\text{O}_4$

Daraus berechnet sich die Formel:



	Berechnet.	Gefunden.	
		1.	2.
NO <sub>5</sub>	47,76	47,35	47,35
MgO	6,18	6,12	6,23
Ce <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	25,19	25,75	25,47
HO	20,87	20,78	20,95
NO <sub>5</sub>	60,65	59,77	59,89
MgO	7,49	7,74	7,88
Ce <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	31,86	32,49	32,23

Salpetersaures Doppelsalz von Ceroxyduloxyd und Zinkoxyd

Dieses Doppelsalz besitzt alle Eigenschaften des Magnesiumsalzes, nur ist seine Farbe etwas dunkler.

Zur Bestimmung der Basen wurde das Salz in Wasser gelöst, mit schwefliger Säure reducirt, in der Siedhitze mit kohlensaurem Natron gefällt, der Niederschlag abfiltrirt, in Essigsäure gelöst und mit Schwefelwasserstoff gefällt. Das Schwefelzink wurde abfiltrirt in Salzsäure gelöst, mit kohlensaurem Natron gefällt, das kohlensaure Zinkoxyd geglüht und gewogen; im Filtrat das Cer durch oxalsaures Ammoniak gefällt, das oxalsaure Salz abfiltrirt, geglüht und gewogen.

### Resultate der Analysen:

#### I. Titirung des Ceroxyduloxyds.

- 1)  $n = 1$   $g = \frac{2127,4}{1588,8} 0,0045125 \times 31,4$   
 $t = 38,7$   
 $t_s = 7,3$   $g = 0,1897 \text{ Ce}_2\text{O}_4$   
 $a = 0,0045125$  gefunden:  $0,1905 \text{ Ce}_2\text{O}_4$
- 2)  $n = 1$   $g = \frac{2127,4}{1588,8} 0,0045125 \times 25,3$   
 $t = 37,9$   
 $t_s = 12,6$   $g = 0,1529 \text{ Ce}_2\text{O}_4$   
 $a = 0,0045125$  gefunden:  $0,1531 \text{ Ce}_2\text{O}_4$

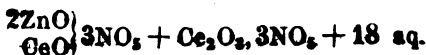
#### II. Stickstoffbestimmung.

0,3397 angewandte Substanz.  
 $v = 193,0$   $m = 0,4$   $b = 755,0$   $b_1 = 429,1$   
 $t = 15,6$   $s = 0,0018682$   
 $G = 0,1466\text{NO}_3$   $43,16 \text{ NO}_3$ .

#### III. Bestimmung der Basen.

- 1) 0,6642 angewandte Substanz.  
 0,0750 ZnO  $11,29 \text{ ZnO}$   
 0,1537  $\text{Ce}_2\text{O}_4$   $23,14 \text{ Ce}_2\text{O}_4$
- 2) 0,6488 angewandte Substanz.  
 0,0729 ZnO  $11,24 \text{ ZnO}$   
 0,1521  $\text{Ce}_2\text{O}_4$   $23,44 \text{ Ce}_2\text{O}_4$

Daraus berechnet sich die Formel:



	Berechnet.	Gefunden.	
		1.	2.
NO <sub>5</sub>	43,94	43,16	43,16
ZnO	10,99	11,29	11,24
Ce <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	23,09	23,14	23,44
HO	21,98	22,41	22,16
NO <sub>5</sub>	56,33	55,62	55,44
ZnO	14,09	14,56	14,44
Ce <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	29,58	29,82	30,12

### Salpetersaures Doppelsalz von Ceroxyduloxyd und Nickeloxydul.

Mischt man zu gleichen Theilen concentrirte Lösungen von salpetersaurem Ceroxyduloxyd und salpetersaurem Nickeloxydul, so scheidet sich beim Stehen über Chlorcalcium und Aetzkalk nach einiger Zeit ein Doppelsalz in schön ausgebildeten, glänzenden, oft ziemlich grossen grünen Krystallen aus; die sich leicht in Wasser lösen und an der Luft sehr bald feucht und blind werden; auch beim Aufbewahren im Exsiccator bleiben sie nicht immer glänzend, sondern überziehen sich zuweilen mit einer feuchten Haut. Die Analyse dieses Salzes bietet ausserordentliche Schwierigkeit dar, weil das Cer kaum vom Nickel zu trennen ist. Hat man den von der Wasserbestimmung herrührenden Rückstand so oft gegläht, bis das Gewicht constant bleibt, so spült man ihn mit verdünnter Salzsäure aus dem Schiffchen in eine Platinschale, dampft zur Trockne ein, behandelt mit concentrirter Schwefelsäure, verjagt den Ueberschuss derselben, löst in Wasser und etwas schwefliger Säure und versetzt hierauf mit einem grossen Ueberschuss mehrmals umkrystallisirter Veinsäure, neutralisirt die Flüssigkeit vorsichtig mit Ammoniak und fällt das Nickel durch Schwefelammonium. Die geringste Menge von überschüssig zugesetztem Schwefelammonium bewirkt, dass sich nach einiger Zeit, ehe sich als Schwefelnickel abgesetzt hat, auch das Cer als Oxyulhydrat gelatinös abscheidet; man muss dann die ganze Masse längere Zeit im Wasserbade digeriren, wodurch das Cer wieder gelöst wird, allerdings aber auch etwas Nickel mit in Lösung geht. Ist die Flüssigkeit nicht sehr ver-



dünnt, so scheidet sich beim Erwärmen schwefelsaures Ceroxydul krystallinisch aus, welches sich nur äusserst langsam in einer grossen Menge von Wasser wieder löst. Hat man das Schwefelnickel abfiltrirt, so neutralisirt man die schwach sauer gewordene Flüssigkeit wiederum und behandelt noch einmal ganz nach der angeführten Weise, setzt aber, ehe man das noch ausgeschiedene Schwefelnickel auf ein besonderes Filter bringt, einige Tropfen Schwefelammonium hinzu. Das Schwefelnickel wird getrocknet, in Königswasser gelöst, die Säure neutralisirt und in der Siedhitze mit Aetzkali und kohlen-saurem Kali gefällt; der Niederschlag wird abfiltrirt, getrocknet, geglüht und gewogen. Die vom Schwefelnickel abfiltrirte Flüssigkeit, welche sich durch Zusatz von Ammoniak und Schwefelammonium nicht mehr braun färben darf, wird zur Trockne eingedampft, die Weinsäure durch Glühen zerstört, der Rückstand gewogen. Zur Controle muss man diesen wieder mit concentrirter Schwefelsäure behandeln, in Wasser und etwas schwefliger Säure lösen, mit oxalsaurem Ammoniak fällen, das oxalsäure Ceroxydul abfiltriren, trocknen, glühen und wägen. Das Gewicht nahm hier immer gegen die vorhergehende Wägung ab, da die Weinsäure, trotzdem sie sechsmal umkrystallisirt war, doch immer noch wägbare Mengen von schwefelsaurem Kalk enthielt, der nach der Behandlung des geglühten Rückstandes mit concentrirter Schwefelsäure zurückblieb und abfiltrirt wurde. Bei zwei Versuchen wurde die Substanz geglüht, ohne das Wasser zu bestimmen, und im Rückstande die Bestimmung der Basen wie oben vorgenommen.

Resultate der Analysen:

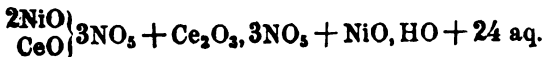
*I. Titirung des Ceroxyduloxyds.*

- |    |                 |   |                           |
|----|-----------------|---|---------------------------|
| 1) | $n = 1$         | $g = \frac{2127,4}{1588,8}$                 | $0,0045014 \times$        |
|    | $t = 40,4$      | $g = 0,12416$                               | $\text{Ce}_2\text{O}_4$ . |
|    | $t_1 = 19,8$    | gefunden: $0,1248 \text{ Ce}_2\text{O}_4$ . |                           |
|    | $a = 0,0045014$ |   |                           |
| 2) | $n = 1$         | $g = \frac{2127,4}{1588,8}$                 | $0,0045014 \times 121$    |
|    | $t = 39,6$      | $g = 0,1151$                                | $\text{Ce}_2\text{O}_4$ . |
|    | $t_1 = 20,5$    | gefunden: $0,1145 \text{ Ce}_2\text{O}_4$ . |                           |
|    | $a = 0,0045014$ |   |                           |

II. Bestimmung des Wassers und der Basen.

1) 0,5078 angewandte Substanz.	
0,1360 HO	26,782 HO.
(0,1736 geglühter Rückstand)	20,717 Ce <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .
0,1052 Ce <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	13,687 NiO.
0,0695 NiO	38,814 NO <sub>5</sub> .
2) 0,5195 angewandte Substanz.	
0,1392 HO	26,795 HO.
(0,1783 geglühter Rückstand.)	
0,1063 Ce <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	20,462 Ce <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .
0,0726 NiO	13,975 NiO.
	38,768 NO <sub>5</sub> .
3) 0,6847 angewandte Substanz.	
0,1831 HO	26,742 HO.
(0,2345 geglühter Rückstand.)	
0,1398 Ce <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	20,417 Ce <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .
0,0948 NiO	13,845 NiO.
	38,996 NO <sub>5</sub> .
4) 0,4546 angewandte Substanz.	
(0,1555 geglühter Rückstand.)	
0,0946 Ce <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	20,814 Ce <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .
0,0623 NiO	13,704 NiO.
5) 0,7008 angewandte Substanz.	
(0,2404 geglühter Rückstand.)	
0,1446 Ce <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	20,633 Ce <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .
0,0965 NiO	13,770 NiO.

Daraus berechnet sich die Formel:



Berechnet.		Gefunden.				
		1.	2.	3.	4.	5.
IO <sub>5</sub>	38,951	38,814	38,768	38,996	—	—
Ce <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	20,460	20,717	20,462	20,417	20,814	20,633
NiO	13,540	13,687	13,975	13,845	13,704	13,770
HO	27,049	26,782	26,795	26,742	—	—
IO <sub>5</sub>	53,393	53,012	52,957	53,231		
Ce <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	28,046	28,295	27,951	27,870		
HO	18,561	18,604	19,092	18,899		

Ich will nicht mit Bestimmtheit dem Doppelsalze diese Formel geben, weil es etwas unwahrscheinlich ist, dass in einem so schön krystallisirenden Salze ein Theil des Nickels in Gestalt von Oxydulhydrat enthalten ist, da aber aus den ziemlich gut übereinstimmenden Analysen keine andere bessere Formel berechnet werden kann, und doch einigermaassen eine Analogie zu den Formeln der übrigen Doppelsalze hervortritt, so halte ich sie für die zweckmässigste. Vielleicht konnte auch ein Theil des Nickels als Oxyd darin enthalten sein, denn erhitzt man die zur Bereitung des Salzes vermischten Lösungen von Cer und Nickel, so scheidet sich etwas Nickeloxydhydrat ab.

Es existirt übrigens auch noch ein anderes salpetersaures Doppelsalz von Ceroxyduloxyd und Nickeloxydul, in welchem die Basen im gleichen Verhältniss zu einander stehen, wie bei den übrigen Doppelsalzen. Ich erhielt dieses Salz jedoch nur zweimal in etwas geringerer Menge, aber immer noch zu wenig, als dass ich eine vollständige Analyse damit hätte ausführen können. Als ich nämlich den ersten Probeversuch anstellte, ob Nickeloxydul mit Ceroxyduloxyd ein salpetersaures Doppelsalz gäbe, mischte ich zwei Theile einer concentrirten Lösung von salpetersaurem Ceroxyduloxyd mit einem Theile einer gleichfalls concentrirten salpetersauren Nickeloxydullösung zusammen; es krystallisirte darauf ein braungelbes Salz, mit einem Stich ins Olivengrün, in undeutlicher Form aus. Die ganze erhaltene Menge wurde zur Prüfung benutzt, ob es ein wirkliches Doppelsalz sei. Ich versuchte darauf eine grössere Menge darzustellen, und verdoppelte nur die Menge des salpetersauren Nickeloxyduls, weil ich bemerkt hatte, dass die Mutterlauge fast nur aus salpetersaurem Ceroxyduloxyd bestand. Ich erhielt jedoch hierbei nur das oben beschriebene grüne Salz. Ich vermehrte deshalb bei einer neuen Darstellung wieder die Menge des Cers, und erhielt auch wirklich das braune Salz, jedoch vermengt mit Krystallen des grünen Salzes. Ich liess die braunen Krystalle sorgfältig aus, um wenigstens die Oxydationsstufe des Cers und das Verhältniss der Basen bestimmen zu können, und versuchte auch noch mehrmals

grössere Mengen davon darzustellen; ich mochte indessen Cer und Nickel in den verschiedensten Verhältnissen anwenden, immer erhielt ich das grüne Salz, und nur zuweilen äusserst geringe Mengen des braunen, wenn ich die Mutterlauge von den grünen Krystallen weggenommen hatte und von Neuem zur Krystallisation brachte.

Ich gebe hier das Resultat der Titirung und Bestimmung der im Kölbchen zurückgebliebenen Basen, die auf gleiche Weise wie beim grünen Salze ausgeführt wurden:

$$\begin{array}{rcl}
 n = 1 & & \\
 t = 41,6 & g = \frac{2127,4}{1588,8} & 0,0045014 \times 14,0 \\
 t_1 = 27,6 & g = & 0,0844 \text{ Ce}_2\text{O}_3. \\
 a = 0,0045014 & \text{gefunden:} & 0,0854 \text{ Ce}_2\text{O}_3. \\
 & & 0,0379 \text{ NiO.}
 \end{array}$$

Es ist dieses Verhältniss fast genau das von 1 Aequivalent Ceroxyduloxyd auf 2 Aequivalente Nickeloxydul.

Schliesslich will ich noch die Beobachtungen kurz anführen, die ich gemacht habe, als ich von noch mehreren salpetersauren Salzen Doppelsalze darzustellen suchte. Bringt man eine nicht zu concentrirte Lösung von salpetersaurem Natron mit dem gleichen Theil einer concentrirten Lösung von salpetersaurem Ceroxyduloxyd über Chlorcalcium und Aetzkalk, so krystallisirt nach einiger Zeit nur salpetersaures Natron aus; entfernt man diess von der Mutterlauge, und bringt sie wieder zur Krystallisation, so bildet sich in äusserst feinen büschelförmig gruppirten Nadeln von gelbrother Farbe ein Doppelsalz, durchwachsen mit Krystallen von salpetersaurem Natron. Hat man das Doppelsalz so gut als möglich von den andern Krystallen getrennt, und will man es aus der klaren wässrigen Lösung noch einmal umkrystallisiren, so erhält man wieder nur reines salpetersaures Natron; das Cer bleibt in der Mutterlauge. Dieselbe Trennung zeigt sich auch schon, wenn man die Krystalle des Doppelsalzes an der Luft stehen lässt; sie zerfliessen sehr schnell, und es krystallisirt salpetersaures Natron allein aus, wenn man die zer-

flössene Masse wieder über Chlorcalcium und Aetzkalk bringt.

Beim Zusammenbringen einer mässig concentrirten Lösung von *salpetersaurem Kalk* mit dem gleichen Theil einer concentrirten *salpetersauren Ceroxyduloxydlösung* bildet sich allmählich eine syrupartige gelbrothe Masse, die fast wie Harz sich in Fäden ziehen lässt, die aber auch nach langer Zeit keine Krystalle absetzt.

*Salpetersaurer Baryt* wird auch aus ziemlich verdünnter Lösung durch die freie Salpetersäure, welche in der *Cerlösung* enthalten ist, wieder ausgefällt.

*Salpetersaures Eisenoxyd* giebt mit *salpetersaurem Ceroxyduloxyd* eine dunkel gelbrothe syrupartige Flüssigkeit, die auch nach wochenlangem Stehen über Chlorcalcium und Aetzkalk nicht krystallisirt.

*Salpetersaures Chromoxyd* wird durch *salpetersaures Ceroxyduloxyd* sogleich in Chromsäure umgewandelt.

*Salpetersaures Kobaltoxydul* setzt, wenn man es in concentrirter Lösung mit *salpetersaurem Ceroxyduloxyd* zusammenbringt, schon in der Kälte, schneller beim Erwärmen dunkelbraunes Kobaltoxydhydrat ab. Die anfänglich gelbrothe Flüssigkeit wird dunkel carminroth. Aus einer verdünnten Kobaltlösung scheidet *salpetersaures Ceroxyduloxyd* selbst beim Kochen keinen Niederschlag ab, die Flüssigkeit färbt sich aber gleichfalls carminroth, welche Färbung beim Erkalten nicht wieder verschwindet.

*Salpetersaures Manganoxydul* wird aus concentrirter wie aus verdünnter Lösung, in der Kälte wie in der Wärme selbst aus saurer Lösung durch *salpetersaures Ceroxyduloxyd* als Manganhyperoxydhydrat niedergeschlagen. Diese Fällung findet auch aus den Lösungen aller Manganoxydulsalze selbst bei der äussersten Verdünnung statt.

Als ich in ein ziemlich grosses, mit Wasser gefülltes Becherglas erst einen Tropfen einer schwefelsauren Manganoxydulösung und dann einen Tropfen der *Cerlösung* fallen liess, entstand sogleich eine Trübung, und beim Erwärmen ballte sich das Manganhyperoxydhydrat zusammen. Ich glaube, dass man dieses Verhalten sehr gut zu einer quantitativen Abscheidung des Mangans benutzen könnte.

*Salpetersaures Bleioxyd* wird in concentrirter Lösung durch die im salpetersauren Ceroxyduloxyd enthaltene freie Säure nach kurzer Zeit wieder niedergeschlagen.

*Salpetersaures Kupferoxyd*, mit salpetersaurem Ceroxyduloxyd in concentrirten Lösungen vermischt, krystallisirt nach einiger Zeit über Chlorcalcium und Aetzkalk allein aus; das Cer bleibt in der Mutterlauge.

Diess sind die Versuche, welche ich über das Verhalten des salpetersauren Ceroxyduloxyds gegen andere salpetersaure Salze angestellt habe; und ich glaube dadurch dargethan zu haben, dass die Anzahl der möglichen salpetersauren Doppelsalze des Ceroxyduloxyds nur eine ziemlich beschränkte sein kann.

Ich füge hier noch Einiges über das *jodsaure Ceroxydul* hinzu, das schon früher von Rammelsberg\*) dargestellt und analysirt worden war, jedoch vor Entdeckung des Lanthans und Didyms. Es ist auffallend, dass Rammelsberg's gefundene Zahlen zufällig sowohl mit seiner, als auch mit der auf Grund des neuen Atomgewichts vom Cer (575,8) ausgeführten Berechnung so gut übereinstimmen, da, abgesehen von der Unreinheit des Materials, beim Glühen nicht Ceroxyd, sondern Ceroxyduloxyd zurückbleibt, das aber auch durch anhaltendes Glühen vor der Glasbläserlampe nicht vollständig von Jod befreit werden kann. Die zurückbleibende Menge Jod ist so gross, dass sie nicht nur qualitativ, sondern auch durch Wägung nachgewiesen werden kann. Es gaben 0,4583 jodsaures Ceroxydul 0,1216 geglühten Rückstand, in welchem eine bedeutende Menge Jod enthalten war; nach der Berechnung hätte der Rückstand nur 0,1129 wiegen dürfen.

Das jodsaure Ceroxydul wurde dargestellt durch Eintragen einer Lösung von salpetersaurem Ceroxydul in eine, im Ueberschuss vorhandene Lösung von freier Jodsäure. Das gefällte Salz wurde mit heissem verdünnten Alkohol, der die Jodsäure aus ihrer Lösung nicht niederschlug,

\*) Pogg. Ann. XLIV, 357.

durch Decantation ausgewaschen und auf dem Wasserbade getrocknet. Es stellt ein weisses nicht krystallinisches Pulver dar, das sich nur schwierig in kaltem, leichter in heissem Wasser, sehr leicht in concentrirten und verdünnten Säuren löst. Bei einer fortschreitenden Temperaturerhöhung von 100—112° bleibt das Gewicht constant, verliert aber von da an bis zu seiner völligen Zersetzung noch Wasser. Es ist merkwürdig, dass das Salz vor dem Trocknen bei Weitem löslicher in Wasser ist, namentlich wenn man die Jodsäure in eine Cerlösung einträgt. Versucht man das durch Fällen von Jodsäure mit schwefelsaurem Ceroxydul erhaltene Product mit Wasser auszuwaschen, so bleibt, auch wenn man so lange Wasser aufgiesst, dass sich mehr als die Hälfte des Salzes wieder löst, immer noch eine erhebliche Menge Schwefelsäure zurück. Ausserdem scheint sich beim Auswaschen mit Wasser auch ein basisch-jodsaures Salz zu bilden.

Zur Analyse wurde das bei 110° getrocknete Salz in verdünnter warmer Salzsäure gelöst, die Flüssigkeit neutralisirt und mit oxalsaurem Ammoniak gefällt, das oxalsäure Ceroydul abfiltrirt, getrocknet, geglüht und gewogen. Die Jodsäure wurde in besondern Portionen durch Titrirung bestimmt. Man löst die Substanz in möglichst wenig heissem Wasser, fügt dann noch etwas kaltes Wasser hinzu und versetzt mit Jodkalium und Salzsäure; die Menge des ausgeschiedenen Jods wird in der gewöhnlichen Weise bestimmt. Auf ein Atom Jodsäure werden sechs Atome Jod frei, und es berechnet sich der Procentgehalt der Jodsäure nach der Formel:

$$g = \frac{100 \text{ JO}_5}{A \cdot J_6} a(nt - t_1).$$

Resultate der Analysen:

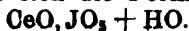
#### I. Cerbestimmung.

1) 0,4696 angewandte Substanz.	
0,1170 $\text{Ce}_2\text{O}_4 = 0,1115 \text{ CeO}$	23,740 CeO.
2) 0,6488 angewandte Substanz.	
0,1605 $\text{Ce}_2\text{O}_4 = 0,15295 \text{ CeO}$	23,574 CeO.
3) 0,7325 angewandte Substanz.	
0,1810 $\text{Ce}_2\text{O}_4 = 0,1725 \text{ CeO}$	23,549 CeO.

II. Jodsäurebestimmung.

- 1)  $A = 0,2230$   $g = \frac{100 \cdot 2088,8}{0,2230 \cdot 9532,8} 0,00045125 \times 164,0$   
 $n = 5$   
 $t = 40,2$   $g = 72,72 \text{ JO}_5$   
 $t_1 = 37,0$   
 $a = 0,0045125$
- 2)  $A = 0,1726$   $g = \frac{100 \cdot 2088,8}{0,1726 \cdot 9532,8} 0,0045014 \times 127,0$   
 $n = 4$   $g = 72,574 \text{ JO}_5$   
 $t = 39,9$   
 $t_1 = 32,6$   
 $a = 0,0045014$
- 3)  $A = 0,2018$   $g = \frac{100 \cdot 2088,8}{0,2018 \cdot 9532,8} 0,0045014 \times 148,3$   
 $n = 4$   $g = 72,484 \text{ JO}_5$   
 $t = 38,7$   
 $t_1 = 6,5$   
 $a = 0,0045014$

Daraus berechnet sich die Formel:



	Berechnet.	Gefunden.		
		1.	2.	3.
CeO	24,435	24,610	24,518	24,522
JO <sub>5</sub>	75,565	75,390	75,482	75,478

Ueber das Lanthan.

Da die Wahrscheinlichkeit gegeben war, dass nach der gänzlichen Abscheidung des Cers vom Lanthan und Didym sich eine scharfe Trennungsmethode dieser beiden letztern so nahe verwandten Metalle würde auffinden lassen, und dass dann auch eine genaue Atomgewichtsbestimmung derselben vorgenommen werden könnte: so habe ich Untersuchungen in dieser Richtung angestellt, die aber nicht zum gewünschten Ziele führten; denn trotz der mannigfaltigsten und ausgedehntesten Versuche, von denen einige zwar ein verschiedenes Verhalten der beiden Metalle andeuteten, konnte eine bessere Trennungsmethode des Lanthans und Didyms, als die von Mosander\*) angegebene,

\*) *The Lond., Edinb. and Dubl. philos. Mag. XXIII, p. 241.* — *Dies. Journ. XXX, 276.* — *Pogg. Ann. LX, 297.* — *Im Auszuge: Ann. d. Chem. u. Pharm. XLVIII, 210.*



nicht aufgefunden werden. Dieselbe wird jedoch bedeutend schärfer, weil sich jetzt die beiden Metalle vollständig von Cer befreien lassen; sie führt ausserdem schneller zum Ziel, wenn man gewisse, weiter unten anzuführende Vorsichtsmaassregeln dabei beobachtet. Da bis jetzt noch keine Reaction bekannt ist, um kleine Mengen von Lanthan im Didym nachzuweisen, so unterliess ich es, Didymsalze darzustellen.

Nachdem Mosander sich im Jahre 1839 von der Existenz des Lanthans sicher überzeugt, bald darauf auch den sonst unzertrennlichen Begleiter desselben, das Didym darin aufgefunden hatte (wovon Berzelius sowohl an Pelouze\*), als auch an Poggendorff\*\*) Mittheilung machte, und dessen auch Th. Scheerer\*\*\*) erwähnt), veröffentlichte er erst im Juli 1842 in der Versammlung scandinavischer Naturforscher zu Stockholm ausführlicher seine bis dahin angestellten Untersuchungen über die das Cer begleitenden Metalle. Er beschreibt darin unter Andern seine Entdeckung des Didyms und dessen Trennung vom Lanthan, gestützt auf die verschiedene Löslichkeit der schwefelsauren Salze. Lanthan und Didym wurden vom Cer durch Ausziehen der gemischten Oxyde mit sehr verdünnter Salpetersäure getrennt, und die aus der Lösung gewonnenen wasserfreien schwefelsauren Salze bei einer Temperatur, die 9° nicht überstieg, in 8 Theilen Wasser gelöst, die Lösung bis auf 40° erhitzt, und das sich ausscheidende hell amethystfarbene Salz noch zehn- bis fünfzehnmal derselben Behandlung unterworfen, bis es farblos wurde. Seine Atomgewichtsbestimmungen des Lanthans lagen um 580.

Nach Mosander beschäftigte sich namentlich Mairignac†) mit der Darstellung von reinen Lanthan- und Didymverbindungen, aber auch er konnte keine bessere oder schnellere Trennungsmethode als die Mo-

---

\*) *Compt. rend. Tom. VIII. p. 356.* — *Pogg. Ann. XLVI, 648.*

\*\*) *Pogg. Ann. XLVII, 207.*

\*\*\*) *Pogg. Ann. LVI, 498.*

†) *Dies. Journ. XLVIII, 406.*

ander'sche auffinden. Seine Atomgewichtsbestimmungen des Lanthans geben nahezu die Zahl 588. Choubine giebt das Atomgewicht zu 451,88 an, aber er sowohl, wie Lammeberg, der aus dem bromsauren Lanthanoxyd\*) die Zahl 554,88 berechnet, scheinen mit unreinem Material gearbeitet zu haben, da beide Zahlen gewiss zu niedrig gegriffen sind. Ebenso die von Otto angegebene Zahl 451. Die Arbeit von R. Hermann\*\*) über das Lanthan, dessen Atomgewicht er zu 600 findet, lasse ich unberücksichtigt, da er von vorn herein die Existenz des Didyms ignorirt.

Zur Bereitung des reinen Lanthans und Didyms dient die Flüssigkeit, welche bei der Darstellung reiner Cerverbindungen nach der Fällung des basisch-schwefelsauren Peroxyds zurückbleibt. Diese Flüssigkeit, so wie die Waschwasser werden eingedampft, wobei sich im Anfange eine bedeutende Menge des Cers wieder als basisches Salz abscheidet. Nachdem man diess von der Flüssigkeit getrennt hat, wird sie so weit eingedampft, dass der grösste Theil der überschüssigen Säure weggeht. Hierbei scheidet sich eine grosse Menge der schwefelsauren Salze krystallinisch ab, die sich nur langsam im Wasser lösen, leichter bei Zusatz von etwas Salpetersäure; zuweilen setzt sich beim Erkalten auch ein salpetersaures Doppelsalz von Lanthan, Didym und Magnesia in schönen, amethystrothen Krystallen ab. Die Lösung der Krystallmasse, so wie die Mutterlauge werden mit Oxalsäure gefällt, die oxalsauren Salze abermals mit derselben Gewichtsmenge *Magnesia alba* gemengt und längere Zeit der schwachen Rothgluth ausgesetzt. Die dunkelbraunen Oxyde werden nun mit verdünnter Salpetersäure digerirt, jedoch so, dass das braune Oxyd immer im Ueberschuss und die Flüssigkeit neutral bleibt. Es löst sich dadurch fast nur Lanthan, Didym und Magnesia, während das Cer als basisch-salpetersaures Salz in Gestalt einer schwach gelben, flockigen, voluminösen Masse zurückbleibt. Kocht man nun die abfiltrirte Flüssigkeit wiederholt längere Zeit mit Magnesit, so

\*) Pogg. Ann. LV, 65.

\*\*) Dies. Journ. XXX, 197.

scheiden sich die letzten Spuren von Cer als basisches Salz ab, und es bleiben nur Magnesia, Lanthan und Didym in Lösung; man fällt diese durch Oxalsäure, trocknet und glüht den Niederschlag und löst abermals in verdünnter Salpetersäure. Zur Abscheidung der noch darin enthaltenen Yttererden versetzt man die Lösung mit einer heissen gesättigten Lösung von einfach-schwefelsaurem Kali, lässt die ganze Masse, in welche man einige Krystallkrusten von schwefelsaurem Kali gestellt hat, einige Tage stehen, wäscht das ausgefällte Doppelsalz mit einer concentrirten Lösung von schwefelsaurem Kali aus und digerirt es dann längere Zeit mit einer verdünnten Lösung von kohlelsaurem Natron. Die dabei sich bildenden kohlelsauren Salze werden mit siedendem Wasser durch Decantation ausgewaschen und in warmer verdünnter Schwefelsäure gelöst. Ist der Ueberschuss der Schwefelsäure verjagt, so löst man das fein gepulverte Salz unter beständigem Umrühren in sechs Theilen Wasser, während das Gefäss von aussen so abgekühlt wird, dass die Temperatur höchstens  $+4^{\circ}$  beträgt. Die Lösung wird dann bis auf  $35^{\circ}$  erwärmt, einige Stunden bei dieser Temperatur gelassen, und dann der entstandene Niederschlag auf einem Filter, welches bei der nämlichen Temperatur erhalten wird, mit Wasser von  $35^{\circ}$  ausgewaschen. Es scheint, als ob sich, wenn man die Masse einige Zeit bei dieser Temperatur erhält, ein Theil des mit niedergefallenen schwefelsauren Didyms wieder löse, Lanthan dagegen noch ausgefällt werde; beim Filtriren durch ein kaltes Filter und Auswaschen mit kaltem Wasser, löst sich eine zu bedeutende Menge des Niederschlags wieder auf. Derselbe wird dann wieder getrocknet und fortgesetzt auf die obige Weise behandelt, bis reines schwefelsaures Lanthan niederfällt. Wird das Product an Lanthan reicher, so muss die Menge des Wassers vermehrt, die Temperatur beim Lösen so niedrig als möglich gehalten, und darf nachher nicht auf  $35^{\circ}$  erhöht werden; denn schon bei einer allmählich bis  $25^{\circ}$  gesteigerten Temperatur scheidet sich das Lanthan in äusserst feinen, büschelförmig gruppirten Krystallnadeln aus, während die didymhaltige Flüssigkeit darüber steht; erhitzt man aber

die Lösung schnell bis auf etwa  $35^{\circ}$ , so ist der Niederschlag mehr flockig, die Flüssigkeit wird plötzlich zu einer breiartigen Masse, und der Niederschlag lässt sich nur schwierig von der anhängenden Mutterlauge durch Auswaschen trennen. Ist das Lanthan fast rein, so muss man auf einen Theil des trocknen schwefelsauren Salzes neun bis zehn Theile Wasser von  $4^{\circ}$  zur Lösung anwenden; verarbeitet man dagegen das gemischte Salz auf Didym, so kann man die Menge des Wassers nach und nach verringern, denn ein sehr didymhaltiges Salz löst sich schon in vier bis fünf Theilen Wasser von  $4^{\circ}$ , die Fällung tritt dann im Verhältniss auch erst bei höherer Temperatur ein.

Bei der Prüfung, ob das Lanthan wirklich didymfrei ist, kann man sich leicht täuschen. Glüht man nämlich das oxalsaure Salz, welches noch Spuren Didym enthält, über einer gewöhnlichen Gaslampe, so erscheint es vollkommen weiss; erhitzt man es aber in einem offenen Platintiegel über der Glasbläserlampe, so sieht man die weisse Farbe von den Rändern aus allmählich in helles Braun übergehen, und erst nach anhaltendem Glühen bei so hoher Temperatur verschwindet der innere weisse Kern, der aus kohlenensaurem Salz besteht und beim Uebergiessen mit Säuren Aufbrausen zeigt.

Ich bedauere, dass mir nicht so grosse Mengen von Lanthan zu Gebote standen, als zu einer vollständig genauen Atomgewichtsbestimmung nöthig gewesen wären. Da ich nur mit geringen Mengen von Substanz arbeiten konnte, so ist nicht zu verwundern, dass meine Atomgewichtsbestimmungen nicht genau übereinstimmen; ich glaube aber, dass sie die Grenzen angeben, zwischen denen das wahre Atomgewicht des Lanthan liegt. Es scheint mir, dass Marignac, dessen Bestimmungen gewiss mit der grössten Sorgfalt ausgeführt sind, der aber auch über ziemlich grosse Massen von Material verfügen konnte, doch nicht vollständig reine Substanz zu seinen Untersuchungen gehabt hat, da seine Bestimmungen Zahlen geben, die bedeutend höher sind, als die höchste aus meinen Bestimmungen. Da das Cer von den drei Metallen

wahrscheinlich das niedrigste Atomgewicht besitzt, das Didym aber sicherlich ein weit höheres als das Lanthan, mein Material aber vollkommen frei von Cer war, so glaube ich meinen Bestimmungen ein grösseres Vertrauen schenken zu dürfen. — Ich nehme hierbei die drei Zahlen aus, welche ich nach der gefundenen Zusammensetzung des salpetersauren Doppelsalzes von Lanthan und Magnesia berechnet habe, da das hierzu verwendete Lanthan von einer andern Darstellung herrührte, als das zum schwefelsauren und jodsauren Salze benutzte; und weil ich gerade bei dem aus dem Doppelsalz gewonnenen Lanthan beobachtete, wie schwer es von der Kohlensäure zu befreien ist, und dass es beim Glühen vor der Glasbläserlampe eine bräunliche Farbe annahm. Dieses Lanthan war jedenfalls nicht so rein, als das im schwefelsauren und jodsauren Salze enthaltene, das nach dem stärksten Glühen in offenem Platintiegel nur schwach gelblich erschien.

Das schwefelsaure Lanthanoxyd wurde auf die oben angegebene Art gereinigt, und setzte sich aus der wässrigen Lösung beim Eindampfen auf dem Wasserbade in glänzend weissen, sternförmig gruppirten, sechsseitigen Nadeln von schrumpfend süßem Geschmack ab. Beim Erhitzen über  $100^{\circ}$  werden die Krystalle blind und verlieren bis zur Zersetzung Wasser: ein Verhalten, welches oxalsaures Lanthanoxyd ebenfalls zeigt. Vielleicht vertritt darin eine sehr kleine Menge Wasser die Stelle der Basis und wird deshalb bis zur eintretenden Zersetzung zurückgehalten.

Zur Analyse wurde das Salz fein gepulvert, bei  $100^{\circ}$  getrocknet, in Wasser gelöst, mit oxalsaurem Ammoniak gefällt, das oxalsaure Lanthanoxyd abfiltrirt, im angesäuerten Filtrat die Schwefelsäure durch Chlorbaryum niedergeschlagen, der schwefelsaure Baryt abfiltrirt, geglüht, mit einer geringen Menge verdünnter Salzsäure ausgezogen, wieder getrocknet, geglüht und gewogen.

1) 0,9663 angewandte Substanz.

0,5157 LaO.

1,1093 BaO, SO<sub>2</sub> = 0,38124 SO<sub>3</sub>.

Atomgewicht des Lanthans: 576,3.

2) 0,6226 angewandte Substanz.

0,3323 LaO.

0,7423 BaO, SO<sub>2</sub> = 0,2428 SO<sub>2</sub>.

Atomgewicht des Lanthans: 578,7.

3) 0,8669 angewandte Substanz.

0,4626 LaO.

0,9869 BaO, SO<sub>2</sub> = 0,3392 SO<sub>2</sub>.

Atomgewicht des Lanthans: 581,9.

Mittel der drei Bestimmungen: 580,0.

### Jodsaures Lanthanoxyd.

Zur Controle der Atomgewichtsbestimmungen mit dem schwefelsauren Lanthanoxyd sollten einige Bestimmungen mit dem jodsauren Salze dienen; und in der That ergab sich als Mittel aus drei Versuchen die gleiche Zahl.

Das jodsaure Salz wurde dargestellt durch Eintragen einer Lösung von schwefelsaurem Lanthanoxyd in eine nicht zu concentrirte Lösung von freier Jodsäure. Das jodsaure Lanthanoxyd, auf dem Wasserbad getrocknet, stellt ein nicht krystallinisches Pulver dar, das sich nur schwierig in kaltem, leichter in heissem Wasser löst, sehr leicht in warmer verdünnter oder concentrirter Salzsäure. Dampft man die wässrige Lösung des Salzes zur Trockne ein, so setzt es sich in weissen, glänzenden, krystallinischen Schuppen ab. Beim Erhitzen über 110° verliert es fortgesetzt Wasser, färbt sich röthlich und entwickelt dann Jod und Sauerstoff, lässt sich aber durch anhaltendes Glühen nicht in völlig jodfreies Oxyd umwandeln.

Die Analysen wurden auf gleiche Weise wie beim jodsauren Ceroxydul ausgeführt.

#### I. Lanthanoxyd.

1) 0,7295 angewandte Substanz.

0,1711 LaO.

23,454 LaO.

2) 0,8224 angewandte Substanz.

0,1925 LaO

23,419 LaO.

3) 0,7410 angewandte Substanz.

0,1741 LaO

23,468 LaO

## II. Jodsäurebestimmung.

- 1)  $A = 0,2078$   
 $a = 0,0045014$   $g = \frac{100 \cdot 2088,8}{0,2078 \cdot 9532,8} \cdot 0,0045014 \times 151,1$   
 $n = 5$   $g = 71,720 \text{ JO}_5$   
 $t = 35,2$   
 $t_1 = 24,9$
- 2)  $A = 0,2180$   
 $a = 0,0045014$   $g = \frac{100 \cdot 2088,8}{0,2180 \cdot 9532,8} \cdot 0,0045014 \times 159,3$   
 $n = 4$   $g = 72,075 \text{ JO}_5$   
 $t = 42,5$   
 $t_1 = 10,7$
- 3)  $A = 0,2056$   
 $a = 0,0051066$   $g = \frac{100 \cdot 2088,8}{0,2056 \cdot 9532,8} \cdot 0,0051066 \times 132,9$   
 $n = 4$   $g = 72,329 \text{ JO}_5$   
 $t = 39,9$   
 $t_1 = 26,7$

Daraus berechnet sich die Formel:



	Berechnet.	Gefunden.		
		1.	2.	3.
LaO	24,556	24,643	24,524	24,498
JO <sub>5</sub>	75,442	75,357	75,476	75,502

Atomgewicht des Lanthans für:

- 1) 583,1
- 2) 578,7
- 3) 577,8

Mittel der drei Bestimmungen: 580,2.

### Salpetersaures Doppelsalz von Lanthanoxyd und Magnesia.

Das bei der Bereitung der reinen Ceritoxyde sich zuweilen in grossen Krystallen ausscheidende salpetersaure Doppelsalz von Lanthan, Didym und Magnesia hiess hoffen, dass auch das reine Lanthan mit der Magnesia ein gut krystallisirendes salpetersaures Doppelsalz geben würde, während das salpetersaure Lanthanoxyd für sich zu schwer krystallisirt und dann wieder zu leicht zerfliesst, als dass es in einem zur Analyse tauglichen Zustande zu erhalten wäre.

Löst man äquivalente Mengen von Lanthanoxyd und Magnesia in verdünnter Salpetersäure, ohne einen Säure-

überschuss anzuwenden, und lässt man die gemischten Lösungen an einem kalten Orte über Schwefelsäure stehen, so setzen sich nach längerer Zeit sehr schön ausgebildete, öfters ziemlich grosse, glänzend weisse Krystalle ab, die leicht löslich in Wasser sind, einen schrumpfend süssen Geschmack besitzen, und erst nach langer Zeit in feuchter Luft zerfliessen. Das Salz kann nicht in wasserfreien Zustand übergeführt werden, ohne sich zu zersetzen. Da die von der Wasserbestimmung im Schiffchen zurückbleibenden kohlen-sauren Salze nicht gut ohne einigen Verlust der leichten Substanz vor der Glasbläserlampe, sondern nur über einer gewöhnlichen Flamme erhitzt werden können, so findet gewöhnlich beim Lösen in Salpetersäure Aufbrausen statt, und es ergiebt sich daher aus dem Gewicht der getrennten Basen ein Verlust im Vergleich zum Gesamtgewicht. Es wurden daher zwei Portionen der Substanz gleich im Platintiegel erhitzt, vor der Glasbläserlampe geglüht, und dann der Rückstand ebenfalls, wie der von der Wasserbestimmung herrührende, in Salpetersäure gelöst, mit oxalsaurem Ammoniak gefällt, das oxalsaure Lanthanoxyd abfiltrirt, getrocknet, geglüht und gewogen; das Filtrat in einer Platinschale eingedampft, in einen Platintiegel gespült, geglüht und gewogen.

1) 0,5327 angewandte Substanz.	
0,1569 HO	29,64 HO.
(0,1572 geglühter Rückstand.)	
0,0417 MgO	7,83 MgO.
0,1131 LaO	21,23 LaO.
	41,30 NO <sub>5</sub> .

Atomgewicht des Lanthan: 591,3.

2) 0,5931 angewandte Substanz.	
0,1734 HO	29,23 HO.
(0,1740 geglühter Rückstanz.)	
0,0467 MgO	7,84 MgO.
0,1262 LaO	21,28 LaO.
	41,65 NO <sub>5</sub> .

Atomgewicht des Lanthans: 588,0.



3) 0,5662 angewandte Substanz.  
 0,1647 HO 29,10 HO.  
 (0,1665 geglühter Rückstand.)  
 0,0442 MgO 7,81 MgO.  
 0,1197 LaO 21,14 LaO.  
 41,95 NO<sub>2</sub>.

Atomgewicht des Lanthans: 579,9.

4) 0,3757 angewandte Substanz.  
 (0,1089 geglühter Rückstand.)  
 0,0297 MgO 7,43 MgO.  
 0,0813 LaO 21,64 LaO.

5) 0,3263 angewandte Substanz.  
 (0,0945 geglühter Rückstand.)  
 0,0256 MgO 7,85 MgO.  
 0,0693 LaO 21,24 LaO.

Nimmt man als Atomgewicht des Lanthans das Mittel der sechs ersten Bestimmungen (580,1) an, so erhält man die Formel:

$$\begin{matrix} \text{MgO} \\ \text{LaO} \end{matrix} \} 2\text{NO}_2 + 8 \text{ aq.}$$

	Berechnet.	Gefunden.				
		1.	2.	3.	4.	5.
HO	28,30	29,64	29,23	29,10	—	—
NO <sub>2</sub>	42,45	41,30	41,65	41,95	—	—
LaO	21,39	21,23	21,28	21,14	21,64	21,24
MgO	7,86	7,83	7,84	7,81	7,43	7,85
NO <sub>2</sub>	59,21	58,70	58,85	59,17		
LaO	29,82	30,17	30,07	29,82		
MgO	10,97	11,13	11,08	11,01		

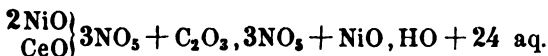
### Krystallographische Notiz.

Von Dr. L. Carius.

Die Verbindungen des Cers und Lanthans sind bis jetzt nur selten in reinem Zustande und in deutlich bestimmbaren Krystallen erhalten worden. Es bot daher einiges Interesse, zwei von Herrn Dr. Holzmann dargestellte, und in der vorhergehenden Abhandlung be-

schriebene Salze, welche in gut ausgebildeten Krystallen erhalten waren, auf ihre Form zu prüfen, zu welchem Zwecke ich die im Nachstehenden angegebenen Messungen ausgeführt habe.

Die Zusammensetzung der einen der beiden Verbindungen wird nach Holzmann repräsentirt durch die Formel:



Bei einiger Grösse besitzen die rhomboëdrischen Krystalle dieser Verbindung stets tafelförmigen Habitus; die beobachteten Formen sind auf Taf. II. Fig. 1, 2 und 3 gezeichnet. Fig. 4 giebt ein Bild der am vollkommensten ausgebildeten Krystalle, welche Form indess nur an Individuen bis zur Grösse einer Linse beobachtet wurde.

Zwillinge und Verwachsungen von drei verschiedenen Individuen kommen besonders bei kleinen Krystallen oft vor, und zwar scheint es, als sei die Zusammensetzungsfläche eine Parallelfäche von  $\infty$  R.

Die Messung der Krystalle wurde dadurch sehr erschwert, dass die Flächen sehr unvollkommen spiegelten; ferner wurde durch die grosse Zerfliesslichkeit des Salzes eine Abrundung der Kanten selbst während der Messung bewirkt, so dass eine genaue Einstellung unmöglich, und erst nach wiederholten Versuchen einigermaassen übereinstimmende Messungen erzielt werden konnten.

Gemessen wurden an einem kleinen Krystalle von der Form Fig. 4 die vier Winkel:  $-\alpha R:R, R:oR, oR:-\alpha R$  und  $-\alpha R:R$ . Die Resultate der Messungen sind in Folgendem gegeben, wobei  $\epsilon$  und  $\epsilon_1$  die Complementary der Winkel  $R:oR$  und  $oR:-\alpha R$ ,  $\delta$  und  $\delta_1$  aber die Complementary der Winkel  $-\alpha R:R$  und  $R:-\alpha R$  bedeuten.

40° 30'	59° 58'	79° 16'	79° 6'
40° 52'	60° 2'	79° 30'	79° 12'
40° 5'	60° 3'	79° 20'	78° 48'
40° 34'	60° 22'	78° 58'	78° 22'
41° 5'	60° 16'	$\delta=79° 16'$	$\delta_1=78° 52'$
40° 30'	59° 49'		

$$\epsilon = 40^\circ 36' \quad \epsilon_1 = 60^\circ 5'$$

Da an den kleinen Krystallen, die allein hinreichend ebene Flächen besitzen, keine ursprünglichen Kanten gemessen werden konnten, so musste die Berechnung mit Hülfe der oben gegebenen Resultate geschehen, wozu sich am besten die Complementary  $\epsilon$  und  $\epsilon_1$  eignen. Da diese Complementary gleich sind dem halben Mittelkantenwinkel der dem betreffenden Rhomboëder correspondirenden Pyramide, so findet man:

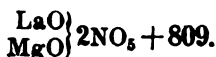
$$ma = \frac{\sqrt{3}}{2} \text{tg. } \epsilon.$$

Man erhält aus  $\epsilon$  für die Hauptaxe:  $ma = 0,7423$ , aus  $\epsilon_1$ :  $ma = 1,5050$ , welche Zahlen sich nahe wie 1:2 verhalten; ferner ergibt sich aus den mitgetheilten Messungen, dass die beiden Complementary  $\delta$  und  $\delta_1$  gleich sind, ihre Mittelzahl beträgt  $79^\circ 4'$ , und die beiden Winkel selber daher  $100^\circ 56'$ ; ebenso gross müsste die Summe der beiden Complementary  $\epsilon$  und  $\epsilon_1$  sein, wenn die Krystalle wirklich die genannte Combination wären.

Die Flächen des stumpfern Rhomböders herrschen fast stets vor, wesshalb ich dasselbe als Grundrhomboëder nehme; dann ist das zweite Rhomboëder:  $-2R$ . Da indessen an den zur Messung benutzten Individuen die Flächen  $-2R$  die ebensten waren, und daher auch für  $-2R:0R$  die am besten übereinstimmenden Werthe erhalten wurden, so habe ich diese bei den folgenden Berechnungen zu Grunde gelegt; dabei bedeutet:  $\alpha$  und  $\alpha'$  die Polkanten- und  $\beta$  und  $\beta'$  die Mittelkanten-Winkel von  $R$  und  $2R$ .

$$\begin{array}{ll} a:1 = 0,7525:1 & \\ \alpha = 110^\circ 46' & \alpha' = 82^\circ 43' \\ \beta = 69^\circ 14' & \beta' = 97^\circ 17' \\ R:0R = 139^\circ 1' & -2R:0R = 119^\circ 55' \end{array}$$

Die Zusammensetzung der zweiten Verbindung ist wiedergegeben durch die Formel:



Die Krystalle dieses Salzes, Taf. II. Fig. 5, 6 und 7, sind Combinationen eines stumpfern Rhomboëders mit dem Pinakoide, an denen sich ausserdem fast stets noch die

kleinen Flächen  $a$  finden, welche einem schärfern Rhomboëder in verwendeter Stellung angehören, aber stets so klein gefunden wurden, dass sie keine Messung gestatteten. Zuweilen findet man kleine Individuen von der Form Fig. 5, welche bei grösseren Krystallen gar nicht beobachtet wurde; diese zeigen sich vielmehr stets wie Fig. 6, und sehr häufig sind Zwillinge wie Fig. 7. In diesen Zwillingen scheint das eine Individuum gegen das andere um  $90^\circ$  gedreht zu sein.

Die Krystalle sind zerfliesslich, jedoch nicht in so hohem Grade, wie die zuerst beschriebenen, ausserdem sind ihre Flächen weniger gewölbt, und spiegeln etwas besser, so dass hier eine genauere Messung erzielt werden konnte. Gemessen wurden an einem Krystall von der Form Fig. 6 die 3 Polkantenwinkel  $\alpha$  des Rhomboëders und an einem andern Krystall der Winkel  $R:\alpha R$ , dessen Complement im Nachstehenden als  $\epsilon$  bezeichnet ist.

70° 18' 0"	70° 20' 30"	70° 24' 30"
70° 36' 0"	70° 35' 30"	70° 15' 30"
70° 24' 30"	70° 22' 0"	70° 8' 0"
70° 41' 30"	70° 26' 0"	70° 16' 0"
70° 28' 0"		
70° 32' 0"		
<hr/>		
70° 30' 0"		

Das Mittel dieser drei Messungen ist  $70^\circ 24'$ , und daher der Winkel  $\alpha = 109^\circ 36'$ .

41° 45"
41° 40"
41° 55"
42° 6"
41° 44"
41° 55"
42° 3'
42° 2'
41° 42"
<hr/>
$\epsilon = 41^\circ 52' 27''$

Berechnet man die Hauptaxe des Rhomboëders aus dem Winkel  $\alpha$ , so folgt:  $a = 0,7724$ , aus  $\epsilon$  dagegen:  $a = 0,7763$  in genügender Uebereinstimmung; berechnet man ferner aus  $\alpha$  den Winkel  $R:\alpha R$ , so erhält man  $138^\circ 16' 15''$ ,  
23\*

während die directe Messung  $138^{\circ} 7' 33''$  ergab. Da die Messung der Winkel  $\alpha$  wohl am meisten Vertrauen verdient, so ist dieselbe den folgenden Werthen zu Grunde gelegt:

$$\begin{aligned} a:1 &= 0,7724:1 \\ \alpha &= 109^{\circ} 36' 0'' \\ \beta &= 70^{\circ} 24' 0'' \\ R:oR &= 138^{\circ} 16' 15'' \end{aligned}$$

Die Untersuchung des Herrn Dr. Holzmann hat, wie die obigen Formeln zeigen, keine Analogie in der Zusammensetzung der beiden Salze ergeben, und sie können daher trotz der geringen Winkeldifferenz ihrer Rhomboëder nicht als isomorph betrachtet werden.

Heidelberg, den 2. November 1858.

### XXXV.

## Ueber Siliciumwasserstoffgas.

Das Material zur Darstellung des brennbaren Kieselwasserstoffs bereitet man nach Wöhler auf folgende Art (*Ann. d. Chem. u. Pharm. CVII., 112*) am vortheilhaftesten:

40 Th. geschmolzenes Chlormagnesium, 35 Th. scharf getrocknetes Kieselfluornatrium und 10 Th. geschmolzenes Chlornatrium, in heisser Reibschale fein gerieben und innig gemischt, werden in einem angewärmten Glasgefäss mit 20 Th. Natrium möglichst gut durcheinandergeschüttelt und dann in einen glühenden hessischen Tiegel eingetragen. Wenn das prasselnde Geräusch der eingetretenen Reaction vorüber ist, lässt man den Tiegel erkalten und zerschlägt ihn. Die mit eisenschwarzen Blättchen und Kügelchen gefüllte grauschwarze Masse ist das gewünschte Material. Statt des Fluorkieselnatriums kann auch ein Gemenge von Kryolith und Wasserglas und statt des Chlormagnesiums geschmolzenes Natrium-Magnesium-Chlorür dienen.

Um Kieselwasserstoff zu entwickeln, wird die größlich zerstoßene Masse in einer zweihalsigen Flasche

mittelst concentrirter Salzsäure zerlegt und zwar so, dass die ganze Flasche sammt ihrem kurzen aber weiten Entbindungsrohr unter das Wasser einer pneumatischen Wanne getaucht ist; während der lange Trichter, durch welchen die Salzsäure aufgegossen wird, allein herausragt. Alles Wasser zu dieser Operation muss ausgekocht sein, sonst verliert das Gas nach kurzer Zeit seine Selbstentzündlichkeit.

Die Zersetzung durch Säure ist von so lebhafter Gasentwicklung begleitet, dass ein starker Schaum in die Glasglocke mit übergerissen wird. Hat sich dieser abgesetzt, so lässt sich das Gas völlig klar in andere Gefässe überfüllen, und die ersten Explosionen, die bei Entzündung in den lufthaltigen Trockenröhren entstehen, sind gefahrlos.

Die frühern Beobachtungen über die Eigenschaften des Kieselwasserstoffs sind durch neue bestätigt: jede Gasblase entzündet sich an der Luft mit Explosion und weisser Flamme, indem die sich bildende Kieselsäure ringförmige Nebel bildet, welche zerrissen in weissen Fäden und Flocken umherfliegen. Verbrennt das Gas in engem Cylinder, so beschlägt sich dessen Wand mit braunem amorphen Silicium: dasselbe geschieht, wenn das Gas durch ein schwach glühendes Glasrohr, oder seine Flamme gegen eine Porcellanschale geleitet wird. Mit Stickoxydul und Stickoxyd verändert es sich nicht, eben so wenig mit Aetzalkalien.

Das Gas enthält noch eine beträchtliche Menge freien Wasserstoffs beigemischt, und darum ist seine stöchiometrische Zusammensetzung noch unbekannt. Aber das hat sich, wie durch frühere, so durch neue Versuche wieder bestätigt, dass das über Quecksilber durch Glühen zersetzte Gas eine Volumvermehrung von 100 auf 111 — 112 erfuhr.

Das Gas fällt die Auflösungen von schwefelsaurem Kupferoxyd, salpetersaurem Silberoxyd und Palladiumchlorür, nicht die von Platinchlorid und Bleizucker, wenn man das über der Salzlösung aufgefangene Gas damit schüttelt. Dabei tritt nach vollendeter Reaction im Kupfer-

salz Volumvermehrung des Gases ein, bei den andern Salzen nicht.

In der Kupferlösung scheidet sich eine kupferfarbene Schicht von Kieselkupfer aus, die an der Luft schnell zu citronengelbem kieselsauren Kupferoxydul sich oxydirt, mit verdünnter Salpetersäure unter Kupferabscheidung sogleich sich zersetzt, in Salzsäure unter Wasserstoffentwicklung und Ausscheidung von Siliciumoxyd und in Kalilauge unter Wasserstoffentbindung und Abscheidung reinen Kupfers sich löst. Da auch Ammoniak mit der Substanz Wasserstoff entwickelt, so muss sie Siliciumoxyd beigemischt enthalten.

Im Silbersalz wird neben metallischem Silber höchst wahrscheinlich Kieselsilber als schwarze Masse gefällt und im Palladiumsalz scheidet sich schwargraues kiesel-freies Palladium aus.

Wenn die oben erwähnte Masse zur Bereitung des Materials einer Temperatur des schmelzenden Roheisens ausgesetzt wird, so erhält man dunkeleisenschwarze, spröde und krystallinische Metallkörner, welche zufolge ihrer Reactionen aus Silicium und zwei Verbindungen desselben mit Magnesium bestehen, von denen die eine mit Salzsäure, Kieselwasserstoff, die andere Siliciumoxyd und Wasserstoffgas bildet.

Bei einer Schmelzung wurden eine Anzahl kleiner schwarzer Metallkugeln gebildet, die selbstentzündliches Gas entwickelten und nur Siliciumoxyd hinterliessen. Die Analyse ergab, dass wenn man den Gewichtsverlust als Silicium betrachtet, die Legirung aus

52,9 Magnesium  
47,1 Silicium

bestand, entsprechend der Formel  $Mg_2Si$ .

---

## XXXVI.

### Ueber Natriumselenantimoniat.

Um den Isomorphismus des Selens mit dem Schwefel auch in Verbindung mit Antimon und Natrium nachzu-

weisen, hat G. Hofacker (*Ann. d. Chem. u. Pharm. CVII., 6.*) die dem Schlippe'schen Salz correspondirende Selenverbindung dargestellt.

Es wurde zuerst durch directes Zusammenschmelzen die Verbindung  $SbSe_3$  als bleigraue Masse mit faserigem krystallinischen Bruch wie Grauspiessglanzerz erhalten. 1 Aeq. derselben wurde mit 3 Aeq.  $Na\bar{C}$ , 3 Aeq. Se und der entsprechenden Menge Kohlenpulver in einem hessischen Tiegel zusammengesmolzen und die ausgegossene und gepulverte Masse in ausgekochtem Wasser mit noch 2 Aeq. Se bis zur Lösung des letztern gekocht. Das Salz ist so leicht zersetzbar durch die Luft, dass diese sorgfältigst abgehalten werden muss und so schwer aus Wasser krystallisirbar, dass man am zweckmässigsten die wässrige Lösung mit Alkohol überschüttet oder vermischt. Im erstern Falle bilden sich nach kurzer Zeit Krystalle aus, im letztern schlägt sich ein krystallinisches orange-gelbes Pulver nieder.

Die orangegelbe Farbe der durchsichtigen Tetraëder, ging an der Luft schnell ins Hyazinthrothe über und bald zeigte sich ein graues Pulver auf der Oberfläche, eben so verhielt sich das gelbe krystallinische Pulver.

Die Krystalle schmolzen beim Erhitzen, wurden dann braun und grau und zerfielen endlich, indem Selen sich verflüchtigte. Letzteres geschah auch beim Erhitzen in einem von Wasser und Kohlensäure freiem Luftstrom ehe alles Wasser entfernt war. In 2 Th. Wasser von  $12^{\circ}$  lösen sich die Krystalle und selbst in einem verschlossenen Gefäss scheidet die Lösung ein graues blättriges Pulver aus, während die klare Flüssigkeit selenigsaures Natron enthält. Bei Zusatz von Säuren lässt die Lösung ein braunes Pulver fallen, Selenwasserstoff entwickelt sich und rothes Selen scheidet sich aus.

Zur Analyse der Verbindung wurde nach mehreren fehlgeschlagenen Versuchen folgender Weg gewählt: das in luftfreiem Wasser gelöste Salz behandelte man mit gewaschenem Chlorgas und die Lösung sammt der ausgeschiedenen Antimonsäure mit Wein- und Salzsäure in



der Wärme. Dadurch wurde die Selensäure zu seleniger Säure reducirt und diese zerlegte man durch schwefligsaures Ammoniak in der Wärme. Das schwarze Selen wurde mit Wein- und Salzsäure ausgewaschen und bei 100° getrocknet. Antimon und Natron wurden wie gewöhnlich ermittelt, das Krystallwasser aus dem Verlust.

Das Resultat der Analyse war in 100 Th.:

Na	10,5	10,3	} Berechnet nach 3NaSe + SbSe <sub>3</sub> + 18H.
Se	46,0	47,6	
Sb	17,7	17,8	
H	—	24,3	

Das *Antimonselenid* SbSe<sub>3</sub>, welches der Verf. aus dieser Verbindung mittelst Salzsäure im Kochen ausfällte, musste etwas ausgeschiedenes Selen enthalten und so bestätigte es auch die Analyse. Die ausgefällte Masse war ein braunes Pulver, welches beim Erhitzen Selen verlor, krystallinisch und grau wurde und in Kalilauge sich löste, aber schwer durch Wasserstoff reducirbar war.

Die Silberverbindung, erhalten durch Zersetzung des Natriumselenantimoniats mit salpetersaurem Silberoxyd, bildete ein schwarzes Pulver, welches 50,4—50,05 p. C. Silber enthielt. Die Rechnung für 3AgSe + SbSe<sub>3</sub> verlangt nur 42,7 p. C. Silber.

Die Reactionen, welche die Lösung des Selenantimoniats mit andern Salzen gab, sind folgende:

einen schwarzen Niederschlag mit essigsauerm Bleioxyd,			„ schwefels. Kupferoxyd,
„ „ „	„	„	„ schwefels. Eisenoxydul,
„ „ „	„	„	„ „ Nickeloxydul,
„ „ „	„	„	„ „ Kobaltoxydul,
einen braunen „	„	„	„ „ Manganoxydul,
„ braunschwarzen „	„	„	„ essigsauerm Quecksilberoxydul,
„ „ „	„	„	„ Quecksilberchlorid,
„ rothbraunen „	„	„	„ Chlorkadmium,
„ röthlichen „	„	„	„ schwefelsaurem Zinkoxyd.

Schliesslich stellte der Verf. noch eine Verbindung mit Schwefelnatrium und Antimonsulfid dar, in welchem ein Th. Selen einen Th. Schwefel ersetzte. Auf gewöhnliche

Art aus  $\text{NaS}$  und  $\text{Sb}$  bereitetes  $3\text{NaS} + \text{SbS}_2$  wurde mit 2 Aeq. Selen gekocht; aus der Lösung krystallisirte ein Salz ganz in der Gestalt des Schlippe'schen, welches an der Luft sich bräunte und bei  $100^\circ$  vollständig blos sein Wasser verlor, wenn es in kohlendensäurefreier Luft erhitzt wurde. Die Lösung desselben gab mit Salzsäure einen röthlichbraunen Niederschlag, der alles Selen enthielt, welches angewendet wurde.

Die Analyse gab in 100 Th.:

Wasser	30,9	
Natrium	13,2	verbunden mit 9,1 Schwefel zu 22,3 NaS.
Antimonsulfoselenid	46,1	
	99,3	

Die Bestimmung des im Antimonsulfoselenid enthaltenen Selens und Schwefels führte der Verf. auf directe Art aus, indem er die gewogene Substanz in Wasserstoff reducirte und den Gewichtsverlust ermittelte. Er berechnet aus seinen Zahlen die Formel  $\text{SbS}_2\text{Se}_2$ , und daraus würde sich also noch deutlicher die Isomorphie des Selens mit Schwefel ergeben.

## XXXVII.

### Zirkonerde- und Titansäure-Verbindungen.

Ausser den bisher bekannten Zirkonerdesulfaten hat C. M. Warren (Pogg. Ann. CII, 449) noch einige andere dargestellt.

Wenn das nach Berzelius (s. Lehrbuch) bereitete sechsfach-basische schwefelsaure Zirkonerdesalz mit viel kaltem Wasser behandelt wird, so löst es sich fast völlig auf, aber aus der sehr verdünnten Lösung scheidet sich bald ein krystallinischer Niederschlag aus, der bei  $100^\circ$  getrocknet aus

		Berechnet.
Zirkonerde	59,19	59,51
Schwefelsäure	21,65	21,76
Kali	2,62	2,56
Wasser	16,54	16,17

besteht. Daraus lässt sich entweder die Formel  $3(\bar{Z}r_4\bar{S}_2) + \bar{K}\bar{S} + 33\bar{H}$ , oder wenn das schwefelsaure Kali als Beimengung betrachtet wird  $\bar{Z}r_4\bar{S}_2 + 11\bar{H}^*)$  berechnen. Die erstere verlangt oben beigegefügte Zahlen.

Wird Zirkonerde mit dem fünffachen Gewicht sauren schwefelsauren Kalis geschmolzen und mit überschüssiger Schwefelsäure erhitzt, bis bei niedriger Temperatur der Ueberschuss an letzterer grösstentheils verdampft ist, so löst viel kaltes Wasser von dem Rückstand ungefähr  $\frac{1}{2}$  auf und aus der Lösung scheidet sich ein krystallinisches Pulver aus, während das Ungelöste in zusammenhängenden Bruchstücken zurückbleibt. Beide Salze hat der Verf. analysirt.

Das krystallinische Pulver lässt sich ohne Zersetzung nicht mit Wasser auswaschen und besteht zwischen Papier gepresst und bei  $100^\circ$  getrocknet aus  $\bar{Z}r_4\bar{S}_2 + 2\bar{K}\bar{S} + 9\bar{H}$ , in 100 Th.:

	a.	b.	Berechnet.
$\bar{Z}r$	45,53	43,50	44,47
$\bar{S}$	33,86	35,65	34,16
$\bar{K}$	10,43	11,83	11,49
$\bar{H}$	10,18	9,02	9,88

Das Salz b wurde später durch Fällung verdünnter Lösung von neutraler schwefelsaurer Zirkonerde mit saurem schwefelsauren Kali gewonnen.

Der unlösliche Theil der geschmolzenen Masse, aus welcher das eben genannte Salz durch 36 stündiges Auslaugen entfernt war, besteht in 100 Th. aus:

	Berechnet.	Gefunden.
$\bar{Z}r$	26,31	26,62
$\bar{S}$	42,76	40,90
$\bar{K}$	21,61	20,65
$\bar{H}$	9,32	11,83

\*) Der Herr Verf. hat eine eigenthümliche Art, die Formeln zu schreiben, die unrichtig ist und leicht Verwirrung herbeiführt; er schreibt nämlich die Zirkonerde  $\bar{Z}r^2$ , statt, wie gewöhnlich,  $\bar{Z}r$ . demnach  $4\bar{Z}r^2\bar{S}$  statt  $\bar{Z}r_4\bar{S}_2$ .

und führt entweder auf die Formel  $\bar{Z}r\bar{S}_2 + 3\bar{K}\bar{S}_2 + 9\bar{H}$  oder  $2.\bar{Z}r\bar{S}_2 + 3\bar{K}\bar{S}_2 + 9\bar{H}$ . Die Vergleichung der gefundenen mit den berechneten Zahlen zeigt, dass das Salz etwas saures schwefelsaures Kali beigemischt enthielt.

Wenn das Schmelzproduct von Titansäure mit zweifachschwefelsaurem Kali mit concentrirter Schwefelsäure übergossen und der Ueberschuss an letzterer bei möglichst niedriger Temperatur abgeraucht wird, so bildet sich eine krystallnische Masse, aus welcher Wasser das überschüssige saure schwefelsaure Kali auszieht. Zurück bleibt eine Menge kleiner auch in Salzsäure schwer löslicher Krystalle, die durch langes Auswaschen mit Wasser endlich zersetzt werden. Sie bestehen bei 100° getrocknet aus  $\bar{Ti}\bar{S}_2 + \bar{K}\bar{S}$

	Gefunden.	Berechnet.
$\bar{Ti}$	20,46	19,77
$\bar{K}$	20,99	22,63
$\bar{S}$	57,79	57,60

und sind schwierig rein zu erhalten, da der Ueberschuss von Schwefelsäure und Kalisulfat nicht gut ohne Zersetzung gewaschen werden kann. Die obigen gefundenen Zahlen sind das Mittel aus drei Analysen dreier verschiedenen Salze.

### XXXVIII.

## Ueber die Sulfobenzaminsäure.

Von

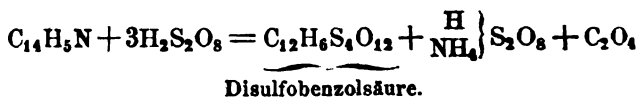
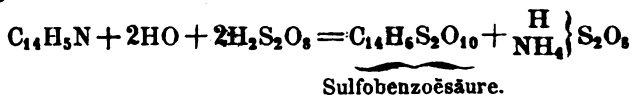
A. Engelhardt.

(Aus d. *Bullet. de St. Pétersbourg* No. 384.)

G. B. Buckton und A. W. Hofmann\*) haben unlängst die Einwirkung der Schwefelsäure auf die Nitrile

\*) *Dies. Journ.* LXVIII, 43.

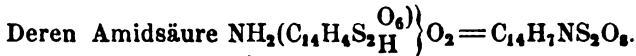
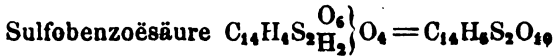
untersucht und gefunden, dass die Nitrile, bei Einwirkung von rauchender Schwefelsäure, in Ammoniak und eine Säure-Gruppe zerfallen, welche entweder sich geradezu mit der Schwefelsäure copulirt, oder dabei Kohlensäure entwickelt. Im ersten Falle bilden sich dieselben gepaarten Säuren, welche bei Einwirkung von Schwefelsäure auf die, den Nitrilen entsprechenden organischen Säuren erhalten werden; im zweiten Falle, welcher die zweite Phase der Reaction ausmacht, entwickelt sich Kohlensäure und die darauf zurückbleibende organische Gruppe, copulirt sich mit der Schwefelsäure, indem eine neue Säure gebildet wird. So giebt Benzonitril beim Erhitzen mit starker Schwefelsäure, eine nicht krystallinische, halbdurchsichtige Masse von glasigem Bruch, welche bei Behandlung mit kohlen-saurem Baryt, Ammoniak entwickelt und die Barytsalze von Sulfo-Benzoësäure und Disulfo-Benzolsäure erzeugt. Diese Reaction kann durch folgende Gleichungen ausgedrückt werden:



Bei dieser Reaction nehmen ohne Zweifel die Elemente des Wassers Theil, auf deren Rechnung das Zerfallen des Nitrils in Ammoniak und in die Säure-Gruppe vor sich geht. Darum eben glaube ich, die Reaction müsse ganz anders erfolgen, wenn man auf Nitril mit *wasserfreier Schwefelsäure* einwirkt, und dass beim Behandeln z. B. des Benzonitrils mit wasserfreier Schwefelsäure, Amidverbindungen von Sulfobenzoësäure erhalten werden müssten. Und wirklich: als ich auf Benzonitril\*), Dämpfe von wasserfreier Schwefelsäure einwirken liess, erhielt ich, unter anderem, eine Säure, deren Zusammensetzung  $C_{14}H_7NS_2O_8$

\*) Das Benzonitril, welches ich anwendete, war nach Fehling's Methode dargestellt und zwar durch Destillation von benzoësaurem Ammoniak. Es kochte bei 190°.

ist. Ich nenne diese Säure *Sufobenzaminsäure*, weil sie dieselbe Zusammensetzung hat, welche die Amid-Säure der zweibasischen Sulfobenzoësäure haben muss.



Ausser dieser Säure, werden bei Einwirkung der wasserfreien Schwefelsäure auf Benzotrill, noch andere Producte erhalten, welche ich später beschreiben werde.

---

Wenn wasserfreie Schwefelsäure, aus nordhäuser Schwefelsäure, in eine Vorlage überdestillirt wird, in welcher Benzotrill befindlich ist, so werden, bei der anfänglichen Einwirkung der Dämpfe von Schwefelsäure, die Wände der Vorlage von einem krystallinischen Körper bedeckt und nachher, bei stärkerer Destillation, verbindet sich jeder in die Vorlage fallende Tropfen von Schwefelsäure unter Zischen und heftiger Wärmeentwicklung mit dem Benzotrill, unter Bildung eines *krystallinischen Körpers*. Es ist bei dieser Operation erforderlich, dass man die Vorlage *stark abkühle* und die Destillation der Schwefelsäure nach Möglichkeit langsam leite\*), weil im entgegengesetzten Falle, statt eines krystallinischen Körpers, eine amorphe, glasartige Masse in der Vorlage erhalten wird, welche bei fernerer Bearbeitung ganz andere Producte erzeugt. Es wurde so lange Schwefelsäure in die Vorlage überdestillirt, bis alles Benzotrill sich in eine krystallinische Masse verwandelt hatte.

Die in der Vorlage erhaltene krystallinische Masse wurde einige Zeit an der Luft sich selbst überlassen und dann mit kaltem Wasser behandelt, um die Schwefelsäure zu entfernen, die vielleicht im Ueberschuss zum Benzotrill zugesetzt war. Der darauf zurückgebliebene krystal-

---

\*) Immer habe ich *viel* nordhäuser Schwefelsäure genommen und destillirte dabei, unter gelinder Erwärmung, sehr wenig Schwefelsäure ab, um auf das Benzotrill, nach Möglichkeit, immer mit ganz *wasserfreier* Säure einzuwirken.

linische Körper wurde in kochendem Weingeist gelöst. Beim Erkalten der weingeistigen Lösung scheiden sich bisweilen nadelförmige Krystalle ab (eben solche nadelförmige Krystalle scheiden sich auch aus der wässrigen Lösung ab, womit anfänglich das bei Einwirkung von wasserfreier Schwefelsäure auf Benzonitril erhaltene rohe Product behandelt wurde), nach deren Entfernung aus der weingeistigen Lösung, nachdem diese mit etwas Aether verdünnt worden, beim ruhigen Stehen durchsichtige rhomboëdrische Krystalle der neuen *Sulfobenzaminsäure* abgeschieden werden. Die Mutterlauge, aus welcher diese rhomboëdrischen Krystalle sich absetzten, scheidet, beim Verdünnen mit Wasser, ölarartige Tropfen ab, welche dem Geruche nach mit Benzoëäther gänzlich übereinkommen; in der Lösung aber verbleibt noch ein krystallinisches Product.

Bei einer zweiten Operation wurde das krystallinische Product, welches bei der Einwirkung von wasserfreier Schwefelsäure auf Benzonitril direct erhalten war, zuerst mit kaltem Aether behandelt, um das Benzonitril zu entfernen, welches möglicherweise unzersetzt geblieben sein konnte, alsdann wurde die dabei zurückgebliebene krystallinische Masse in kochendem 70 prctg. Weingeist gelöst. Die noch warme weingeistige Lösung wurde alsdann mit etwas Wasser vermischt, wobei, ebenso wie im ersten Falle, nadelförmige Krystalle abgeschieden wurden. Aus der Mutterlauge dieser Krystalle aber, nachdem dieselbe mit einem Ueberschuss von Wasser verdünnt war, setzten sich ölarartige Tropfen von Benzoë-Aether ab, nach dessen Entfernung aus der Lösung, bei freiwilligem Verdampfen an der Luft, eine krystallinische Masse erhalten wurde, welche von einer dickflüssigen, syrupartigen Lösung durchdrungen war. Diese krystallinische Masse wurde zuerst mit Wasser gewaschen, um die Mutterlauge zu entfernen, nachher in Weingeist gelöst und mit Aether vermischt, wobei nach einiger Zeit rhomboëdrische Krystalle der Säure sich absetzten. Die Mutterlauge sowohl, als auch das Wasser, womit die krystallinische Masse gewaschen worden war, gab bei freiwilligem Verdampfen Krystalle

von *schwefelsaurem Ammoniak* und die syrupartige Flüssigkeit, aus welcher beim Kochen mit kohlen-saurem Baryt Ammoniak entwich, gab schwefelsauren Baryt und eine geringe Menge eines in Wasser sehr leicht löslichen Barytsalzes.

Wie immerhin auch die Bearbeitung des Productes, welches bei Einwirkung von wasserfreier Schwefelsäure auf Benzonitril erhalten war, geleitet sein mochte, so ist jedenfalls die Säure, welche ich jetzt beschreibe, wenn sie überhaupt erhalten wird, ausserordentlich leicht von anderen, gleichzeitig mit ihr erhaltenen Producten, zu unterscheiden, und zwar abgesehen von ihrer sauren Reaction, durch die Form der Krystalle sowohl der Säure selbst, als auch ihres Barytsalzes.

Die Säure löst sich ziemlich leicht in heissem und wenig in kaltem Wasser, beim Erkalten der wässrigen Lösung krystallisirt sie leicht in Form durchsichtiger rhomboëdrischer Krystalle, bisweilen jedoch in Form von Nadeln, welche aus einem Aggregat von kleinen Rhomboëdern bestehen. Sie löst sich leicht in kochendem, schwieriger in kaltem Weingeist. Bei Zusatz von Aether zur warmen weingeistigen Lösung der Säure, scheidet sie sich nach einiger Zeit in Form durchsichtiger Rhomboëder ab. Bisweilen scheidet sich die Säure, auf Zusatz von Aether, sogleich in Nadeln ab, welche sich jedoch beim Schütteln der Flüssigkeit nach einiger Zeit von selbst in Rhomboëder verwandeln. Die Säure färbt blaues Lakmuspapier intensiv roth, und löst kohlen-sauren Baryt und Marmor unter Entwicklung von Kohlensäure; Zink jedoch wird nicht von ihr gelöst. Beim Erhitzen bis auf  $120^{\circ}$  C. verlieren die Krystalle der Säure nichts an Gewicht; bei starkem Glühen werden sie zersetzt, indem Benzonitril entweicht und eine kohlige Masse zurückbleibt.

Eine heisse wässrige Lösung der Säure wurde mit kohlen-saurem Baryt gesättigt, die filtrirte Lösung zur Trockne verdampft und der erhaltene Rückstand mit kochendem Weingeist behandelt. Das bei dieser Behandlung zurückbleibende unlösliche Barytsalz, wurde aus einer heissen wässrigen Lösung durch Abkühlen derselben um-



krystallisirt, wobei es sich in Form prachtvoller prismatischer Krystalle abschied. Dieses Barytsalz krystallisirt äusserst leicht aus einer heissen wässrigen Lösung und aus einer sehr geringen Menge des Salzes können leicht Krystalle von der Grösse eines  $\frac{1}{2}$  bis 1 Centimeters erhalten werden. Die Krystalle sind bisweilen undurchsichtig und sind, nach der Richtung der Prismflächen, mit Streifen bedeckt. Das Salz löst sich leicht in heissem und schwer in kaltem Wasser; es enthält Krystallwasser, welches leicht bei  $80^{\circ}$  C. entweicht. Beim Glühen in einem bedeckten Tiegel wird das Salz zersetzt, wobei, dem Geruche nach zu urtheilen, Benzotrinitril entweicht und schwefelsaurer Baryt zurückbleibt. Die Zusammensetzung des wasserfreien Salzes ist:  $C_{14}H_6BaNS_2O_8$ , und die des wasserhaltigen Salzes  $C_{14}H_6BaNS_2O_8 + 4HO$ , wie solches aus nachstehenden Analysen zu ersehen ist.

I. 0,4161 Grm. des bei  $170^{\circ}$  getrockneten Salzes gaben 0,1793 Grm. schwefelsauren Baryt, was 25,33 p. C. Ba entspricht.

II. 0,4034 Grm. des bei  $130^{\circ}$  getrockneten Salzes gaben 0,1745 Grm. schwefelsauren Baryt, was 25,43 p. C. Ba entspricht.

III. 0,1859 Grm. des bei  $120^{\circ}$  getrockneten Salzes gaben 0,0803 Grm. schwefelsauren Baryt, was 25,39 p. C. Ba entspricht.

IV. 0,2992 Grm. des bei  $120^{\circ}$  getrockneten Salzes gaben, nach Behandlung mit Königswasser und chlorsaurerem Kali und nach Präcipitation mit Chlorbaryum, 0,2735 Grm. schwefelsauren Baryt, was 12,55 p. C. Schwefel entspricht.

V. 0,5922 Grm. des bei  $140^{\circ}$  getrockneten Salzes gaben, nach dem Schmelzen mit Salpeter und Chlorkalium und nach Präcipitation mit Chlorbaryum, 0,5233 schwefelsauren Baryt, was 12,13 p. C. Schwefel entspricht.

VI. 0,2816 Grm. des bei  $130^{\circ}$  getrockneten Salzes gaben 0,324 Grm. Kohlensäure, welche 31,37 p. C. C. und 0,07 Grm. Wasser, welches 2,76 p. C. Wasserstoff entspricht.

VII. 0,7242 Grm. des Salzes verloren beim Trocknen bei 130° 0,0844 Grm. Wasser, was 11,65 p. C. Wasser entspricht.

VIII. 0,8831 Grm. des Salzes verloren beim Trocknen 140° 0,108 Grm. Wasser, was 11,66 p. C. Wasser entspricht.

IX. 0,4725 Grm. des Salzes verloren beim Trocknen bei 170° 0,0564 Grm. Wasser, was 11,93 p. C. Wasser entspricht.

X. 0,4574 Grm. des Salzes verloren beim Trocknen bei 130° 0,054 Grm. Wasser, was 11,60 p. C. Wasser entspricht.

Für das wasserfreie Salz haben wir folglich:

		Berechnet.		Gefunden.					
				I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C <sub>14</sub>	= 84	31,29	—	—	—	—	—	—	31,31
H <sub>8</sub>	= 6	2,23	—	—	—	—	—	—	2,76
Ba	= 68,5	25,51	25,33	25,43	25,39	—	—	—	—
N	= 14	5,21	—	—	—	—	—	—	—
S <sub>2</sub>	= 32	11,92	—	—	—	—	12,55	12,13	—
O <sub>8</sub>	= 64	23,84	—	—	—	—	—	—	—
C <sub>14</sub> H <sub>8</sub> BaNS <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	= 268,5	100,00							

Für das wasserhaltige Salz haben wir:

		Berechnet.		Gefunden.			
				VII.	VIII.	IX.	X
C <sub>14</sub> H <sub>8</sub> BaNS <sub>2</sub> O <sub>8</sub> + 4HO	11,82	11,82	11,65	11,66	11,93	11,60.	

Um das Kalksalz darzustellen, wurde die Säure in heissem Wasser gelöst und mit Marmor gesättigt. Die filtrirte Lösung wurde zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Weingeist behandelt und das zurückgebliebene, in Weingeist unlösliche Kalksalz in Wasser gelöst. Beim Verdampfen der Lösung, wird das Salz in Form krystallinischer Krusten erhalten. Beim Glühen zersetzt sich das Salz, indem Benzotrinitril entweicht und schwefelsaurer Kalk zurückbleibt, welcher mit einer unbedeutenden Menge Kohle gemischt ist.

0,6902 Grm. des bei 123° C. getrockneten Kalksalzes, gaben 0,2118 Grm. schwefelsauren Kalk, was 9,02 p. C. Ca entspricht. Die Formel C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>CaNS<sub>2</sub>O<sub>8</sub> erfordert 9,00 p. C. Ca.

Aus dem Vorhergehenden ist zu ersehen, dass bei der Einwirkung von wasserfreier Schwefelsäure auf Benzonitril eine Copulation der Schwefelsäure mit Benzonitril vor sich geht, und zwar ohne Entwicklung von Ammoniak; zugleich aber erfolgt auch eine Zersetzung in Ammoniak und die Benzoë-Gruppe. Ausserdem wurden noch andere Producte erhalten, wie überhaupt die Reaction äussert zusammengesetzt ist, weil die Reagentien, welche zur Trennung der sich bildenden Körper angewendet wurden, selbst auf das ursprüngliche Product einwirken, wie es die obenerwähnte Bildung von Benzoë-Aether beweist. Ich hoffe in Zukunft eine vollständige Untersuchung sowohl der Sulfobenzaminsäure und der anderen Producte vorzulegen, welche sich bei Einwirkung von wasserfreier Schwefelsäure auf Benzonitril bilden, als auch eine Untersuchung über die Einwirkung von wasserfreier Schwefelsäure auf Chlor-Benzoyl, Benzamid, das Benzoë-Anhydrid und andere Producte der Benzoëreihe, womit ich gegenwärtig beschäftigt bin.

---

### XXXIX.

## Ueber zweifach-benzoësaures Cumol.

Von

J. Tüttscheff.

(Aus d. *Bullet. de St. Pétersbourg. No. 392.*)

In Folge seiner Untersuchungen wies Herr Engelhardt\*) nach, dass das Chlorbenzol bei seiner Einwirkung auf das benzoësaure und essigsäure Silberoxyd copulirte Verbindungen:  $C_{12}H_{16}O_8$  und  $C_{22}H_{12}O_8$  hervorbringe, wobei Chlorsilber sich ausscheidet. Unabhängig hiervon kam auch Wicke\*\*) zu denselben Resultaten.

---

\*) Dies. Journ. LXXII, 236.

\*\*) Dies. Journ. LXXI, 426.

Mich auf die Homologie des Chlorbenzols und Chlorcumols gründend und durch die vorerwähnte Arbeit veranlasst, suchte ich ähnliche Verbindungen zu erzielen, indem ich Chlorcumol auf benzoësaures Silberoxyd einwirken liess. Meine Arbeiten hierüber, die ich in dem öffentlichen Laboratorium der Herren Sokoloff und Engelhardt ausführte, bestätigten auch endlich meine Voraussetzung.

Das Chlorcumol wurde von mir, auf die von Cahours\*) angegebene Weise, aus reinem Cuminaldehyd bereitet; dieses erhielt ich aus seiner Verbindung mit saurem schwefligsauren Natron. Bei Einwirkung des Fünffach-Chlorphosphors auf Cuminaldehyd machte ich die Bemerkung, dass sich hierbei beständig ein kohlenstoffhaltiges Product ausschied. Auch die Destillation des erhaltenen Chlorcumols ging nicht ganz ohne Zersetzung vor sich, was sich deutlich durch die Ausscheidung von Salzsäure und den in der Retorte bleibenden kohligen Rückstand kund gab.

Das von mir dargestellte Chlorcumol siedete bei einer Temperatur von 255° C.

7 Grm. desselben mischte ich in einer Porcellanschale allmählich zu 16 Grm. benzoësaurem Silberoxyd, wobei die Reaction ohne Wärmeunterstützung vor sich ging. Die gebildete Masse wurde mit Aether behandelt, wobei das gebildete Chlorsilber ausgeschieden ward und die neue Verbindung sich auflöste. Die Aetherlösung wurde an einem kalten Orte der allmählichen Verdunstung überlassen, wobei sie nach und nach in ein ölarziges Product von braungelber Farbe und darauf in einigen Tagen in eine harte krystallinische Masse überging. Die durch Pressen zwischen Fliesspapier von anhängendem Oele befreiten Krystalle wurden mit schwachem Ammoniak behandelt und sodann in einer Mischung von Weingeist und Aether aufgelöst. Die aus dieser Lösung erhaltenen Krystalle wurden nochmals in kochendem absoluten Alkohol gelöst und die aus dieser Lösung erhaltenen reinen Krys-

\*) *Ann. de Chim. et de Phys. (3 série) XXIII, 345.*

talle von mir analysirt. Bei drei Analysen stellten sich folgende Zahlen heraus:

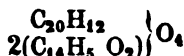
I. 0,3155 Grm. davon gaben 0,891 Grm. Kohlensäure und 0,175 Grm. Wasser.

II. 0,357 Grm. gaben 1,006 Grm. Kohlensäure und 0,185 Grm. Wasser.

III. 0,297 Grm. gaben 0,838 Grm. Kohlensäure und 0,161 Grm. Wasser, welches entspricht:

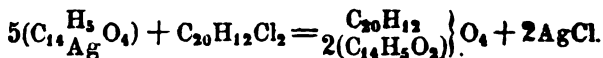
	Berechnet.		Gefunden.		
			I.	II.	III.
C <sub>20</sub>	288	77,01	77,02	76,86	76,95
H <sub>12</sub>	22	5,88	6,02	5,75	6,02
O <sub>8</sub>	64	17,11	16,96	17,39	17,03
C <sub>40</sub> H <sub>22</sub> O <sub>8</sub>	374	100			

Hiernach kann man also die Zusammensetzung des zweifach-benzoësauren Cumols durch folgende empirische Formel ausdrücken C<sub>40</sub>H<sub>22</sub>O<sub>8</sub>, welche, wenn man sie zu dem Wassertypus stellt, der rationellen Formel



entspricht.

Die Reaction selbst lässt sich auf folgende Weise veranschaulichen:



Das zweifach-benzoësaure Cumol krystallisirt in farblosen, glänzenden, nadelförmigen Krystallen, schmilzt bei 88° C. und lässt sich nicht ohne Zersetzung verflüchtigen. Nach dem Schmelzen erstarrt es bei einer niederen Temperatur zu einer krystallinischen Masse. Es ist löslich in Weingeist und zwar leichter in stärkerem als in schwacher so wie auch mehr in heissem als kaltem. Aus einer concentrirten spirituösen Lösung scheidet es sich durch Zusatz von Wasser aus. Aether, Aceton und Chloroform lösen es leicht auf. Gewöhnliche Salpetersäure zeigt keine Einwirkung, selbst beim Kochen damit. Schwefelsäure giebt mit demselben bei gewöhnlicher Temperatur eine dunkelrothe Lösung, welche beim Sieden in eine schwarze

übergeht. Ammoniak bringt darauf keine Wirkung hervor, so wie auch concentrirte Barytlösung.

Bei der Destillation mit Aetzkali scheidet sich Cuminaldehyd aus, während benzoësaures Kali entsteht. Hier- von überzeuete ich mich, indem ich das Aldehyd in eine Verbindung von saurem schwefligsauren Natron überführte. Die Analyse des aus dem benzoësauren Kali dargestellten Barytsalzes ergab folgende Zahlen:

0,480 Grm. des bei 110° C. getrockneten Salzes gaben: 0,294 Grm. schwefelsauren Baryt, welcher 40,20 p. C. Aetz- baryt entspricht. Der benzoësaure Baryt enthält nach der Berechnung 40,37 p. C. Aetzbaryt.

Auf frisch niedergeschlagenes Silberoxyd wirkt das Chlorcumol ähnlich dem Chlorbenzol, indem sich das ent- sprechende Aldehyd ausscheidet.

Bei der Einwirkung des Chlorcumols auf Natrium- alkoholat und essigsäures Silberoxyd entstehen copulirte Verbindungen, welche denen des zweifach-benzoësauren Cumols entsprechen.

---

## XL.

### Ueber die Einwirkung des Ammoniaks auf Chlorbenzol.

Von

**A. Engelhardt.**

(Aus d. *Bullet de Pétersbourg. No. 392.*)

Schon früher\*) zeigte ich, dass das Chlorbenzol eine Chlorverbindung des zweiatomigen Radicals  $C_{14}H_6$  ist, in- dem bei Einwirkung desselben auf Silbersalze Aether des zweiatomigen Alkohols,  $C_{14}H_8O_4$ , entstehen. So kann z. B. die Zusammensetzung des neutralen Aethers, welcher durch Einwirkung von Chlorbenzol auf benzoësaures Silber-

---

\*) Dies. Journ. LXXII, 230.

oxyd unter Ausscheidung von Chlorsilber gebildet wird, durch die Formel  $\left. \begin{matrix} (C_{14}H_5O_2)_2 \\ C_{14}H_6 \end{matrix} \right\} O_4$  ausgedrückt werden.

Es war nunmehr interessant, auch das Verhalten des Chlorbenzols zu Ammoniak kennen zu lernen, namentlich ob dabei Amidverbindungen des zweiatomigen Alkohols,  $C_{14}H_5O_4$ , erhalten würden. Die ersten Versuche, die ich in dieser Absicht mit wässrigem Ammoniak und Chlorbenzol\*) anstellte, blieben erfolglos. Auch Buff\*\*), der sich zu diesem Zwecke des mit Ammoniak gesättigten Weingeistes bediente, erhielt kein günstiges Resultat; und ebenso Wicke\*\*\*), welcher die Einwirkung des trocknen Ammoniakgases auf Chlorbenzol untersuchte. Auch durch Erhitzen einer Mischung von wässrigem Ammoniak mit Chlorbenzol bis auf  $100^\circ$ , in einer zugeschmolzenen Röhre, bekam derselbe nur Bittermandelöl und Chlorammonium.

Weitere Versuche indess, die ich über diesen Gegenstand anstellte, zeigen mir, dass man dennoch durch Einwirkung von wässrigem Ammoniak auf Chlorbenzol zum gewünschten Ziele gelange, wenn man nur derselben eine längere Dauer gestatte. Die krystallinische Verbindung, welche ich hierdurch erzielte, ist identisch mit dem schon früher aus Bittermandelöl und Ammoniak erhaltenen Hydrobenzamid.

Chlorbenzol wurde mit etwa dem zwanzigfachen Volumen Ammoniakflüssigkeit übergossen und in einer gut verschlossenen Flasche, bei gewöhnlicher Temperatur, stehen gelassen. Am 23. April 1857 ward diese Arbeit von mir eingeleitet und im August desselben Jahres waren bereits einige Krystalle gebildet, wobei das Chlorbenzol eine rothbraune Farbe angenommen hatte. Die Krystallbildung währte fort und bis zum 11. Februar 1858 hatte sich am Boden der Flasche eine Krystallmasse, die durch rothbraunes Oel verunreinigt war, ausgeschieden, wobei indess noch nicht alles Chlorbenzol durch Ammoniak zersetzt war.

\*) *Loc. cit.*

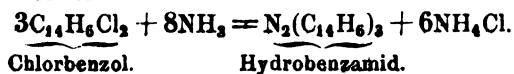
\*\*) Liebig's Ann. C, 233.

\*\*\*) Dies. Journ. LXXI, 426.

Die wässrige, noch nach Ammoniak riechende Flüssigkeit wurde von der untern Schicht abgegossen und vorsichtig bis zur Trockne abgedampft, wobei der Rückstand sich als Chlorammonium herausstellte. Die durch Einwirkung von Ammoniak auf Chlorbenzol erhaltene Krystallmasse wurde von der darüberstehenden öartigen, rothbraunen Substanz \*) getrennt, zwischen Fliesspapier gepresst, mit ein wenig Aether abgewaschen und in kaltem Aether gelöst. Nach langsamem Verdampfen des Aethers schieden sich durchsichtige Krystalle aus, welche denselben Habitus zeigten, wie die von Laurent\*\*) beschriebenen Krystalle von Hydrobenzamid. Durch Einwirkung von Salzsäure zerfallen sie in Bittermandelöl und Chlorammonium.

1,273 Grm. dieser Krystalle wurden mit einer Mischung von Salzsäure und Weingeist gekocht, die erhaltene Lösung mit Chlorplatin versetzt und im Wasserbade bis zur Trockne verdampft, worauf die Masse mit einer Mischung von Alkohol und Aether behandelt und der zurückbleibende Platinsalmiak gesammelt wurde; gut ausgewaschen und geglüht gab dieser 0,8457 Grm. Platin, welches 0,11994 Grm. oder 9,42 p. C. Azot entspricht. Hydrobenzamid enthält 9,39 p. C. Durch Bertagnini's\*\*\*) Verfahren wurde das Hydrobenzamid in Amarin verwandelt.

Man sieht also, dass bei der Einwirkung von Ammoniak auf Chlorbenzol *Hydrobenzamid* und *Chlorammonium* gebildet werden



\*) Diese öartige Substanz hatte die Eigenschaften des Chlorbenzols und gab mit einer frischen Quantität Ammoniak wieder Krystalle.

\*\*) *Revue scientif.* XVI, 392.

\*\*\*) Liebig's Ann. LXXXVIII, 127.



## XLI.

Ueber das Vorkommen des Indigblaus  
im Urin.

Von

Ed. Schunck.

(Im Auszug aus *Memoirs of the literary and philos. Society of Manchester. Vol. XIV, 239. April 1837.*)

Unter den verschiedenen Farben, welche im Urin vorkommen, haben als besonders auffällig die schwarze und blaue der Forscher Aufmerksamkeit auf sich gezogen. Man hat dieselben nicht nur in dem Urin bei sehr verschiedenen Krankheiten beobachtet, sondern auch in Fällen, wo die Gesundheit nicht im Geringsten afficirt zu sein schien.

Das blaue Pigment hat man in zweierlei Zuständen entdeckt: bisweilen fertig gebildet und im Urin suspendirt denselben blau färbend, andererseits erst allmählich sich bildend, wenn der Harn sich selbst überlassen oder mit verschiedenen Reagentien behandelt wurde. Im ersten Zustande beschrieben es Janus Plancus (*Commentarii instituti Bononiensis 1767*), Prout (*on stomach and renal diseases. 5. Aufl. p. 567*), Braconnot (*Ann. de Chim. et Phys. XXIX, 252*) und F. Simon (thierische Chemie); im zweiten Zustand gewannen es Hassall aus faulendem Urin (s. dies. Journ. LX, 382) und Neubauer aus mit Säuren versetzten. Seiner chemischen Natur nach scheint der blaue Farbstoff, so weit sich aus den Beschreibungen urtheilen lässt, dreierlei Art gewesen zu sein. In den von J. Fontenelle und Cantu beschriebenen Fällen war es augenscheinlich Berlinerblau, entstanden durch den Eisengehalt genossener Tinte. Das von Braconnot gefundene Pigment wird als organische Basis, Cyanurin, beschrieben und ist seitdem nicht wieder aufgefunden, obwohl mit diesem Namen nach der Zeit andere blaue Farbstoffe belegt sind. Endlich in gewissen Fällen ist das blaue Pigment Indigo gewesen.

Diess erkannten schon Prout und Simon, während Neubauer über die positive Identität seines blauen Farbstoffs nicht ganz sicher war. Aber Hassall wies nach, dass die Indigblaubildung im Urin gar kein seltenes Phänomen sei, meint jedoch, dass sie von gestörter Gesundheit herrühre. Die Versuche des Verf. stimmen mit letzterer Behauptung nicht überein.

Nach seinen Untersuchungen über die Entstehung des Indigblaus in Pflanzen (s. dies. Journ. LXXIII, 268) konnte der Verf. muthmaassen, dass die Entstehung desselben im Urin ebenfalls aus einem dem Indican ähnlichen Körper wahrscheinlich war, wenigstens veranlassten die meisten Reagentien, die Indican in Indigblau umsetzen, auch die Entwicklung des blauen Pigments in gewissen Arten von Urin. Da aber diese Arten so selten vorkommen, dass man nur schwer auf sie allein sich beschränken konnte, so untersuchte der Verf. zunächst den gewöhnlichen gesunden Harn.

Erhitzt man Urin mit Salz- oder Schwefelsäure, so färbt er sich braun und setzt dunkelbraune Flocken ab, die mit der Länge des Erhitzens zunehmen. Diese bilden, gewaschen und getrocknet, eine dichte braune Masse, aus welcher kalter Alkohol eine harzartige Materie auszieht. Im Rückstand bleibt ein braunes Pulver, welches sich in siedendem weingeistigen Ammoniak löst. Dieses stickstoffhaltige Pulver sieht dem Indifuscin (s. dies. Journ. LXXIII, 272) sehr ähnlich, hat aber eine andere Zusammensetzung. Wird das Filtrat von den Flocken mit einem Kupferoxydsalz und überschüssigem Natron versetzt, so färbt es sich grünlich, und wenn es dann filtrirt wird, so giebt das Durchgelaufene beim Erhitzen eine ziemliche Quantität Kupferoxydul, was bei der Behandlung des blossen Urins auf dieselbe Art nicht der Fall ist. Es hat sich demnach durch die *Behandlung mit Säuren Zucker gebildet*, und — so schliesst der Verf. weiter — die braunen Flocken sind wahrscheinlich die Substanz, mit welcher jener Zucker vereinigt war. Es bot sich ferner der Schluss dar, dass dieser Körper das Glycosid, vielleicht nichts anderes als der unter dem Namen Extractivstoff erst so wenig be-

kannte Bestandtheil des Harns sei. Die oben erwähnten Flocken hatten die Zusammensetzung der Anthranilsäure und damit war ihre nahe Beziehung zum Indigblau angezeigt. Um nun Aufklärung zu gewinnen, schritt der Verf. zu weiteren Versuchen.

Durch Zusatz von Bleizucker zu Urin entsteht ein gelblichweisser Niederschlag von  $PbCl$ ,  $Pb\overset{\cdot\cdot}{S}$ ,  $Pb\overset{\cdot\cdot}{P}$ , harnsaurem Bleioxyd und etwas niedergerissenem Extractivstoff. Das Filtrat davon, viel blasser als die ursprüngliche Flüssigkeit, liefert mit Bleiessig einen blass gelblichweissen Niederschlag, welcher ausser etwas basischem Chlorblei die Bleiverbindung des Extractivstoffs enthält. Beide Niederschläge geben mit Salz- oder Schwefelsäure gelbe Flüssigkeiten, die beim Kochen braune Flocken absetzen wie der Urin selbst.

Wird das farblose Filtrat vom Bleiessig-Niederschlag mit Ammoniak vermischt, so scheidet sich ein fast weisser Niederschlag in spärlicher Menge aus und dieser hat die merkwürdige Eigenschaft, dass er meistens durch Behandlung mit Säuren purpurbau wird und nach einiger Zeit eine Substanz liefert, die wesentlich Indigblau ist. Da diese Beobachtung sich oft wiederholte, so hat der Verf. folgenden Weg eingeschlagen, um sich zu überzeugen, ob der Indigblau liefernde Körper im Urin vorhanden sei.

Man versetzt Urin mit Bleiessig so lange noch ein Niederschlag entsteht und hierauf das Filtrat mit Ueberschuss von Ammoniak. Der hierdurch entstandene Niederschlag wird nach oberflächlichem Auswaschen durch kalte verdünnte Salz- oder Schwefelsäure völlig zersetzt und aufs Filter gebracht. Ist viel Indig bildender Stoff vorhanden, so überzieht sich schon Filter und Niederschlag mit blauer Farbe und eben so die Oberfläche des braunen Filtrats; ist wenig vorhanden, so bildet sich erst nach 1—2 mal 24 Stunden auf dem Filter das blaue Häutchen, später niemals. Das braune Filtrat setzt, nach Absonderung des Indigblaus, beim Kochen ein dunkelbraunes Pulver ab, welches von demselben Ansehn wie das aus Urin durch Säuren erhaltene ist und sich zum Theil in Natron

mit brauner Farbe löst, zum Theil ungelöst bleibt. Das Ungelöste wird durch siedenden Alkohol in zwei Theile geschieden, der eine löst sich darin mit purpurblauer Farbe und scheint identisch mit Indirubin (s. dies. Journ. LXXIII, 273), der andere hat die Eigenschaften des Indigblaus. Heller's Urrhodin und Golding Bird's Purpurin scheinen ebenfalls mit Indirubin identisch zu sein.

Die Untersuchung des Harns einer grossen Menge von Individuen lieferte bei allen Indigblau, so dass der Verf. den Indig erzeugenden Stoff als normalen Bestandtheil des Harns anzusehen geneigt ist. Diese Urine waren sauer, klar und von gewöhnlicher Farbe. Einige wenige Urine kranker Personen gaben nicht mehr Indigblau als die gesunder, mit einer Ausnahme. Nichts desto weniger mag es feststehen, dass in gewissen Krankheiten die Bildung des Indig erzeugenden Stoffs viel reichlicher und ein krankhaftes Symptom ist. Im Allgemeinen ist das Ergebniss an Indigblau sehr gering und man erhält erst aus 16 Maass-Unzen eine wägbare Menge davon. Der Harn 40 verschiedener Individuen im Alter von 7—55 Jahren und beiderlei Geschlechts lieferte bei allen mehr oder weniger Indigblau und bei den meisten auch etwas Indirubin; aber der Urin desselben Individuums schwankte in verschiedenen Zeiten in seinem Gehalt an Indig und bisweilen fand man nichts davon.

Ueber den Einfluss der Diät machte der Verf. einen Versuch an sich. Wenn der Urin der einen Nacht keinen Indigo lieferte, nahm er am andern Abend so viel Syrup (*treacl*e) und Arrow-root in Wasser gekocht, als der Magen vertragen wollte, und dann gab der Morgenurin viel Indigblau. Inzwischen stellte sich doch bei Enthaltung anderweitiger Nahrung das Resultat zweifelhaft.

Von zwei Proben Urin aus Albuminurin gab der eine wenig, der andere keinen Indigo. Von einigen diabetischen Urinen gab der eine die reichlichsten Mengen, die der Verf. überhaupt erhalten, die andern lieferten weniger, aber deutlich genug. Urin von Pferden und Kühen gaben ebenfalls viel Indig, namentlich der Pferdeurin.

Der Verf. ist nicht der Ansicht Hassall's, dass der Sauerstoffgehalt der Luft wesentlich zur Erzeugung des Indigos im Urin erforderlich sei, sondern der Indig bildende Stoff zersetze sich durch die Gährung des Urins und das entstehende Indigblau löse sich in der alkalischen gährenden Flüssigkeit zu einer wirklichen Indig-Küpe, aus welcher der Sauerstoff der Luft allmählich das Indigblau abscheide. Die Gährung zur Entdeckung geringer Mengen Indigo im Urin zu benutzen, sei nicht empfehlenswerth.

Das Vorkommen des Indig erzeugenden Stoffs als Excret setzt der Verf. auf Rechnung eines Missverhältnisses zwischen absorbirtem Sauerstoff und zu oxydirender Materie im Organismus, was schliesslich auf ein Missverhältniss von übermässig über die Bedürfnisse des Körpers genossener Nahrung hinausläuft. Die Zusammensetzung dieses Stoffs hält er für einen Zuckerpaaling des Indigblau, welcher durch Oxydation im Körper in den gewöhnlichen Extractivstoff des Harns übergeht. Wenn erst der letztere genauer in Bezug auf seine Zusammensetzung und Zersetzung im reinen Zustande bekannt sein wird, so würde man wohl finden, dass der Indig erzeugende Stoff seinen Platz zwischen der Gewebssubstanz und dem gewöhnlichen Harnextractivstoff habe. Inzwischen bieten sich zur Prüfung dieser Muthmassung zur Zeit unübersteigliche Schwierigkeiten dar, welche ihren Grund in der geringen Menge seines Vorkommens und in der schwierigen Abscheidbarkeit vom Extractivstoff haben.

---

## XLII.

### Notizen.

1) *Methode zur Bestimmung des specifischen Gewichts.*

Als ein bequemes und scharfes Verfahren zur Bestimmung des specifischen Gewichts fester Körper schlägt

Dr. H. Schiff folgendes vor (Ann. d. Chem. u. Pharm. CVII, 59):

Man theilt ein nicht zu weites Reagensgläschen nach C. C. ein und befestigt es in einem Kork, der als Fuss dient. Beim Gebrauch füllt man mittelst eines dünn ausgezogenen Glastrichters Benzin, Alkohol oder dergleichen ein, liest den Stand der Flüssigkeit ab, wägt das Ganze (wenn nöthig verkorkt) und giebt dann die grob gepulverte Substanz, deren spec. Gew. ermittelt werden soll, durch einen Trichter mitten in die Flüssigkeit hinein, worauf wieder das Ganze gewogen und der Stand der Flüssigkeit notirt wird, wobei man natürlich die Temperatur der letzteren beobachtet.

Das spec. Gew.  $x$  ergibt sich als Quotient der Zahl, welche die Differenz zwischen der zweiten und ersten Ablesung angiebt, in das absolute Gewicht der Substanz. Nennen wir also  $A$  das Gewicht des Rohres mit der Flüssigkeit,  $B$  dasselbe *plus* der eingefüllten Substanz,  $a$  die erste und  $b$  die zweite Ablesung des Standes der Flüssigkeit in C. C., so ist

$$x = \frac{B - A}{b - a}$$

Die Anwendung von Benzin namentlich hat den Vortheil, dass fast gar keine Luftblasen adhären und sollte diess der Fall sein und Anklopfen nichts helfen, so bedient sich der Verf. eines mit Sublimatlösung und Quecksilber eingeriebenen Eisendrahts zu deren Entfernung.

Die Genauigkeit des Verfahrens wächst mit der Enge des Rohrs. Nimmt man z. B. ein solches, in welchem 1 C. C. Flüssigkeit die Länge von 20 Millim. einnimmt, so kann man wohl noch  $\frac{1}{10}$  Millim. mit blossen Auge ablesen, d. h. einen Raum von 0,005 C. C., also 0,005 Grm. der Wägungsmethode.

Die Schnelligkeit der Operationen und die Unabhängigkeit von dem spec. Gew. der angewendeten Flüssigkeiten sind einleuchtende Vorzüge dieser Methode.

## 2) *Eisenoxydsalz und Alkali als Reductionsmittel.*

Die Reduction gewisser Metallsalze, welche in saurer oder neutraler Lösung durch Eisenvitriol nicht bewerkstelligt werden kann, geschieht nach Dr. Hempel (Ann. d. Chem. u. Pharm. CVII, 97) leicht bei Zusatz von Alkalilauge. So erhält man auf diese Weise sehr schnell und einfach Platinschwarz, welches nach Auswaschen mit Salzsäure eben so gut katalytisch wirkt als das auf andere Art gewonnene.

Wenn Quecksilberchlorid mit Eisenvitriol, Natron und Schwefelsäure behandelt wird, so scheidet sich alles Quecksilber als Chlorür aus und darauf hat der Verf. eine gute Methode der quantitativen Trennung und Bestimmung des Quecksilbers gegründet. Die Operationen sind einfach und rasch auszuführen und von den gleichzeitig mit vorkommenden Metallen schädlichen Einflusses werden das Silber und Gold schon von selbst durch die ersten Zusätze des Chlornatriums und Eisenvitriols entfernt. Dann wenn das Quecksilber an andere Körper als Chlor gebunden ist, muss man durch Zusatz von Kochsalz die Umwandlung in das Chlorid zuvor bewerkstelligen und hierauf folgt der Zusatz des Eisenvitriols u. s. w.

Auch die Anwesenheit der Jodsäure lässt sich vermittelst Eisenvitriol und Natron durch die Abscheidung von Jod wahrnehmen, wenn das Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt wird. Insofern nämlich durch den Eisenvitriol aus der Jodsäure Jod sich ausscheidet, setzt sich dieses mit dem Natron in Jodnatrium und jodsaures Natron um, und bei Zusatz von Schwefelsäure entsteht aus  $5\text{HJ}$  und  $\ddot{\text{J}} = 6\text{J}$  und  $5\text{H}$ . Daher färbt sich Chloroform von 0,00001 Grm. Jodsäure in 20 C. C. Wasser stark violett.

### *Voluminometrische Bestimmung des Quecksilbers.*

Wenn man nach der vorher angeführten Methode Quecksilber in das Chlorür verwandelt hat, lässt sich dieses voluminometrisch auf folgende Art nach dem Verf. (Ebendas p. 98) ermitteln.

Das ausgewaschene Quecksilberchlorür wird mit Ueberschuss von verdünnter Schwefelsäure und titrirter übermangansaurem Kalilösung in einem Glas heftig geschüttelt. Der Ueberschuss der Kalisalzlösung wird durch Ueberschuss titrirter Oxalsäure und dieser wird durch Kalisalzlösung weggenommen, so dass man von der Summe der C. C. Chamäleonlösung, auf Oxalsäurelösung reducirt, die Anzahl der verbrauchten C. C. Oxalsäurelösung abzieht und für je 1 Aeq. Oxalsäure 2 Aeq. Quecksilber in Rechnung bringt.

### 3) Verhalten der Oxyde des Mangans gegen Jod- und Brom-Kalium.

Da nach Hempel (Ann. d. Chem. u. Pharm. CVII, 100) das Jodkalium in neutraler Lösung durch übermangansaures Kali zersetzt und in sehr verdünnter saurer Lösung völlig in jodsaures Salz übergeführt wird, während das Bromkalium in saurer Lösung Brom abgibt, so könnte man darauf eine Trennung und Bestimmung des Broms gründen, wenn man nur sicher ist, dass kein Chlor gleichzeitig anwesend ist.

Manganoxydul, -oxyd und -superoxyd scheiden aus Jodkalium in saurer Lösung Jod aus und durch dessen Titrierung kann man die Oxydationsstufe des Mangans ermitteln. Fein gepulverter Braunstein löst sich sehr schnell auf, aber es würde seine Bestimmung am wenigsten auf diese Art zweckmässig vor sich gehen können, da er fast nie eisenfrei ist und Eisenoxyd ebenfalls den Jodwasserstoff zersetzt.

### 4) Ueber phosphorsaures Kupferoxyd.

Bei der Analyse mehrerer natürlicher Verbindungen der Phosphorsäure mit Kupferoxyd hat Bergemann (Pogg. Ann. CIV, 190) gefunden, dass dieselben auch Arsensäure enthalten, was bisher noch nicht bemerkt ist.

Die Analysen des Libethenits von Ungarn und des Phosphorochalcits von Linz a. Rh. ergaben in 100 Th.:



	Libeth.	Phosph.
Cu	66,29	69,97
P	26,46	19,89
As	2,30	1,78
H	4,04	8,21

Eben so fand sich im sibirischen Libethenit, im Tagilith und im Phosphorochalcit von Tagilsk und Ungarn Arsensäure, und zwar im ersten noch mehr als im ungarischen.

Dass die Anwesenheit des Arsens bis jetzt den Löthrohrproben entgangen ist, mag daran liegen, dass erst nach langem Blasen die Merkmale für dasselbe eintreten, leichter bei Zusatz von Zinn; am deutlichsten überzeugt man sich vom Arsen im Marsh'schen Apparat.

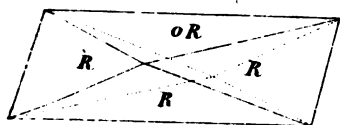
### 5) Analyse norwegischen Apatits.

Völcker hat die Apatite von Kragerö in Norwegen analysirt und gefunden, dass keiner derselben eine Spur Fluor enthält, dagegen wechselnde Mengen Chlorcalcium (*Report of the British Assoc. 25. Mat. Dublin 1857. p. 59*). Auch findet sich in jedem ein Ueberschuss von Kalkerde, die weder mit Kohlensäure noch mit Fluor vereinigt ist. Daher passt die bisherige Formel der Apatite nicht auf die von Kragerö.

Die Resultate der Analyse sind folgende:

	Rother Apatit.		Weisser Apat.	
Hygroskopisches Wasser	0,43	0,43	0,19	0,298
Verbindungs-Wasser	0,40	0,40	0,23	0,198
Phosphorsäure	41,88	41,74	41,25	42,38
Kalkerde	53,45	54,12	50,62	53,35
Chlorcalcium	1,61	1,61	6,41	2,16
Magnesia	—	0,20	Fe	0,29
Eisen und Thonerde-Phosphat	1,66	0,45	Al	0,38
Unlösliches	1,24	0,97		0,99
Alkalien	—	0,30		—
	99,67	100,22	100,36	100,196

Fig. 1.



Taf II.

Fig. 2.

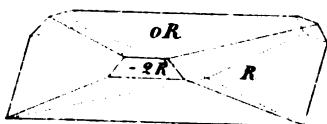


Fig. 3.

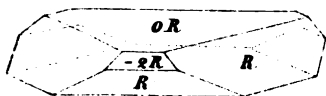


Fig. 4.

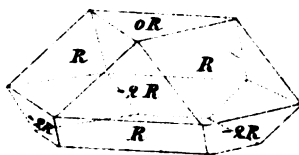


Fig. 5.

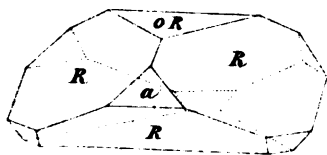


Fig. 6.

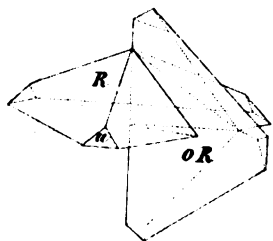


Fig. 7.

Journ. f. prakt. Chemie Bd. LXXV Heft 6.



## XLIII

## Ueber systematische Eintheilung der Mineralien nach den Principien der Heteromerie.

Von

R. Hermann.

Durch die Heteromerie wurde nachgewiesen, dass echte Krystalle von Mineralien eine schwankende stöchiometrische Constitution besitzen können, und dass solche Krystalle als Aggregate von Molekülen von gleicher Form und verschiedener Mischung zu betrachten seien. Diese Thatsache ist ganz unverträglich mit der bisher gültigen Theorie der chemischen Constitution der krystallisirten Mineralien, nach welcher dieselben als *primitive* chemische Verbindungen betrachtet werden. Es wurde daher nöthig, die Analysen der Mineralien einer neuen Berechnung zu unterwerfen und, bei schwankender Mischung, neue, heteromere Formeln aufzustellen. Diese Formeln geben zwar in vielen Fällen keinen Aufschluss über die gegenseitigen Proportionen von  $\dot{R} : \ddot{R}$  oder von  $\dot{R} : \dot{R}$  in ihren Verbindungen mit Säuren, da sie nur die Proportion der Summe der Sauerstoff- und Schwefelatome der Basen zu denen der Säuren ins Auge fassen; aber sie haben vor den chemischen Formeln der Mineralien den Vorzug, dass sie stets eine grössere Anzahl von Mineralien mit abweichender Mischung unter einen allgemeinen Gesichtspunkt bringen und ihre Beziehungen zu einer bestimmten Form feststellen, während die chemischen Formeln sich stets nur auf eine bestimmte stöchiometrische Proportion beziehen und die Abweichungen von dieser Proportion, bei gleichbleibender Form, unerklärt lassen. So ist z. B. die chemische Formel des Granats  $\dot{R}_2\ddot{Si}_2 + \ddot{R}\dot{Si}$ . Die Sauerstoffproportion von  $\dot{R} : \ddot{R} : \dot{Si}$  müsste daher in den Granaten stets = 1 : 1 : 2 sein. Nun giebt es aber Granate, in denen

Journ. f. prakt. Chemie. LXXV. 7. 25

$\bar{R}$  fast vollständig durch  $\dot{R}$  verdrängt wird; in anderen dagegen steigt die Proportion bis 1 : 3 : 4. Obige chemische Formel giebt daher über diese Verhältnisse keinen Aufschluss. Die heteromere Formel des Granats dagegen ist  $(\dot{R}\bar{R})_2\bar{Si}$ ; d. h. in den Granaten kann die Proportion von  $\dot{R} : \bar{R}$  den grössten Schwankungen unterworfen sein, dagegen muss die Summe der Sauerstoffatome von  $(\dot{R} + \bar{R})$  stets gleich sein der Anzahl der Sauerstoffatome in der mit diesen Basen verbundenen Kieselsäure. Ausserdem giebt die heteromere Formel  $(\dot{R}\bar{R})_2\bar{Si}$  Aufschluss über die Beziehungen einer grossen Anzahl von Mineralien, die alle tesseral krystallisiren, zum Granate. Dasselbe Grundmolekül  $(\dot{R}\bar{R})_2\bar{Si}$  ist nämlich auch im: Helvin, Schorlanit, Ivaarit, Sodalith, Hauyn, und Nosean enthalten. Alle diese Mineralien gehören daher zur Gruppe des Granats. Ganz ähnliche Verhältnisse finden sich bei einer grossen Anzahl von Mineralien. Es wurde daher ferner nöthig, die Mineralien mit Molekülen von gleicher Form, trotz ihrer schwankenden Mischung zu Gruppen zu vereinigen, die Zusammensetzung ihrer primitiven Moleküle zu bestimmen und die Schwankungen der Mischung aller Glieder solcher Gruppen aus der Zusammensetzung ihrer primitiven Moleküle abzuleiten. Endlich blieb noch übrig die heteromeren Gruppen nach einfachen Principien systematisch zu ordnen. Auf diese Weise entstand das heteromere Mineralsystem, dessen Grundzüge nachstehendes Schema enthält.

Das heteromere Mineralsystem theilt die Mineralien ein in:

Classen,  
Abtheilungen,  
Ordnungen,  
Gruppen,  
Sippen,  
Species und  
Varietäten.

Die *Classen* entstehen durch den chemischen Charakter der elektronegativen Bestandtheile der Mineralien. Die

durch zerfallen die Mineralien mit gleichen, isomorphen und heteromeren elektronegativen Bestandtheilen in folgende 11 Classen:

- Classe I. Elemente und Verbindungen isomorpher Elemente unter einander.
- „ II. Erze oder Verbindungen von: Te, Bi, Sb, As, Se und S.
- „ III. Haloide oder Verbindungen von Cl, Br, I und Fl.
- „ IV. Oxyde.
- „ V. Spinelloide oder Verbindungen von  $\bar{R}$ , namentlich:  $\bar{I}r$ ,  $\bar{Cr}$ ,  $\bar{U}$ ,  $\bar{Fe}$ ,  $\bar{Mn}$ ,  $\bar{Al}$  und  $\bar{Be}$ .
- „ VI. Silicate.
- „ VII. Carbonate.
- „ VIII. Nitate.
- „ IX. Verbindungen von:  $\bar{S}$ ,  $\bar{Cr}$  und  $\bar{V}$ .
- „ X. Verbindungen von  $\bar{P}$ ,  $\bar{As}$  und  $\bar{Sb}$ .
- „ XI. Verbindungen von:  $\bar{W}$ ,  $\bar{Mo}$ ,  $\bar{Ta}$ ,  $\bar{Nb}$ ,  $\bar{Nb}$  und  $\bar{Ti}$ .

Die *Abtheilungen* werden durch den allgemeinen chemischen Charakter der Mineralien gebildet. Es entstehen dadurch folgende Abtheilungen der Classen:

#### Classe I.

Abtheilung A. Elemente.

- „ B. Verbindungen isomorpher Elemente.

#### Classe II.

- „ A. Telluriüre.
- „ B. Arseniüre und Stibiüre.
- „ C. Seleniüre.
- „ D. Einfache Sulphüre.
- „ E. Doppel-Sulphüre.
- „ F. Schwefelsalze.
- „ G. Oxysulphurete.

#### Classe III.

- „ A. Einfache Haloide.
- „ B. Doppel-Haloide.
- „ C. Verbindungen von Haloiden und Oxyden.

#### Classe IV.

- „ A. Einfache Oxyde.
- „ B. Doppel-Oxyde derselben Radicale.

Abtheilung C. Verbindungen von Oxyden verschiedener Radicale.

Classe V.

- „ A. Spinelloide ohne Krystallwasser.
- „ B. Wasserhaltige Spinelloide.

Classe VI.

- „ A. Silicate mit vorwaltenden zweiatomigen Basen.
- „ B. Silicate der Basen  $(\dot{R}\ddot{R})$ ,  $(\dot{R}\ddot{R})$  und  $(\dot{B}\ddot{R}\ddot{R})$ .
- „ Silicate der Basen  $\ddot{R}$ .

Classe VII.

- „ A. Carbonate der Basen  $\dot{R}$ .
- „ B. Verbindungen von Carbonaten mit Hydraten, Haloiden und verschiedenen Salzen.

Classe VIII.

- „ A. Einfache Nitrate.

Classe IX.

- „ A. Sulphate, Chromate und Vanidinate der Basen  $\dot{R}$ .
- „ B. Doppelsalze dieser Säuren mit den Basen  $\dot{R}$ .
- „ C. Verbindungen dieser Säuren mit den Basen  $(\dot{R}\ddot{R})$  und  $\ddot{R}$ .

Classe X.

- „ A. Phosphate, Arseniate und Stibiate der Basen  $\dot{R}$ .
- „ B. Verbindungen dieser Säuren mit den Basen  $(\dot{R}\ddot{R})$  und  $\ddot{R}$ .

Classe XI.

- „ A. Titanate, Niobiate, Tantalate, Wolframate und Molybdäniate der Basen  $\dot{R}$ .
- „ B. Verbindungen dieser Säuren mit den Basen  $(\dot{R}\ddot{R})$  und  $\ddot{R}$ .

Die Ordnungen werden durch die verschiedenen Krystallsysteme charakterisirt. Jede Abtheilung zerfällt demnach in folgende sieben Ordnungen, nämlich:

- Ordnung I. Tesserale.  
 „ II. Tetragonale.  
 „ III. Hexagonale.  
 „ IV. Rhombische.  
 „ V. Monoklinoëdrische.  
 „ VI. Triklinoëdrische.  
 „ VII. Unbestimmte, d. h. Mineralien, deren Form noch nicht bekannt ist.

Die *Gruppen* entstehen durch die spezifische Form und durch die allgemeine stöchiometrische Constitution ihrer Glieder. Die Aufeinanderfolge der Gruppen wird geregelt durch die Stellung, welche die Radicale ihrer charakteristischen elektropositiven Bestandtheile in der elektrischen Reihe einnehmen, auf die Weise, dass die negativen vorangehen. Bei gleicher Qualität der Bestandtheile gehen die Verbindungen mit überwiegender Proportion positiver Bestandtheile voran. Die Aufeinanderfolge der Elemente in der elektrischen Reihe wurde wie folgt angenommen:

Sauerstoff.	Antimon.	Uran.
Fluor.	Wismuth.	Cer.
Chlor.	Gold.	Lanthan.
Brom.	Platin.	Thorium.
Jod.	Iridium.	Zirconium.
Selen.	Rhodium.	Aluminium.
Schwefel.	Rhuthenium.	Beryllium.
Phosphor.	Palladium.	Yttrium.
Kohlenstoff.	Silber.	Magnium.
Boron.	Quecksilber.	Calcium.
Silicium.	Blei.	Strontium.
Titan.	Zinn.	Baryum.
Niobium.	Kupfer.	Lithium.
Tantal.	Nickel.	Natrium.
Volfram.	Kobalt.	Kalium.
Tolybdän.	Eisen.	Wasserstoff.
Bismium.	Chrom.	
Tellur.	Mangan.	
Arsenik.	Kadmium.	
	Zink.	



Die *Sippen* werden durch Eigenthümlichkeiten der Lage der Flächen, so wie durch Differenzen in der Richtung der Hauptspaltungsflächen, bei sonst gleicher Form, gebildet. Beispiele sind die verschiedenen Sippen des triklinoëdrischen Feldspaths und des Pyroxens.

Die *Species* wird begränzt durch die besondere stöchiometrische und heteromere Constitution, so wie durch die besondere Qualität der Bestandtheile der Glieder einer Gruppe. Die Aufeinanderfolge der Species wird ebenfalls durch die Stellung geregelt, welche die Radicale ihrer vorwaltenden oder charakteristischen elektropositiven Bestandtheile in der elektrischen Reihe einnehmen.

Die *Varietät* wird hervorgebracht durch verschiedene Aggregatzustände, namentlich durch den krystallinischen fasrigen oder dichten. Ebenso entstehen Varietäten durch theilweise isomorphe oder heteromere Vertretung einzelner Bestandtheile, so wie durch fremdartige Beimengungen.

Nach diesen Principien ordnen sich die Mineralien wie folgt:

## Heteromeres Mineralsystem.

### I. Classe: Elemente und Verbindungen isomorpher Elemente unter einander.

#### Abtheilung A: Elemente.

##### I. Ordnung: Tesserale.

##### I. Gruppe: R.

- 1) Demant. C.
- 2) Gold. Au.
- 3) Platin. Pt.
- 4) Iridium. Ir.
- 5) Tesserale Palladium. Pd.
- 6) Silber.
- 7) Quecksilber.
- 8) Blei.
- 9) Kupfer.
- 10) Eisen.

*II. Ordnung: Tetragonale.*

I. Gruppe: R.

- 1) Zinn. Sn.

*III. Ordnung: Hexagonale.*

I. Gruppe: R.

- 1) Graphit. C.
- 2) Tellur. Te.
- 3) Arsenik. As.
- 4) Antimon. Sb.
- 5) Wismuth. Bi.
- 6) Hexagonales Palladium. Pd.

*IV. Ordnung: Rhombische.*

I. Gruppe: R.

- 1) Rhombischer Schwefel. S.

*V. Ordnung: Monoklinoëdrische.*

I. Gruppe: R.

- 1) Monoklinoëdrischer Schwefel. S.
- 2) Selen. Se.

**Abtheilung B: Verbindungen isomorpher Elemente.***I. Ordnung: Tesserale.*

I. Gruppe: (R + nR').

- 1) Electrum (Ag + nAu).
- 2) Palladium-Gold. (Pd + nAu).
- 3) Eisen-Platin. (Fe + nPt).
- 4) Gold-Amalgam. (Au + nHg).
- 5) Silber-Amalgam. (Ag + nHg).

*II. Ordnung: Hexagonale.*

I. Gruppe: (R + nR').

- 1) Antimon-Arsenik. (Sb + nAs).
- 2) Osmiridium. (Ir + nOs).

**II. Classe: Erze oder Verbindungen von:  
Te, Bi, Sb, As, Se und S.**

**Abtheilung A; Telluriure.**

*I. Ordnung: Tesserale.*

I. Gruppe: RTe.

- 1) Tellursilber. AgTe.
- 2) Tellurblei. PbTe.

*II. Ordnung: Tetragonale.*

I. Gruppe: (RQ + nRQ<sub>2</sub>).

(a) = RQ; (b) = RQ<sub>2</sub>.

- 1) Blättertellur. R = (Au, Pb); Q = (Te, Sb).

A-Blättertellur. (a).

$\frac{1}{2}$  do. (2a + b).

$\frac{1}{3}$  do. (a + 6b).

*III. Ordnung: Hexagonale.*

I. Gruppe: (Bi + nQ).

(a) = Bi; (b) = Q.

- 1) Wismuthtellur. Q = (Te, Se, S).  
(Tetradymit.)

$\frac{1}{2}$  Wismuthtellur. (2a + b).

$\frac{1}{3}$  do. (a + b).

$\frac{1}{4}$  do. (3a + 4b).

$\frac{1}{2}$  do. (2a + 3b).

*IV. Ordnung: Rhombische.*

I. Gruppe: (RQ + nAuQ<sub>2</sub>).

(a) = RQ; (b) = AuQ<sub>2</sub>.

- 1) Sylvanit. R = (Ag, Pb); Q = (Te, Sb).  
(Schrifterz, Weisstellur).

$\frac{1}{2}$  Sylvanit. (a + b).

$\frac{2}{3}$  do. (3a + 5b).

$\frac{1}{4}$  do. (4a + 7b).

$\frac{1}{3}$  do. (a + 2b).

**Abtheilung B: Arseniure und Stibiure.***I. Ordnung: Tesserale.*I. Gruppe:  $(RAs_2 + nRAs_3)$ .(a) =  $RAs_2$ ; (b) =  $RAs_3$ .1) Speiskobalt.  $R = (Co, Fe, Ni)$ .  
(Tesseralkies.)

A-Speiskobalt. (a).

 $\frac{1}{2}$  do.  $(2a + b)$ . $\frac{1}{3}$  do.  $(a + b)$ .

B- do. (b).

2) Chloandit.  $R = (Ni, Co, Fe)$ .  
(Stängelkobalt, Weissnickelkies z. Th.).

A-Chloandit. (a).

 $\frac{1}{2}$  do.  $(2a + 3b)$ . $\frac{2}{3}$  do.  $(3a + 2b)$ . $\frac{1}{3}$  do.  $(a + b)$ .II. Gruppe:  $(RQ + nRQ_2)$ .(a) =  $RQ$ ; (b) =  $RQ_2$ .1) Nickelglanz.  $R = (Ni, Co, Fe)$ ;  $Q = (As, S)$ .  
(Gersdorffit, Amoibit). $\frac{1}{2}$  Nickelglanz.  $(2a + b)$ . $\frac{1}{3}$  do.  $(a + b)$ . $\frac{2}{3}$  do.  $(a + 3b)$ . $\frac{1}{3}$  do.  $(a + 6b)$ .

B- do. (b).

III. Gruppe:  $NiQ_2$ .1) Antimonnickelglanz.  $Q = (As, Sb)$ .IV. Gruppe:  $(RAs_2 + \ddot{R})$ .1) Kobaltglanz.  $R = (Co, Fe)$ .*III. Ordnung: Hexagonale.*I. Gruppe:  $RQ$ .1) Antimonnickel.  $NiSb$ .2) Rothnickelkies.  $NiQ$ .  $Q = (As, Sb)$ .*IV. Ordnung: Rhombische.*I. Gruppe:  $Ag_2Sb$ .

1) Antimon Silber.

H. Gruppe:  $(RAs + nRAs_2)$ .(a) =  $RAs$ ; (b) =  $RAs_2$ .1) Arsenikkobalt.  $R = (Co, Fe)$ .

‡ Arsenikkobalt. (a + b).

2) Arseniknickel.  $R = (Ni, Fe)$ .

(Weissnickelkies z. Th.).

B-Arseniknickel (b).

3) Lößingit.  $R = Fe$ .

(Arsenikeisen.)

‡ Lößingit. (a + b).

‡ do. (a + 2b).

‡ do. (a + 6b).

B-Lößingit (b).

III. Gruppe:  $(RQ + nRQ_2)$ .(a)  $RQ$ ; (b)  $RQ_2$ .1) Danait.  $R = (Co, Fe)$ ;  $Q = (As, S)$ .

(Kobaltarsenikkies, Glukodot).

‡ Danait (a + b).

‡ do. (a + 6b).

‡<sup>2</sup> do. (a + 12b).2) Nickelarsenikkies.  $R = (Ni, Fe)$ ;  $Q = (As, S)$ .

Wie Danait.

3) Arsenikkies.  $R = Fe$ ;  $Q = (As, S)$ .

(Plinion, Mispickel.)

‡ Arsenikkies. (a + b).

‡ do. (a + 2b).

‡ do. (a + 6b).

B-Arsenikkies. (b).

## VII. Ordnung: Unbestimmte.

I. Gruppe:  $Cu_3As$ .

## 1) Algodonit.

II. Gruppe:  $Cu_2As$ .

## 1) Domeykit.

(Condurrit.)

III. Gruppe:  $(Mn, As)$ .

## 1) Arsenikmangan.

**Abtheilung C: Seleniura.**

*I. Ordnung: Tesserale.*

**I. Gruppe: RSe.**

- 1) Selen Silber. AgSe.
- 2) Selenmerkur. HgSe.
- 3) Lerbachit. RSe: R = (Hg, Pb)
- 4) Selenblei. PbSe.

**II. Gruppe: HgQ.**

- 1) Selenschwefelmerkur. Q = (Se, S).

*VII. Ordnung: Unbestimmte.*

**I. Gruppe: CuSe.**

- 1) Selenkupfer.

**II. Gruppe: (Cu<sub>2</sub>Se + AgSe).**

- 1) Eukairit.

**III. Gruppe: (Cu<sub>2</sub>Se + nPbSe).**

(a) Cu<sub>2</sub>Se; (b) PbSe.

- 1) Selenkupferblei.

$\frac{1}{2}$  Selenkupferblei, (a + 2b).

$\frac{1}{3}$  do. (a + 4b).

$\frac{1}{4}$  do. (a + 5b).

$\frac{1}{10}$  do. (a + 10b).

**Abtheilung D: Einfache Sulphure.**

*I. Ordnung: Tesserale.*

**I. Gruppe: R.**

- 1) Harrisit. Cu.

**II. Gruppe: R.**

- 1) Silberglanz. Ag.
- 2) Bleiglanz. Pb.
- 3) Cantonit. Cu.
- 4) Manganblende. Mn.
- 5) Zinkblende. Zn.

*III. Ordnung: Hexagonale.*

## I. Gruppe: R.

## a) Typus des Greenockits.

- 1) Molybdänglanz. Mo.
- 2) Covellin. Cu.
- 3) Millerit. Ni
- 4) Magnetkies. Fe.
- 5) Greenockit. Cd.

## b) Typus des Zinnobers.

- 1) Zinnober. Hg.

*IV. Ordnung: Rhombische.*

## I. Gruppe: Cu.

- 1) Kupferglanz.

## II. Gruppe: Ag.

- 1) Acanthit.

## III. Gruppe: (As, S).

- 1) Dimorphin.

## IV. Gruppe: Bi.

## a) Typus des Auripigments.

- 1) Auripigment. As.

## b) Typus des Antimonits.

- 1) Antimonit. Sb.
- 2) Wismuthglanz. Bi.

## V. Gruppe: Fe.

- 1) Markasit. Fe.

*V. Ordnung: Monoklinische.*

## I. Gruppe: As.

- 1) Realgar.

**Abtheilung II: Doppel-Sulphüre.**

*I. Ordnung: Tesserale.*

I. Gruppe:  $(\text{Cu} + 2\text{Pb})$ .

1) Cuproplumbit.

II. Gruppe:  $(\text{Cu} + 3\text{Cu})$ .

1) Digenit.

III. Gruppe:  $(\text{Cu} + n\text{Fe})$ .

1) Bornit.

(Buntkupfererz)

(a) = Cu; (b) = Fe.

$\frac{1}{4}$  Bornit.  $(4a + b)$ .

$\frac{1}{2}$  do.  $(2a + b)$ .

$\frac{3}{4}$  do.  $(3a + 2b)$ .

IV. Gruppe:  $(\text{Cu} + \text{Fe})$ .

1) Cuban.

V. Gruppe:  $(\text{R} + n\text{R})$ .

(a) R; (b) = R.

1) Kobaltkies.  $\text{R} = (\text{Ni}, \text{Co}, \text{Cu}, \text{Fe})$ .

(Kobaltsulphuret, Carrolit).

A-Kobaltkies. (a) Kobaltsulphuret.

$\frac{1}{2}$  do.  $(3a + b)$  Kobaltkies.

$\frac{1}{3}$  do.  $(a + b)$  Carrolit.

$\frac{2}{3}$  do.  $(a + 2b)$  Kobaltkies.

2) Nickelkies.  $\text{R} = (\text{Ni}, \text{Bi}, \text{Cu}, \text{Co}, \text{Fe})$ .

(Nickelwismuthglanz.)

A-Nickelkies. (a)

$\frac{2}{3}$  do.  $(a + 2b)$ .

*II. Ordnung: Tetragonale.*

I. Gruppe:  $(\text{Cu} + n\text{Fe})$ .

(a) = Cu; (b) = Fe.

1) Kupferkies.

$\frac{1}{2}$  Kupferkies.  $(4a + b)$ .

$\frac{1}{3}$  do.  $(2a + b)$ .

$\frac{2}{3}$  do.  $(a + b)$ .



## IV. Ordnung: Rhombische.

I. Gruppe: ( $\dot{\text{Cu}} + n\dot{\text{Ag}}$ ).(a) =  $\dot{\text{Cu}}$ ; (b) =  $\dot{\text{Ag}}$ .

## 1) Silberkupferglanz.

$\frac{1}{2}$	Silberkupferglanz.	(25a + b).
$\frac{1}{3}$	do.	(5a + b).
$\frac{1}{4}$	do.	(4a + b).
$\frac{2}{7}$	do.	(7a + 2b).
$\frac{1}{3}$	do.	(3a + b).
$\frac{1}{2}$	do.	(a + b).

## Abtheilung F: Schwefelsalze.

## I. Ordnung: Tesserale.

I. Gruppe: ( $\dot{\text{CuR}}$ ) $\ddot{\text{Q}}$ .1) Fahlerz.  $\dot{\text{R}} = (\dot{\text{Ag}}, \dot{\text{Hg}}, \dot{\text{Fe}}, \dot{\text{Zn}})$ ;  $\ddot{\text{Q}} = (\ddot{\text{As}}, \ddot{\text{Sb}})$ .II. Gruppe: ( $\dot{\text{CuR}}$ ) $\ddot{\text{As}}$ .1) Dufrenoyit.  $\dot{\text{R}} = (\dot{\text{Ag}}, \dot{\text{Pb}}, \dot{\text{Fe}})$ .III. Gruppe:  $\dot{\text{R}}_2\ddot{\text{Q}}$ .1) Brongniartit.  $\dot{\text{R}} = (\dot{\text{Ag}}, \dot{\text{Pb}})$ ;  $\ddot{\text{Q}} = (\ddot{\text{As}}, \ddot{\text{Sb}})$ .IV. Gruppe: ( $\dot{\text{CuR}}$ ) $\ddot{\text{Sn}}$ .1) Zinkies.  $\dot{\text{R}} = (\dot{\text{Zn}}, \dot{\text{Fe}})$ .

## III. Ordnung: Hexagonale.

I. Gruppe:  $\dot{\text{R}}_2\ddot{\text{Q}}$ .1) Polybasit.  $\dot{\text{R}} = (\dot{\text{Ag}}, \dot{\text{Cu}})$ ;  $\ddot{\text{Q}} = (\ddot{\text{As}}, \ddot{\text{Sb}})$ .II. Gruppe:  $\dot{\text{R}}_2\ddot{\text{Q}}$ .1) Rothgültigerz.  $\dot{\text{R}} = \dot{\text{Ag}}$ ;  $\ddot{\text{Q}} = (\ddot{\text{As}}, \ddot{\text{Sb}})$ .III. Gruppe: ( $\dot{\text{Ag}}_2\ddot{\text{As}} + \dot{\text{Ag}}_2\ddot{\text{Sb}}$ ).

1) Xanthokon.

## IV. Ordnung: Rhombische.

I. Gruppe:  $\dot{\text{Ag}}_2\ddot{\text{Sb}}$ .

1) Stephanit.

(Melanglanz, Sprödglasserz.)

II. Gruppe:  $\dot{A}g_2\ddot{B}i$ .

1) Silberwismutherz.

III. Gruppe:  $\dot{R}_2\ddot{F}e$ .

1) Sternbergit.  $\dot{R} = (\dot{A}g, \dot{F}e)$ .

IV. Gruppe:  $Pb_2\ddot{S}b$ .

1) Kilbrickenit.

V. Gruppe:  $Pb_2\ddot{Q}$ .

1) Geokronit.  $\ddot{Q} = (\ddot{S}b, \ddot{A}a)$ .

VI. Gruppe:  $\dot{C}u_2\ddot{B}i$ .

1) Wittichenit.

(Kupferwismuthglanz.)

VII. Gruppe:  $(\dot{C}uPb)_2\ddot{B}i$ .

1) Nadelerz.

VIII. Gruppe:  $(\dot{C}uPb)_2\ddot{S}b$ .

1) Bournonit.

IX. Gruppe:  $(\dot{C}uPb)_2\ddot{Q}$ .

1) Wölchit.  $\ddot{Q} = (\ddot{A}a, \ddot{S}b)$ .

(Antimonkupferglanz.)

X. Gruppe:  $(\dot{C}u\dot{R})_2\ddot{A}a$ .

1) Enargit.  $\dot{R} = (Pb, \dot{F}e)$ .

XI. Gruppe:  $(\dot{R}_2\ddot{Q} + n\dot{R}\ddot{Q})$ .

(a) =  $\dot{R}_2\ddot{Q}$ ; (b) =  $\dot{R}\ddot{Q}$ .

1) Binnit.  $\dot{R} = Pb$ ;  $\ddot{Q} = \ddot{A}a$ .

(Skleroklas, Arsenomelan.)

$\frac{1}{2}$  Binnit. (a + 3b).

$\frac{1}{2}$  do. (a + 4b).

$\frac{1}{2}$  do. (a + 9b).

2) Freieslebenit.  $\dot{R} = \dot{A}g, Pb$ ;  $\ddot{Q} = \ddot{S}b$ .

(Schilfglaserz.)

$\frac{1}{2}$  Freieslebenit. (3a + b).

$\frac{1}{2}$  do. (3a + b).

3) Jamesonit.  $R = Pb$ ;  $\ddot{Q} = \ddot{Sb}$ .

(Heteromorphit, Federerz, Boulangerit, Plumbosit, Embrithit, Zinkenit.)

## A-Jamesonit. (a)

 $\frac{1}{4}$  do.  $(6a + b)$ . $\frac{1}{3}$  do.  $(3a + b)$ . $\frac{1}{2}$  do.  $(2a + b)$ . $\frac{1}{2}$  do.  $(a + 2b)$ .

## B-Jamesonit. (b). Zinkenit.

4) Kobellit.  $R = (Pb, Fe)$ ;  $\ddot{Q} = (\ddot{Sb}, \ddot{Bi})$ . $\frac{1}{4}$  Kobellit.  $(a + b)$ .5) Chiavatit.  $R = Pb$ ;  $\ddot{Q} = \ddot{Bi}$ . $\frac{1}{4}$  Chiavatit.  $(a + b)$ .XII. Gruppe:  $Cu\ddot{Sb}$ .

## 1) Kupferantimonglanz.

XIII. Gruppe:  $Cu\ddot{Bi}$ .

## 1) Emplectit.

XIV. Gruppe:  $(Fe_2\ddot{Sb} + nFe_2\ddot{Sb}_2)$ .(a) =  $Fe_2\ddot{Sb}$ ; (b) =  $Fe_2\ddot{Sb}_2$ .

## 1) Berthierit.

 $\frac{1}{4}$  Berthierit.  $(4a + b)$ . $\frac{1}{3}$  do.  $(2a + b)$ . $\frac{1}{2}$  do.  $(a + b)$ . $\frac{1}{2}$  do.  $(a + 6b)$ .V. Ordnung: *Monoklinodrische*.I. Gruppe:  $Ag_2\ddot{Sb}_2$ .

## 1) Miargyrit.

II. Gruppe:  $(Ag + nAs)$ .

## 1) Rittingerit.

## 2) Feuerblende.

III. Gruppe:  $Pb_2\ddot{Sb}_2$ .

## 1) Plagionit.

**Abtheilung G: Oxysulphurete.***VII. Ordnung: Unbestimmte.*

- 1) Antimonblende.  $(2\ddot{S}b + \ddot{S}b)$ .
- 2) Karelinit.  $(\dot{B}i\ddot{B}i)$ .
- 3) Rezbanyit.  $(\acute{C}u\dot{P}b)_2\dot{B}i_3 + 2\dot{P}b\ddot{S}$ .
- 4) Voltzin.  $(4\dot{Z}n + \dot{Z}n)$ .

**III. Classe: Haloide oder Verbindungen von:  
Fl, Cl, Br und J.****Abthheilung A: Einfache Haloide.***I. Ordnung: Tesserale.*

## I. Gruppe: RQ.

- 1) Chlorsilber. AgCl.
- 2) Embolit.  $AgQ \cdot Q = (Cl, Br)$
- 3) Bromsilber. AgBr.
- 4) Flusspath. CaFl.
- 5) Kochsalz. NaCl.
- 6) Sylvit. KCl.
- 7) Salmiak. AmCl.

*II. Ordnung: Tetragonale.*I. Gruppe: Hg<sub>2</sub>Cl.

- 1) Chlormerkur.

*III. Ordnung: Hexagonale.*

## I. Gruppe: AgJ.

- 1) Jodsilber.

*IV. Ordnung: Rhombische.*

## I. Gruppe: RQ.

- 1) Jodmerkur. HgJ.
- 2) Cotunnit. PbCl.

II. Gruppe: AlFl<sub>3</sub>.

- 1) Fluellit.

**Abtheilung B: Doppel-Haloide.***II. Ordnung: Tetragonale.*I. Gruppe:  $(12RFl + 6eFl_3)$ .

- 1) Yttrocrit.  $R = (Ce, La, Y, Ca)$ .

II. Gruppe:  $(\text{NaFl} + n\text{AlFl}_2)$ .

1) Chiolith.

(a) = NaFl; (b) = AlFl<sub>2</sub>. $\frac{1}{2}$  Chiolith. (2a + 2b). $\frac{2}{3}$  do. (3a + 2b).

## III. Ordnung: Hexagonale.

I. Gruppe:  $(\text{RFl} + \text{CeFl}_2)$ .

1) Fluocerit. R = (Ce, Ln).

## IV. Ordnung: Triklinoëdrische.

I. Gruppe:  $(3\text{NaFl} + \text{AlFl}_2)$ .

1) Kryolith.

## Abtheilung C: Oxyhaloide.

## I. Ordnung: Tesserale.

I. Gruppe:  $(\text{CuCuCl} + \text{PbPbCl})$ .

1) Percylit.

## II. Ordnung: Tetragonale.

I. Gruppe:  $(\text{PbPbCl})$ .

1) Matlockit.

## IV. Ordnung: Rhombische.

I. Gruppe:  $(\text{Cu}_2\text{CuCl} + 3\text{H} + n\text{Cu}_2\text{CuCl} + 6\text{H})$ .(a)  $\text{Cu}_2\text{CuCl} + 3\text{H}$ ; (b)  $(\text{Cu}_2\text{CuCl} + 6\text{H})$ .

1) Atakamit.

A-Atakamit. (a).

 $\frac{1}{2}$  do. (a + b).

B-Atakamit. (b).

II. Gruppe:  $(\text{Pb}_2\text{PbCl})$ .

1) Mendipit.

## VII. Ordnung: Unbestimmte.

I. Gruppe:  $(\text{CeFl}_2 + 3\text{CeH})$ .

1) Hydrofluocerit.

**IV. Classe: Oxyde.****Abtheilung A: Einfache Oxyde.***I. Ordnung: Tesserale.*I. Gruppe:  $\bar{R}$ .

- 1) Arsenit.  $\bar{As}$ .
- 2) Senarmontit.  $\bar{Sb}$ .
- 3) Martit.  $\bar{Fe}$ .

II. Gruppe:  $\acute{C}u$ .

## 1) Cuprit.

(Rothkupfererz.)

- a) Krystallisirter Cuprit.
- b) Fasriger Cuprit oder Chalcotricht.
- c) Dichter Cuprit.

III. Gruppe:  $\acute{R}$ .1) Melaconit.  $\acute{Cu}$ .2) Periklas.  $\acute{Mg}$ .*II. Ordnung: Tetragonale.*I. Gruppe:  $\bar{R}$ .

## a) Typus des Anatases.

1) Anatas.  $\bar{Ti}$ .

## b) Typus des Rutils.

1) Rutil.  $\bar{Ti}$ .2) Kassiterit.  $\bar{Sn}$ .

(Zinnstein.)

*III. Ordnung: Hexagonale.*I. Gruppe:  $\bar{Si}$ .

Kiesel.

- 1) Krystallisirter Kiesel.
  - a) Bergkrystall.
  - b) Amethyst.
  - c) Eisenkiesel.
  - d) Quarz.
    - aa) Gemeiner Quarz.
    - bb) Milchquarz.
    - cc) Rosenquarz.

- dd) Siderit.
- ee) Prasem.
- ff) Avanturin.
- gg) Katzenauge.
- 2) Fasriger Kiesel.  
(Gelenkquarz.)
- 3) Amorpher Kiesel.
  - a) Chalcedon.
    - aa) Gemeiner Chalcedon.
    - bb) Mokkastein.
    - cc) Onyx.
    - dd) Karneol.
    - ff) Heliotrop.
    - gg) Plasma.
    - hh) Chrysopras.
  - b) Hornstein.
    - aa) Feuerstein.
    - bb) Kieselschiefer.
    - cc) Jaspis.

## II. Gruppe: $\ddot{S}i + n\ddot{H}$ .

- 1) Opal.
  - a) Hyalith.
  - b) Edler Opal.
  - c) Hydrophan.
  - d) Feueropal.
  - e) Gemeiner Opal.
  - f) Kascholong.
  - g) Perlsinter.
  - h) Kieselsinter.
  - i) Holzopal.
  - k) Jaspopal.
  - l) Menilith.

## III. Gruppe: $\ddot{P}b$ .

- 1) Plattnerit.

## IV. Gruppe: $\ddot{C}u$ .

- 1) Tenorit.

## V. Gruppe: $\ddot{Z}n$ .

- 1) Zinkit.  
(Rothzinkerz.)

VI. Gruppe:  $\ddot{R}$ .1) Eisenoxyd.  $\ddot{E}e$ .

- a) Krystallisirtes Eisenoxyd oder Eisenglanz.
- b) Dichtes Eisenoxyd oder Rotheisenerz.
- c) Fasriges Eisenoxyd oder Glaskopf.
- d) Erdiges Eisenoxyd oder Eisenrahm.

2) Thonerde.  $\ddot{A}l$ .

- a) Saphir.
- b) Rubin.
- c) Korund.
- d) Schmirgel.

VII. Gruppe:  $\ddot{A}l + 3\ddot{H}$ .

## 1) Hydrargillit.

- a) Krystallisirter Hydrargillit.
- b) Fasriger Hydrargillit.
- c) Dichter Hydrargillit.

VIII. Gruppe:  $\ddot{M}g + \ddot{H}$ .

## 1) Brucit.

- a) Krystallisirter Brucit.
- b) Fasriger Brucit oder Nermalith.

## IV. Ordnung: Rhombische.

I. Gruppe:  $\ddot{S}b$ .1) Valentinit.  
(Antimonblüthe.)II. Gruppe:  $\ddot{T}i$ .

## 1) Brookit.

III. Gruppe:  $\ddot{M}n$ .1) Pyrolusit.  
(Polianit.)

## VI. Ordnung: Triklinoëdrische.

I. Gruppe:  $\ddot{B} + 3\ddot{H}$ .

## 1) Sassolin.

## VII. Ordnung: Unbestimmte.

I. Gruppe:  $\ddot{T}e$ .

## 1) Tellurocker.



II. Gruppe:  $\ddot{R}$ .1) Wolframocker.  $\ddot{W}$ .2) Molybdänocker.  $\ddot{M}$ o.III. Gruppe:  $\ddot{S}b + 5\dot{H}$ .

1) Volgerit.

IV. Gruppe:  $\ddot{R} + n\dot{H}$ .1) Antimonocker.  $\ddot{S}b + n\dot{H}$ .2) Wismuthocker.  $\ddot{B}i + n\dot{H}$ .V. Gruppe:  $\dot{P}b$ .

1) Jossait.

(Glätte.)

VI. Gruppe:  $(\ddot{F}e + n\dot{H})$ .1) Turgit.  $\ddot{F}e_2 + \dot{H}$ .2) Brauneisenstein.  $\ddot{F}e_2 + 3\dot{H}$ .

a) Fasriger Brauneisenstein.

b) Dichter Brauneisenstein.

c) Erdiger Brauneisenstein.

d) Bohnerz.

e) Raseneisenstein.

3) Gelbeisenstein.  $\ddot{F}e + 2\dot{H}$ .

(Xanthosiderit.)

4) Quellerz.  $\ddot{F}e + 3\dot{H}$ .VII. Gruppe:  $\ddot{U} + n\dot{H}$ .

1) Uranocker.

(Gummierz.)

## Abtheilung B: Doppel-Oxyde derselben Radicale.

## II. Ordnung: Tetragonale.

I. Gruppe:  $\dot{M}n_2\ddot{M}n$ .

1) Hausmannit.

II. Gruppe:  $\dot{M}n\ddot{M}n$ .

1) Braunit.

## VII. Ordnung: Unbestimmte.

I. Gruppe:  $\dot{P}b_2\ddot{P}b$ .

1) Mennige.

**Abtheilung C: Verbindungen von Oxyden mit verschiedenen Radicalen.**

*VI. Ordnung: Monoklinoëdrische.*

I. Gruppe: ( $\dot{R}_3\ddot{Mn} + n\dot{R}\ddot{Mn}$ ).

(a) =  $\dot{R}_3\ddot{Mn}$ ; (b) = ( $\dot{R}\ddot{Mn}$ ).

1) Crednerit.  $\dot{R} = (\dot{Cu}, \dot{Mn})$ .

$\frac{1}{3}$  Crednerit. (3a + b).

$\frac{1}{2}$  do. (a + 1b).

$\frac{1}{4}$  do. (a + 9b).

*VII. Ordnung: Unbestimmte.*

I. Gruppe: ( $\dot{R} + m\ddot{Mn} + n\ddot{H}$ ).

1) Manganerz.

a) Kupfermanganerz.  $\dot{R} + (\dot{Cu}, \dot{Mn})$ .

b) Kobaltmanganerz.  $\dot{R} = (\dot{Co}, \dot{Mn})$ .

c) Barytmanganerz.  $\dot{R} = (\dot{Ba}, \dot{K}, \dot{Mn})$ .

aa) Psilomelan.

bb) Wad.

**V. Classe: Spinelloide oder Verbindungen von:**

$\dot{I}r, \dot{Cr}, \ddot{U}, \ddot{Fe}, \ddot{Mn}, \ddot{Al}$  und  $\ddot{B}$ .

**Abtheilung A: Spinelloide ohne Krystallwasser.**

*I. Ordnung: Tesserale.*

I. Gruppe:  $\dot{R}\ddot{R}$ .

1) Irit.  $\dot{R} = (\dot{I}r, \dot{Fe})$ ;  $\ddot{R} = (\ddot{I}r, \ddot{Os}, \ddot{Cr})$ .

2) Pittinit.  $\dot{R} < \ddot{U}$ ;  $\ddot{R} < \ddot{U}$ .

(Uranpecherz, Coracit.)

3) Chromit.  $\dot{R} = (\dot{Fe}, \dot{Mg})$ ;  $\ddot{R} = (\ddot{Cr}, \ddot{Al})$ .

(Chromeisen.)

4) Magnetit.  $\dot{Fe}\ddot{Fe}$ .

(Magneisen.)

5) Franklinit.  $\dot{R} = \dot{Zn}$ ;  $\ddot{R} = (\ddot{Fe}, \ddot{Mn})$ .

6) Rammelsbergit.  $\dot{R} = \dot{Mg}$ ;  $\ddot{R} = \ddot{Fe}$ .

7) Spinell.  $\ddot{R} < \ddot{Al}$ .

a) Zinkspinell.  $\dot{R} < \dot{Z}n$ .  
(Gahnit, Dysluit, Kreittonit, Automolith.)

b) Eisenspinell.  $\dot{R} < \dot{F}e$ .  
(Pleonast, Hercinit, Ceylonit.)

c) Talkspinell.  $\dot{R} < \dot{M}g$ .  
(Edler Spinell, Chlorospinell.)

II. Gruppe:  $\dot{M}g_3\ddot{B}_4$ .

1) Boracit.

III. Gruppe:  $(\dot{C}a, \ddot{B})$ .

1) Rhodizit.

IV. Ordnung: Rhombische.

I. Gruppe:  $\dot{H}\ddot{R}$ .

1) Manganit.  $\ddot{R} = \ddot{M}n$ .

2) Göthit.  $\ddot{R} = \ddot{F}e$ .

3) Diaspor.  $\ddot{R} = \ddot{A}l$ .

II. Gruppe:  $\dot{B}e\ddot{A}l$ .

1) Chrysoberyll.

Abtheilung B: Gewässerte Spinelloide.

III. Ordnung: Hexagonale.

I. Gruppe:  $\dot{M}g_6\ddot{A}l = 15\dot{H}$ .

1) Völknerit.  
(Hydrotalcit.)

II. Gruppe:  $\dot{M}g_9\ddot{A}l_2 + 12\dot{H}$ .

1) Houghit.

IV. Ordnung: Rhombische.

I. Gruppe:  $(\dot{C}a\ddot{A}l + 2\dot{H}) + 11$  p. C.  $SiFl_3$ .

1) Prosopit.

V. Ordnung: Monoklinoëdrische.

I. Gruppe:  $\dot{N}a\ddot{B}_2 + 10\dot{H}$ .

1) Borax.

II. Gruppe:  $\dot{A}m\ddot{B}_4 + 4\dot{H}$ .

1) Larderellit.

**VII. Ordnung: Unbestimmte.**I. Gruppe:  $\ddot{\text{Fe}}\ddot{\text{B}}_3 + 34\dot{\text{H}}$ .

1) Lagunit.

II. Gruppe:  $\dot{\text{R}}_3\ddot{\text{B}}_4 + 9\dot{\text{H}}$ .1) Talk-Hydroboracit.  $\dot{\text{R}} = (\dot{\text{Mg}}, \dot{\text{Ca}})$ .III. Gruppe:  $\dot{\text{R}}_3\ddot{\text{B}}_5 + 10\dot{\text{H}}$ .1) Natron-Hydroboracit.  $\dot{\text{R}} = (\dot{\text{Na}}, \dot{\text{Ca}})$ .IV. Gruppe:  $\dot{\text{Ca}}\ddot{\text{B}}_2 + 6\dot{\text{H}}$ .

1) Kalk-Hydroboracit.

V. Gruppe:  $\dot{\text{Ca}}\ddot{\text{B}}_2 + 4\dot{\text{H}}$ .

1) Bechit.

**VI. Classe: Silicate.****Abtheilung A: Silicate mit vorwaltenden einatomigen Basen.****II. Ordnung: Tetragonale.**I. Gruppe:  $\dot{\text{Mn}}_2\ddot{\text{Si}}$ .

1) Tephroit.

II. Gruppe:  $\dot{\text{Th}}_2\ddot{\text{Si}} + n\dot{\text{H}}$ .

1) Thorit.

(a) =  $\dot{\text{Th}}_2\ddot{\text{Si}}$ ; (b) =  $\dot{\text{H}}$ . $\frac{1}{2}$  Thorit. (3a + 4b). Orangit. $\frac{2}{1}$  do. (a + 2b). Gem. Thorit.III. Gruppe:  $\dot{\text{Zr}}_2\ddot{\text{Si}}$ .

1) Zirkon.

IV. Gruppe:  $3\text{B}_2\ddot{\text{Si}} + \dot{\text{H}}$ .1) Malakon.  $\text{B} = \dot{\text{Zr}}$ .2) Oerstedtit.  $\text{B} = (\dot{\text{Zr}}, \dot{\text{Ti}})$ .V. Gruppe:  $\dot{\text{Zr}}_4\ddot{\text{Si}}_2$ .

1) Auerbachit.

VI. Gruppe:  $2\dot{\text{R}}_4\ddot{\text{Si}}_3 + 5\dot{\text{H}}$ .1) Tachyaphaltit.  $\dot{\text{R}} = (\dot{\text{Zr}}, \dot{\text{Th}})$ .VII. Gruppe:  $(\dot{\text{Ca}}_3\ddot{\text{Si}}_4 + 4\dot{\text{H}})$ .

1) Gurolith.

VIII. Gruppe:  $\dot{C}a_2 \ddot{S}i_2 + 4\dot{H} + n\dot{K} \ddot{S}i_3$ .

(a) =  $\dot{C}a_2 \ddot{S}i_3 + 4\dot{H}$ ; (b) =  $\dot{K} \ddot{S}i_7$ .

1) Apophyllit.  
(Xylochlor.)

$\frac{1}{4}$  Apophyllit. (4a + b).

$\frac{2}{3}$  do. (9a + 2b).

$\frac{1}{2}$  do. (5a + b).

III. Ordnung: Hexagonale.

I. Gruppe:  $\dot{C}u\ddot{S}i + \dot{H}$ .

1) Dioptas.

II. Gruppe:  $\dot{F}e_4\ddot{S}i_3 + 2\dot{H} + xCl$ .

1) Pyrosmalit.

III. Gruppe:  $\dot{R}_2\ddot{S}i$ .

1) Willemit.  $\dot{R} = \dot{Z}n$ .

2) Troostit.  $\dot{R} = (\dot{Z}n, \dot{M}n)$ .

3) Phenakit.  $\dot{R} = \dot{B}e$ .

IV. Gruppe:  $\dot{R}_2\ddot{S}i + n\dot{H}$ .

1) Cerit.  $\dot{R} < (\dot{C}e, \dot{Z}n)$ .

(a) =  $\dot{R}_2\ddot{S}i$ ; (b) =  $\dot{H}$ .

$\frac{1}{2}$  Cerit. (a + b).

$\frac{2}{3}$  do. (2a + 3b).

V. Gruppe:  $\dot{R} \ddot{S}i$ .

1) Eudialith.  $\dot{R} = (\dot{Z}r, \dot{N}a, \dot{C}a, \dot{F}e)$ .  
(Eukolith.)

VI. Gruppe:  $3\dot{R} \ddot{S}i + 2\dot{H}$ .

1) Kataplejit.  $\dot{R} < (\dot{Z}r, \dot{N}a)$ .

IV. Ordnung: Rhombische.

I. Gruppe:  $(\dot{Z}n\ddot{S}i + \dot{H}) + n(2\dot{Z}n_2\ddot{S}i + 3\dot{H})$ .

(a) =  $(\dot{Z}n\ddot{S}i + \dot{H})$ ; (b) =  $(2\dot{Z}n_2\ddot{S}i + 3\dot{H})$ .

1) Zinksilicat.

A-Zinksilicat. (a).

$\frac{1}{4}$  do. (4a + b).

$\frac{1}{2}$  do. (2a + b).

$\frac{1}{3}$  do. (a + b).

B-Zinksilicat. (b).

II. Gruppe:  $\dot{R}_2\ddot{S}i$ .

a) Typus des Batrachits.

1) Knebelit.  $\dot{R} = (\dot{M}n, \dot{F}e)$ .2) Batrachit.  $\dot{R} = (\dot{M}g, \dot{C}a)$ .

b) Typus des Peridots.

1) Fayalit.  $\dot{R} = \dot{F}e$ .2) Chrysolith.  $\dot{R} = (\dot{F}e, \dot{M}g)$ .  
(Olivin, Hyalosiderit, Boltonit).3) Forsterit.  $\dot{R} = \dot{M}g$ .4) Monticellit.  $\dot{R} = (\dot{C}a, \dot{M}g)$ .III. Gruppe:  $\dot{M}g_2\ddot{S}i + n\dot{M}g_3MgFl$ .

1) Humit.

(a) =  $\dot{M}g_2\ddot{S}i$ ; (b) =  $\dot{M}g_3MgFl$ . $\frac{1}{2}$  Humit. (9a + b). $\frac{1}{3}$  do. (6a + b). $\frac{1}{4}$  do. (5a + b).IV. Gruppe:  $\dot{M}g_2\ddot{S}i + n\dot{M}gMgFl$ .

1) Chondrodit.

(a) =  $\dot{M}g_2\ddot{S}i$ ; (b) =  $\dot{M}gMgFl$ . $\frac{1}{2}$  Chondrodit. (3a + b).V. Gruppe:  $(2\dot{R}_2\ddot{S}i + \dot{H})$ .1) Villarsit.  $\dot{R} = (\dot{M}g, \dot{F}e)$ .VI. Gruppe:  $(B(\dot{H}))_2\ddot{S}i$ .1) Serpentin.  $B < (\dot{M}g, \dot{F}e, \dot{A}l)$ .

a) Krystallisirter rhombischer Serpentin.

b) Schieferiger Serpentin oder Antigorit.

c) Fasriger Serpentin oder Chrysotil.

d) Dichter Serpentin.

(Deweylith, Gymnit, Williamsit, Vorhauserit).

VII. Gruppe:  $2\dot{M}g\ddot{S}i + \dot{H}$ .

1) Pikrosmin.

VIII. Gruppe:  $(3\dot{C}a\ddot{S}i + \dot{B}e_2\ddot{S}i_2) + NaFl$ .

1) Leucophan.

(Melinophan.)

IX. Gruppe:  $(\dot{C}a\ddot{S}i_2 + \dot{C}a\ddot{B} + \dot{H})$ .

1) Datolith.

X. Gruppe:  $(\dot{\text{Ca}}\dot{\text{Si}}_2 + \dot{\text{Ca}}\ddot{\text{B}} + 2\dot{\text{H}})$ .

1) Botryolith.

XI. Gruppe:  $\dot{\text{Ca}}\dot{\text{Si}}_2 + 2\dot{\text{H}}$ .

1) Okenit.

V. Ordnung: *Monoklinoëdrische*.

I. Gruppe:  $\text{B}_8\dot{\text{Si}}_3$ .

1) Gadolinit.  $\text{B} = (\dot{\text{Y}}, \dot{\text{Be}}, \dot{\text{Ce}}, \dot{\text{Fe}})$ .

2) Euklas.  $\text{B} = (\dot{\text{Be}}, \ddot{\text{Al}})$ .

II. Gruppe:  $\text{B}_2\dot{\text{Si}} + n\text{B}_2\dot{\text{Si}}_3$ .

(a) =  $\text{B}_2\dot{\text{Si}}$ ; (b) =  $\text{B}_2\dot{\text{Si}}_3$ .

Pyroxen.

I. Sippe: Hypersthen.

Spaltbar  $\infty P \infty$  sehr vollkommen,  $\infty P$  deutlich,  
( $\infty P \infty$ ) undeutlich.

1) Eisen-Talk-Hypersthen oder Paulit.  $\text{B} < (\dot{\text{Fe}}, \dot{\text{Mg}})$ .

$\frac{2}{3}$  Paulit.  $(5a + 3b)$ .

$\frac{1}{3}$  do.  $(3a + 2b)$ .

$\frac{2}{3}$  do.  $(5a + 4b)$ .

$\frac{1}{3}$  do.  $(3a + 4b)$ .

2) Eisen-Natron-Hypersthen oder Aegyryn.  $\text{B} < (\dot{\text{Fe}}, \dot{\text{Na}})$ .

$\frac{2}{3}$  Aegyryn.  $(3a + 2b)$ .

3) Natron-Hypersthen oder Akmit.  $\text{B} = (\dot{\text{Na}}, \ddot{\text{Fe}})$ .

$\frac{2}{3}$  Akmit.  $(3a + 5b)$ .

4) Lithion-Hypersthen oder Spodumen.  $\text{B} = (\dot{\text{Li}}, \ddot{\text{Al}})$ .

$\frac{2}{3}$  Spodumen.  $(3a + 2b)$ .

$\frac{1}{3}$  do.  $(5a + 4b)$ .

$\frac{1}{3}$  do.  $(a + b)$ .

$\frac{2}{3}$  do.  $(3a + 4b)$ .

II. Sippe: Augit.

Spaltbar  $\infty P$  vollkommen,  $\infty P \infty$  und ( $\infty P \infty$ ) undeutlich.

1) Mangan-Augit.

$\frac{1}{2}$  Mangan-Augit.  $(a + b)$ .

a) Rhodonit.  $\text{B} < \dot{\text{Mn}}$ .

b) Fowlerit.  $\text{B} < (\dot{\text{Mn}}, \dot{\text{Zn}})$ .

c) Jeffersonit.  $\text{B} < (\dot{\text{Mn}}, \dot{\text{Fe}}, \dot{\text{Zn}})$ .

d) Bustamit.  $\text{B} < (\dot{\text{Mn}}, \dot{\text{Ca}})$ .

- 2) Eisen-Talk-Augit oder Hedenbergit.  $B < (\dot{\text{F}}e, \dot{\text{M}}g, \ddot{\text{F}}e, \ddot{\text{A}}l).$   
 $\frac{1}{2}$  Hedenbergit.  $(a + b).$   
 $\frac{2}{3}$  do.  $(4a + 5b).$   
 $\frac{3}{4}$  do.  $(3a + 5b).$
- 3) Eisen-Kalk-Talk-Augit.  $B < (\dot{\text{F}}e, \dot{\text{C}}a, \dot{\text{M}}g, \ddot{\text{F}}e, \ddot{\text{A}}l).$   
 (Gemeiner Augit, Breislakit.)  
 $\frac{1}{2}$  Augit.  $(2a + b).$   
 $\frac{1}{3}$  do.  $(a + b).$   
 $\frac{2}{3}$  do.  $(4a + 5b).$
- 4) Kalk-Talk-Augit oder Diopsid.  $B < (\dot{\text{C}}a, \dot{\text{M}}g, \ddot{\text{A}}l).$   
 (Baikalit, Fassait, Pyrgon.)  
 $\frac{1}{2}$  Diopsid.  $(5a + 4b).$   
 $\frac{1}{3}$  do.  $(a + b).$   
 $\frac{2}{3}$  do.  $(3a + 5b).$
- 5) Talk-Augit oder Eustatit.  $B < \dot{\text{M}}g.$   
 $\frac{1}{2}$  Eustatit.  $(5a + 4b).$

## III. Sippe: Salit.

Spaltbar  $0P$  vollkommen,  $\infty P$  deutlich.

- 1) Talk-Kalk-Salit oder Malakolith.  $B < (\dot{\text{C}}a, \dot{\text{M}}g, \ddot{\text{A}}l).$   
 Wie Diopsid.

## IV. Sippe: Amphibol.

Spaltbar  $\infty P_2$  vollkommen,  $\infty P \infty$  und  $(\infty P \infty)$  undeutlich.

- 1) Mangan-Amphibol.  $B < \dot{\text{M}}n.$   
 $\frac{1}{2}$  Mangan-Amphibol.  $(3a + 4b).$
- 2) Eisen-Amphibol oder Danemorit.  $B < \dot{\text{F}}e.$   
 $\frac{1}{2}$  Danemorit.  $(a + b).$
- 3) Eisen-Natron-Amphibol oder Arfvedsonit.  $B < (\dot{\text{F}}e, \dot{\text{N}}a).$   
 $\frac{1}{2}$  Arfvedsonit.  $(3a + 4b).$
- 4) Eisen-Kalk-Talk-Amphibol oder Hornblende.  
 $B < (\dot{\text{F}}e, \dot{\text{C}}a, \dot{\text{M}}g, \ddot{\text{A}}l).$   
 (Carinthin, Pargasit, Calamit, Uralit, Basaltische Hornblende.)

A-Hornblende. (a).

- $\frac{1}{2}$  do.  $(7a + b).$   
 $\frac{1}{3}$  do.  $(6a + b).$   
 $\frac{1}{4}$  do.  $(5a + b).$   
 $\frac{1}{5}$  do.  $(3a + b).$   
 $\frac{1}{6}$  do.  $(4a + 3b).$



5) Kalk-Talk-Amphibol oder Grammatit.  $B < (\overset{\cdot}{\text{Ca}}, \overset{\cdot}{\text{Mg}}, \overset{\cdot}{\text{Al}})$ .  
(Strahlstein, Nordenskiöldit, Tremolith, Ropholith.)

$\frac{1}{3}$	Grammatit.	$(6a + b)$ .
$\frac{1}{4}$	do.	$(a + b)$ .
$\frac{1}{5}$	do.	$(4a + 5b)$ .
$\frac{2}{5}$	do.	$(2a + 3b)$ .
$\frac{3}{5}$	do.	$(3a + 5b)$ .
$\frac{2}{3}$	do.	$(a + 2b)$ .

III. Gruppe:  $(B(\overset{\cdot}{\text{H}}))_2\overset{\cdot}{\text{Si}} + n(B(\overset{\cdot}{\text{H}}))_2\overset{\cdot}{\text{Si}}_3$ .

(a) =  $(B(\overset{\cdot}{\text{H}}))_2\overset{\cdot}{\text{Si}}$ ; (b) =  $(B(\overset{\cdot}{\text{H}}))_2\overset{\cdot}{\text{Si}}_3$ .

Pyroxenoide.

A. Krystallisirte Pyroxenoide.

I. Sippe: Diallag.

Spaltbar  $\infty P \infty$  sehr vollkommen, ( $\infty P \infty$ ) und  $\infty P$   
weniger deutlich.

1) Eisen-Talk-Diallag oder Bronzit.  $B < (\overset{\cdot}{\text{Mg}}, \overset{\cdot}{\text{Fe}})$ .  
(Pitkärantit z. Th. Traversellit z. Th.)

$\frac{1}{3}$	Bronzit.	$(3a + 2b)$ .
$\frac{1}{4}$	do.	$(4a + 3b)$ .
$\frac{1}{5}$	do.	$(5a + 4b)$ .

2) Talk-Diallag oder Schillerspath.  $B < \overset{\cdot}{\text{Mg}}$ .  
(Monoklinoëdrischer Serpentin, Marmolith.)

A-Schillerspath. (a).

$\frac{1}{6}$	do.	$(10a + b)$ .
---------------	-----	---------------

3) Kalk-Talk-Diallag.  $B < (\overset{\cdot}{\text{Ca}}, \overset{\cdot}{\text{Mg}})$ .  
(Gemeiner Diallag, Smaragdit.)

$\frac{1}{2}$	Diallag.	$(2a + b)$ .
$\frac{2}{3}$	do.	$(5a + 3b)$ .
$\frac{3}{4}$	do.	$(4a + 3b)$ .

II. Sippe: Anthophyllit.

Spaltbar  $\infty P \infty$ ,  $\infty P_2$  und ( $\infty P \infty$ ).

1) Eisen-Talk-Anthophyllit.  $B < (\overset{\cdot}{\text{Fe}}, \overset{\cdot}{\text{Mg}})$ .  
(Gemeiner Anthophyllit, Commingtonit, Traversellit z. Th.  
Pitkärantit z. Th.)

$\frac{1}{3}$	Anthophyllit.	$(5a + 4b)$ .
$\frac{2}{4}$	do.	$(4a + 5b)$ .
$\frac{3}{4}$	do.	$(3a + 4b)$ .
$\frac{3}{5}$	do.	$(2a + 3b)$ .

2) Kalk-Anthophyllit.  $B < (\dot{C}a, \dot{M}g)$ .

† Kalk-Anthophyllit.  $(a + b)$ .

### III. Sippe: Talk.

Ausgezeichnete Spaltbarkeit nach einer Richtung, weniger deutlich nach einigen anderen Richtungen.  $\infty P_2 125^\circ 50'$  (Scheerer.)

1) Gemeiner Talk.  $B < \dot{M}g$ .

(Talkoid.)

$\frac{2}{3}$  Talk.  $(5a + 3b)$ .

† do.  $(a + b)$ .

$\frac{4}{3}$  do.  $(3a + 4b)$ .

$\frac{3}{2}$  do.  $(2a + 3b)$ .

$\frac{5}{2}$  do.  $(3a + 5b)$ .

$\frac{7}{2}$  do.  $(a + 2b)$

B-Talk.  $(b)$ .

### B. Fasrige Pyroxenoide oder Asbeste.

1) Eisen-Natron-Asbest oder Krokydolith.  $B < (\dot{F}e, \dot{N}a)$

$\frac{2}{3}$  Krokydolith.  $(2a + 3b)$ .

$\frac{7}{2}$  do.  $(a + 2b)$ .

2) Kalk-Talk-Asbest.  $B < (\dot{C}a, \dot{M}g, \dot{A}l)$ .

(Gemeiner Asbest, Bergkork.)

† Asbest.  $(a + b)$ .

3) Talk-Asbest.  $B < \dot{M}g$ .

$\frac{4}{3}$  Talk-Asbest.  $(3a + 4b)$ .

### C. Dichte Pyroxenoide.

1) Nephrit.  $B < (\dot{C}a, \dot{M}g)$ .

† Nephrit.  $(a + b)$ .

2) Speckstein.  $B < (\dot{M}g, \dot{A}l)$ .

(Topfstein, Meerschaum, Neolith.)

$\frac{1}{3}$  Speckstein.  $(5a + b)$ .

$\frac{1}{4}$  do.  $(4a + b)$ .

$\frac{1}{3}$  do.  $(3a + b)$ .

$\frac{4}{3}$  do.  $(4a + 5b)$ . Topfstein.

$\frac{5}{3}$  do.  $(3a + 5b)$ .

† do.  $(a + 2b)$ .

### IV. Gruppe: $\dot{C}a\dot{S}i$ .

1) Wollastonit.

V. Grupp:  $4\dot{\text{Ca}}\ddot{\text{Si}} + (\dot{\text{R}}\ddot{\text{Si}} + \dot{\text{H}})$ .1) Stellit.  $\dot{\text{R}} = \dot{\text{Mg}}$ .2) Pektolith.  $\dot{\text{R}} = \dot{\text{Na}}$ .VI. Ordnung: *Monoklinoëdrische*.I. Gruppe:  $(\text{B}_2\ddot{\text{Si}} + n\text{B}_2\ddot{\text{Si}}_3)$ .(a) =  $\text{B}_2\ddot{\text{Si}}$ ; (b) =  $\text{B}_2\ddot{\text{Si}}_3$ .

## Babingtonite.

1) Pajsbergit.  $\text{B} < (\dot{\text{Mn}}, \dot{\text{Ca}})$ . $\frac{2}{3}$  Pajsbergit.  $(4a + 3b)$ .2) Babingtonit.  $\text{B} < (\dot{\text{Fe}}, \dot{\text{Ca}})$ . $\frac{2}{3}$  Babingtonit.  $(a + 3b)$ .3) Danburit.  $\text{B} = (\ddot{\text{B}}, \dot{\text{Ca}})$ .

A-Danburit. (a).

 $\frac{1}{2}$  do.  $(3a + b)$ .4) Pyralloth.  $\text{B} = (\dot{\text{Ca}}, \dot{\text{Mg}} (\dot{\text{H}}))$ . $\frac{2}{3}$  Pyralloth.  $(a + 3b)$ .VII. Ordnung. *Unbestimmte*.I. Gruppe:  $\dot{\text{Ca}}\ddot{\text{Si}}_m + n\dot{\text{H}}$ .

1) Kieselkupfer.

II. Gruppe:  $2(\dot{\text{Cu}}\ddot{\text{Si}}_2 + 15\dot{\text{H}}) + \dot{\text{Cu}}_2\ddot{\text{P}}$ .

1) Demidowit.

III. Gruppe:  $\dot{\text{Ni}}\ddot{\text{Si}}_m + n\dot{\text{H}}$ .

1) Kieselnickel.

IV. Gruppe:  $\dot{\text{R}}_2\ddot{\text{Si}}_2 + 12\dot{\text{H}}$ .1) Chlorophäit.  $\dot{\text{R}} < (\dot{\text{Fe}}, \dot{\text{Mg}})$ .V. Gruppe:  $\dot{\text{R}}\ddot{\text{Si}}_m + n\dot{\text{H}}$ .1) Glaukonit.  $\dot{\text{R}} < (\dot{\text{Fe}}, \dot{\text{K}})$ .

(Grünerde.)

VI. Gruppe:  $\dot{\text{Mg}}\ddot{\text{Si}}_m + n\dot{\text{H}}$ .

1) Kieseltalk.

(Pikrophyll, Hydrophit, Kerolit, Dermatit, Aphrodit, Retinalith, Saponit.)

Abtheilung B: Silicate der Basen: ( $\dot{R}\bar{R}$ )( $\dot{R}\bar{R}\bar{R}$ ) und ( $\dot{R}\bar{R}$ ).

## I. Ordnung: Tesserale.

I. Gruppe: ( $\dot{R}\bar{R}$ )<sub>3</sub>Si<sub>3</sub> +  $\dot{H}$ .1) Tritomit.  $\dot{R} = (\dot{C}e, \dot{L}a, \dot{C}a)$ ;  $\bar{R} = (\bar{C}e, \bar{A}l)$ .II. Gruppe: ( $\dot{R}\bar{R}$ )<sub>2</sub>Si.

## 1) Granat.

a) Chrom-Granat oder Uwarowit.  $\bar{R} = (\bar{C}r, \bar{A}l)$ .b) Eisen-Granat oder Aplom.  $\bar{R} = (\bar{F}e, \bar{A}l)$ .  
(Colophonit.)c) Thon-Granat.  $\bar{R} = \bar{A}l$ .aa) Chrom-Thon-Granat oder Pyrop.  $\dot{R} = (\dot{C}r, \dot{C}a)$ .bb) Eisen-Thon-Granat oder Almandin.  $\dot{R} < \dot{F}e$ .cc) Mangan-Thon-Granat.  $\dot{R} < \dot{M}n$ .dd) Kalk-Thon-Granat.  $\dot{R} < \dot{C}a$ .

(Kancelstein, Essonit, Rumanzowit, Grossular.)

ee) Talk-Thon-Granat oder Melanit.  $\dot{R} < \dot{M}g$ .III. Gruppe: ( $\dot{R}\bar{R}$ )<sub>2</sub>Si + nX.1) Helvin.  $3\dot{R}_2\bar{S}i + \dot{M}n.\dot{R} = (\dot{M}n, \dot{F}e, \dot{B}e)$ .2) Shorlamit.  $3(\dot{R}\bar{R})_2\bar{S}i + \dot{C}a\bar{T}i_2.\dot{R} = \dot{C}a$ ;  $\bar{R} = \bar{F}e$ .  
(Ivaarit.)3) Hauyn.  $3(\dot{R}\bar{A}l)_2\bar{S}i + \dot{C}a\bar{S}.\dot{R} < \dot{C}a$ .4) Sodalith.  $6(\dot{R}\bar{A}l)_2\bar{S}i + NaCl.\dot{R} < \dot{N}a$ .5) Nosean.  $6(\dot{R}\bar{A}l)_2\bar{S}i + \dot{N}a\bar{S}.\dot{R} < \dot{N}a$ .IV. Gruppe: ( $\dot{R}\bar{R}$ )<sub>2</sub>Si +  $\dot{H}$  + nNa $\bar{S}$ .(a) = ( $\dot{R}\bar{R}$ )<sub>2</sub>Si +  $\dot{H}$ ; (b) = Na $\bar{S}$ .

## 1) Ittnerit.

 $\frac{1}{2}$  Ittnerit. (15a + b). $\frac{1}{3}$  do. (9a + b).V. Gruppe:  $6(\dot{R}\bar{A}l)_3\bar{S}i_2 + \dot{N}a\bar{S}$ .1) Lasurstein.  $\dot{R} = (\dot{C}a, \dot{N}a)$ .

a) Blauer Lasurstein.

b) Violetter Lasurstein.

c) Skolopsit. Grau.

VI. Gruppe:  $(\dot{R}\bar{R})\bar{S}i + \dot{H}$

1) Analcim.

a) Talk-Analcim.  $\dot{R} = \dot{M}g$ .

b) Natron-Analcim.  $\dot{R} = \dot{N}a$ .  
(Cuboit, Eudaeophit)

VII. Gruppe:  $(\dot{R}\bar{R})\bar{S}i$ .

1) Leucit.  $\dot{R} < \dot{K}$ ;  $\bar{R} = \bar{A}l$ .  
(Berzelin.)

II. Ordnung: Tetragonale.

I. Gruppe:  $(\dot{R}\bar{R})_2\bar{S}i$ .

1) Gehlenit.  $\dot{R} < (\dot{C}a, \dot{M}g)$ .

II. Gruppe:  $(\dot{R}\bar{R})_2\bar{S}i + n\dot{H}$ .

(a) =  $(\dot{R}\bar{R})_2\bar{S}i$ ; (b) =  $\dot{H}$ .

1) Idokras.

a) Kupfer-Idokras oder Cyprin.  $\dot{R} = (\dot{C}u, \dot{C}a)$ .

b) Eisen-Idokras.  $\dot{R} = (\dot{F}e, \dot{C}a)$ .

c) Mangan-Idokras.  $\dot{R} = (\dot{M}n, \dot{C}a)$ .

d) Talk-Idokras oder Frugardit.  $\dot{R} = (\dot{M}g, \dot{C}a)$ .

e) Kalk-Idokras oder Vesuvian.  $\dot{R} < \dot{C}a$ .

A-Vesuvian. (a).

$\frac{1}{2}$  do.  $(6a + b)$ .

$\frac{2}{3}$  do.  $(9a + 2b)$ .

$\frac{1}{3}$  do.  $(4a + b)$ .

f) Natron-Idokras oder Jewreinowit.  $\dot{R} = (\dot{N}a, \dot{C}a)$ .

III. Gruppe:  $(\dot{R}\bar{R})_2\bar{S}i + n(\dot{R}\bar{R})\bar{S}a$ .

(a) =  $(\dot{R}\bar{R})_2\bar{S}i$ ; (b) =  $(\dot{R}\bar{R})\bar{S}i$ .

Wernerite.

1) Talk-Wernerit oder Humboldtith.  $\dot{R} < (\dot{M}g, \dot{C}a)$ .  
(Melilith, Sommervillit.)

A-Humboldtith. (a). Melilith.

$\frac{1}{2}$  do.  $(3a + b)$ . Humboldtith.

2) Kalk-Wernerit oder Skapolith.  $\dot{R} < (\dot{C}a, \dot{N}a)$ .

a) Krystallisirte Skapolithe.

(Sarkolith, Mejonit, Stroganowit, Nuttalth, Eckerbergit, Coeserit  
Dipyr.)

A-Skapolith. (a). Sarkolith, Mejonit.

$\frac{1}{2}$  do.  $(3a + b)$ . Mejoalit.

$\frac{1}{2}$	Skapolith.	(2a + b).	Skapolith.
$\frac{2}{3}$	do.	(3a + 2b).	Stroganowit.
$\frac{1}{3}$	do.	(a + b).	Skapolith.
$\frac{1}{4}$	do.	(3a + 4b).	Skapolith, Eckeb bergit, Nuttalth.
$\frac{2}{5}$	do.	(2a + 3b).	
$\frac{2}{7}$	do.	(a + 2b).	Couzeranit.
$\frac{1}{7}$	do.	(a + 3b).	Skapolith.
$\frac{1}{8}$	do.	(a + 6b).	Dipyr.
$\frac{1}{9}$	do.	(a + 12b).	Skapolith.

b) Dichter Skapolith oder Saussurit.  
(Glaukolith.)

A-Saussurit. (a).			
$\frac{1}{2}$	do.	(6a + b).	Saussurit.
$\frac{1}{3}$	do.	(3a + b).	
$\frac{2}{3}$	do.	(3a + 2b).	Saussurit.
$\frac{1}{4}$	do.	(a + b).	Glaukolith.
$\frac{2}{5}$	do.	(2a + 3b).	

IV. Gruppe:  $(\bar{R}\bar{R})_4\bar{Si}_2 + 3\bar{H}$ .

1) Edingtonit.  $\bar{R} = \bar{Ba}$ ;  $\bar{R} = \bar{Al}$ .

V. Gruppe:  $(\bar{R}\bar{R})_4\bar{Si}_2 + 9\bar{H}$ .

1) Faujasit.  $\bar{R} = (\bar{Ca}, \bar{Na})$ .

III. Ordnung: Hexagonale.

I Gruppe:  $(\bar{Be}\bar{Al})\bar{Si}$ .

1) Beryll  
(Smaragd.)

II. Gruppe:  $(\bar{R}\bar{R})_2\bar{Si}_2$ .

1) Turmalin.  $\bar{R} < (\bar{Al}, \bar{B})$ .

- a) Eisen-Turmalin.  $\bar{R} < \bar{Fe}$ .
- b) Mangan-Turmalin.  $\bar{R} < \bar{Mn}$ .
- c) Talk-Turmalin.  $\bar{R} < \bar{Mg}$ .
- d) Lithion-Turmalin.  $\bar{R} < \bar{Li}$ .

III. Gruppe:  $(\bar{R}\bar{R}(\bar{H}))_2\bar{Si}$ .

1) Xanthophyllit.  $\bar{R} < \bar{Mg}$ .  
(Brandisit, Seybertit, Disterrit.)

IV. Gruppe:  $(\dot{R}\ddot{R}(\dot{H}))_6\ddot{S}i$ .

- 1) Holmit.  $\dot{R} < \dot{M}g$ .  
(Clintonit, Chrysophan.)

V. Gruppe:  $(\dot{R}\ddot{R}(\dot{H}))_3\ddot{S}i$ .

- 1) Aphrosiderit.  $\dot{R} < \dot{F}e$ .

VI. Gruppe:  $((\dot{R}\ddot{R})_4\ddot{S}i + 2\dot{H} + n(\dot{R}\ddot{R})_2\ddot{S}i + \dot{H})$ .

(a) =  $((\dot{R}\ddot{R})_4\ddot{S}i + 2\dot{H})$ ; (b) =  $((\dot{R}\ddot{R})_2\ddot{S}i + \dot{H})$ .

Einaxige Chloride.

- 1) Cronstedtit.  $\dot{R} < \dot{F}e$ ;  $\ddot{R} < \ddot{F}e$ .  
(Owenit, Thuringit, Sideroschisolith?)

$\frac{1}{2}$  Cronstedtit. (2a + b).

- 2) Leuchtenbergit.  $\dot{R} < \dot{M}g$ ;  $\ddot{R} < \ddot{A}l$ .  
(Pennin.)

$\frac{1}{2}$  Leuchtenbergit. (a + 2b). Leuchtenbergit.

$\frac{1}{2}$  do. (a + 8b). Pennin.

VII. Gruppe:  $(\dot{R}\ddot{R})_2\ddot{S}i$ .

Biotite.

- 1) Eisen-Biotit oder Lepidomelan.  $\dot{R} < \dot{F}e$ .

- 2) Talk-Biotit oder Rubellan.  $\dot{R} < \dot{M}g$ .

VIII Gruppe:  $(\dot{R}\ddot{R})_2\ddot{S}i + n\dot{H}$ .

- 1) Eukamptit.  $3(\dot{R}\ddot{R})_2\ddot{S}i + \dot{H}$ .  $\dot{R} = (\dot{M}g, \dot{F}e)$ .

- 2) Voigtit.  $(\dot{R}\ddot{R})_2\ddot{S}i + \dot{H}$ .  $\dot{R} = (\dot{M}g, \dot{F}e)$ .

IX. Gruppe:  $(\dot{R}\ddot{R})\ddot{S}i + n\dot{H}$ .

Chabasite.

- 1) Phakolith.  $4(\dot{R}\ddot{R})\ddot{S}i + 5\dot{H}$ .

- a) Kalk-Phakolith.  $\dot{R} < \dot{C}a$ .

- b) Kali-Phakolith oder Herschelit.  $\dot{R} < \dot{K}$ .

- 2) Levyn.  $3(\dot{R}\ddot{R})\ddot{S}i + 4\dot{H}$ .  $\dot{R} < \dot{C}a$ .

- 3) Chabasit.  $2(\dot{R}\ddot{R})\ddot{S}i + 3\dot{H}$ .

- a) Kalk-Chabasit.  $\dot{R} < \dot{C}a$ .

(Acadiolith, Haydenit.)

- b) Natron-Chabasit oder Gmelinit.  $\dot{R} < \dot{N}a$ .

X. Gruppe:  $(16(2(\dot{R}\ddot{R})\ddot{S}i + \dot{H}) + \dot{C}a_2\ddot{P})$ .

- 1) Ledererit.  $\dot{R} = (\dot{C}a, \dot{N}a)$ .

XI. Gruppe:  $(\dot{R}\bar{R})_7\bar{S}i_4$ .

1) Nephelin.  $\dot{R} < (\dot{N}a, \dot{K})$ .

a) Krystallisirter Nephelin.

b) Dichter Nephelin oder Eläolith.

XII. Gruppe:  $((\dot{R}\bar{R})_7\bar{S}i + \dot{C}a\bar{C} + \dot{H})$ .

1) Cancrinit.

XIII. Gruppe:  $((\dot{R}\bar{R})_7\bar{S}i_4 + 2\dot{H})$ .

1) Liebenerit.  $\dot{R} < \dot{K}$ .

IV. Ordnung: Rhombische.

I. Gruppe:  $(\dot{R}\bar{R})_8\bar{S}i_3$ .

1) Lievrit.  $\bar{R} = \bar{F}e$ ;  $\dot{R} = (\dot{F}e, \dot{C}a)$ .  
(Wehrlit.)

II. Gruppe:  $(\dot{R}\bar{R})_4\bar{S}i_3 + \dot{H}$ .

1) Xylith.  $\bar{R} = \bar{F}e$ ;  $\dot{R} = (\dot{C}a, \dot{M}g)$ .

III. Gruppe:  $(\dot{R}\bar{R})_8\bar{S}i_5$ .

1) Cordierit.  $\dot{R} < (\dot{M}g, \dot{F}e)$ ;  $\bar{R} = \bar{A}l$ .

IV. Gruppe:  $(\dot{R}\bar{R}(\dot{H}))_8\bar{S}i_5$ .

a) Typus des Cordierits.

1) Pinit.  $\dot{R} < (\dot{F}e, \dot{M}g, \dot{K})$ .  
(Aspasiolith, Gieseckit.)

b) Typus des Killinit.

1) Killinit.  $\dot{R} < \dot{K}$ .

V. Gruppe:  $(\dot{R}\bar{R})_8\bar{S}i_5 + n\dot{H}$ .

Cordieroide.  $\dot{R} = (\dot{F}e, \dot{M}g, \dot{K})$ ;  $\bar{R} = (\bar{A}l, \bar{F}e)$ .

1) Esmarkit.  $(\dot{R}\bar{R})_8\bar{S}i_5 + 2\dot{H}$ .  
(Iberit, Praseolith.)

2) Gigantolith.  $2(\dot{R}\bar{R})_8\bar{S}i_5 + 5\dot{H}$ .  
(Ottrelith, Groppit, Chlorophyllit.)

3) Fahlunit.  $(\dot{R}\bar{R})_8\bar{S}i_5 + 4\dot{H}$ .  
(Bonsdorft, Weissit.)

4) Pyrargillit.  $(\dot{R}\bar{R})_8\bar{S}i_5 + 8\dot{H}$ .  
(Auroлит.)



VI. Gruppe:  $((\dot{R}\ddot{R}),\ddot{S}i + n(\dot{R}\ddot{R})\ddot{S}i) + xFl.$

Zweiaxige Glimmer.

$(a) = (\dot{R}\ddot{R})_2\ddot{S}i; (b) = (\dot{R}\ddot{R})\ddot{S}i.$

1) Chrom-Glimmer oder Fuchsit.  $\ddot{R} = (\dot{A}l, \ddot{G}r): \dot{R} < \dot{K}$   
 $\frac{1}{2}$  Fuchsit.  $(a + 2b).$

2) Talk-Glimmer oder Phlogopit.  $\dot{R} < (\dot{M}g, \dot{K}).$   
 A-Phlogopit. (a).

3) Lithion-Glimmer oder Lepidolith.  $\dot{R} < (\dot{L}i, \dot{K}).$

- $\frac{1}{2}$  Lepidolith.  $(a + b).$
- $\frac{2}{3}$  do.  $(3a + 4b).$
- $\frac{2}{3}$  do.  $(a + 2b).$
- $\frac{2}{3}$  do.  $(2a + 9b).$

4) Kali-Glimmer oder Muskowit.  $\dot{R} < \dot{K}.$

- $\frac{1}{2}$  Muskowit.  $(3a + b).$
- $\frac{1}{2}$  do.  $(2a + b).$
- $\frac{2}{3}$  do.  $(3a + 2b).$
- $\frac{1}{2}$  do.  $(a + b).$
- $\frac{1}{2}$  do.  $(a + 3b).$

VII. Gruppe:  $((\dot{R}\ddot{R}(\dot{H})),\ddot{S}i + n(\dot{R}\ddot{R}(\dot{H}))\ddot{S}i).$

$(a) = (\dot{R}\ddot{R}(\dot{H}))_2\ddot{S}i; (b) = (\dot{R}\ddot{R}(\dot{H}))\ddot{S}i.$

Margarodite.  $\dot{R} < (\dot{M}g, \dot{C}a, \dot{K}).$

a) Krystallinische Margarodite.

(Talcit, Damourit, Sericit, Pyrophyllit.)

A-Margarodit. (a). Talcit.

- $\frac{1}{2}$  do.  $(6a + b).$
  - $\frac{1}{2}$  do.  $(3a + b).$
  - $\frac{1}{2}$  do.  $(2a + b).$
  - $\frac{1}{2}$  do.  $(a + b).$
  - $\frac{1}{2}$  do.  $(a + 6b).$
- } Margarodit.  
 } Sericit.  
 } Damourit.  
 } Pyrophyllit von  
 Pyschminsk.

b) Dichte Margarodite oder Agalmatolithe.  
 (Dysintribit.)

- $\frac{2}{3}$  Agalmatolith.  $(3a + 2b).$
  - $\frac{2}{3}$  do.  $(3a + 4b).$
  - $\frac{2}{3}$  do.  $(a + 3b).$
- } Agalmatolith.

VIII Gruppe:  $(\dot{R}\ddot{R})_5\ddot{S}i_2 + n\dot{H}$ .

Prennite.

- 1) Rosellan.  $2(\dot{R}\ddot{R})_5\ddot{S}i_2 + 3\dot{H}$ .  $\dot{R} = (\dot{Ca}, \dot{Mg}, \dot{Fe})$ .
- 2) Prehnit.  $(\dot{R}\ddot{R})_5\ddot{S}i_2 + 3\dot{H}$ .
  - a) Eisen-Prehnit oder Kirwanit.  $\dot{R} = (\dot{Fe}, \dot{Ca})$ .
  - b) Talk-Prehnit oder Polyargit.  $\dot{R} < (\dot{Mg}, \dot{Ca}, \dot{Fe})$ .  
(Huronit.)
  - c) Kalk-Prehnit.  $\dot{R} = \dot{Ca}$ .

IX. Gruppe:  $(\dot{R}\ddot{R})_2\ddot{S}i + \dot{H}$ .

Thomsonite.

- 1) Mangan-Thomsonit oder Karpholith.  $\dot{R} < \dot{Mn}$ .
- 2) Talk-Thomsonit.  $\dot{R} = (\dot{Mg}, \dot{Ca})$ .
  - a) Krystallisirter Talk-Thomsonit.
  - b) Dichter Talk-Thomsonit oder Challith.
- 3) Kalk-Thomsonit.  $\dot{R} < (\dot{Ca}, \dot{Na})$ .  
(Comptonit, Karphostilbit, Ozarkit.)

X. Gruppe:  $2(\dot{R}\ddot{R})_2\ddot{S}i_2 + 3\dot{H}$ .

- 1) Parastilbit.  $\dot{R} < \dot{Ca}$ .

XI. Gruppe:  $(\dot{R}\ddot{R})_2\ddot{S}i_2 + 2\dot{H}$ .

- 1) Epistilbit.  $\dot{R} = \dot{Ca}$ .

XII. Gruppe:  $(\dot{R}\ddot{R})_2\ddot{S}i_2 + 3\dot{H}$ .

- 1) Stilbit.  $\dot{R} = \dot{Ca}$ .  
(Desmin.)

XIII. Gruppe:  $(\dot{R}\ddot{R})_2\ddot{S}i + 2\dot{H}$ .

- 1) Gismondin.  $\dot{R} = (\dot{Ca}, \dot{K})$ .  
(Zeagonit.)

XIV. Gruppe:  $(\dot{R}\ddot{R})\ddot{S}i + \dot{H}$ .

- 1) Phillipsit.  $\dot{R} = (\dot{Ca}, \dot{K})$ .

XV. Gruppe:  $(\dot{R}\ddot{R})_4\ddot{S}i_2 + 5\dot{H}$ .

- 1) Harmotom.  $\dot{R} = \dot{Ba}$ .

XVI. Gruppe:  $(\dot{R}\ddot{R})_4\ddot{S}i_2 + 2\dot{H}$ .

- 1) Natrolith.  $\dot{R} < \dot{Na}$ .  
(Bergmannit, Brevicit, Radiolith, Galastit.)

## V. Ordnung: Monoklinoëdrische.

I. Gruppe:  $(\dot{C}a\bar{T}i)_2\bar{S}i$ .

1) Titanit.

(Sphen, Grenovit.)

II. Gruppe:  $(\dot{R}\bar{R}\bar{T}i)_2\bar{S}i$ .1) Keilhaut.  $\dot{R} < (\dot{Y}, \dot{C}a, \dot{F}e)$ ;  $\bar{R} = \bar{A}l$ .  
(Yttrotitanit.)III. Gruppe:  $(\dot{R}\bar{T}i)_4\bar{S}i$ .1) Tschewkinit.  $\dot{R} = (\dot{C}e, \dot{L}a, \dot{F}e, \dot{C}a)$ .IV. Gruppe:  $(B_2\bar{S}i + n\dot{H})$ .

Orthite.

1) Titan-Orthit oder Mosandrit.  $(\dot{R}\bar{T}i)_2\bar{S}i + \dot{H}$ .  
 $\dot{R} = (\dot{C}e, \dot{L}a, \dot{C}a)$ .2) Mangan-Orthit oder Partschin.  $(\dot{R}\bar{R})_2\bar{S}i$ . $\dot{R} < \dot{M}n$ ;  $\bar{R} < \bar{A}l$ .3) Cer-Orthit.  $(\dot{R}\bar{R})_2\bar{S}i + n\dot{H}$ .  $\dot{R} < (\dot{C}e, \dot{L}a, \dot{C}a)$ ;  
 $\bar{R} = (\bar{A}l, \bar{F}e)$ .(a) =  $(\dot{R}\bar{R})_2\bar{S}i$ ; (b) =  $\dot{H}$ .

A-Orthit. (a). Allanit.

 $\frac{1}{2}$  do.  $(6a + b)$ . Uralorthit. $\frac{1}{3}$  do.  $(3a + b)$ . Gem. Orthit.4) Kalk-Orthit.  $\dot{R} < \dot{C}a$ ;  $\bar{R} < \bar{A}l$ .

(Zoisit z. Th. Thulit? Whitamit?)

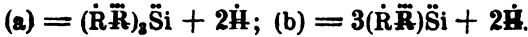
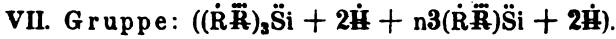
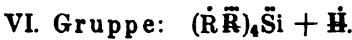
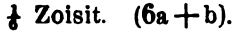
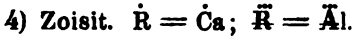
 $\frac{1}{2}$  Kalk-Orthit.  $(6a + b)$ . $\frac{1}{3}$  do.  $(3a + b)$ .V. Gruppe:  $(\dot{R}\bar{R})_2\bar{S}i + n\dot{R}\dot{H}$ .(a) =  $(\dot{R}\bar{R})_2\bar{S}i$ ; (b) =  $\dot{R}\dot{H}$ .

Epidote.

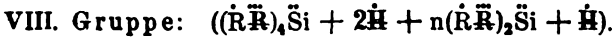
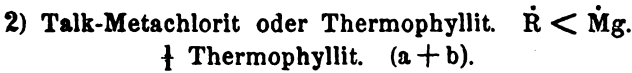
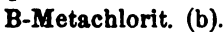
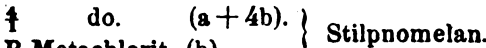
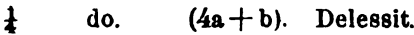
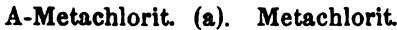
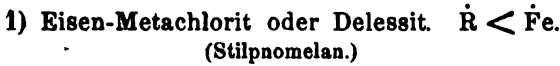
1) Mangan-Epidot.  $\dot{R} < \dot{M}n$ ;  $\bar{R} < \bar{M}n$ .

A-Mangan-Epidot.

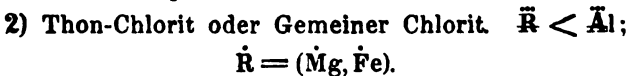
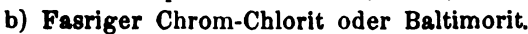
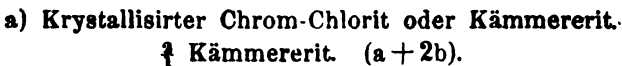
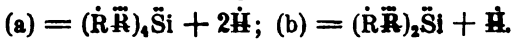
2) Eisen-Epidot oder Bucklandit.  $\dot{R} = (\dot{F}e, \dot{C}a)$ ;  $\bar{R} = (\bar{F}e, \bar{A}l)$ . $\frac{1}{2}$  Bucklandit.  $(9a + b)$ .3) Pistazit.  $\dot{R} < \dot{C}a$ ;  $\bar{R} = (\bar{F}e, \bar{A}l)$ . $\frac{1}{2}$  Pistazit.  $(8a + b)$ . $\frac{1}{3}$  do.  $(6a + b)$ . $\frac{1}{4}$  do.  $(4a + b)$ .



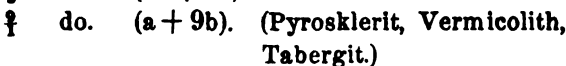
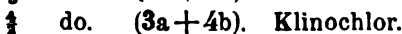
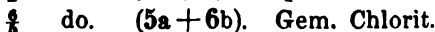
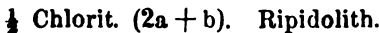
Metachlorite.



Zweiachsig Chlorite.



(Ripidolith, Klinochlor, Helminth, Vermicolith, Pyrosklerit, Tabergit.)



b) Dichter Chlorit oder Steatit.  
(Pseudophit.)

A-Steatit. (a).

$\frac{1}{2}$  do. (a + 5b).

IX. Gruppe:  $((\dot{R}\ddot{R})_6\ddot{S}i + \dot{H} + n3(\dot{R}\ddot{R})_2\ddot{S}i + \dot{H})$ .

(a) =  $(\dot{R}\ddot{R})_6\ddot{S}i + \dot{H}$ ; (b) =  $3(\dot{R}\ddot{R})_2\ddot{S}i + \dot{H}$ .

Margarite.

1) Eisen-Margarit oder Masonit.  $\dot{R} < Fe$ .

$\frac{1}{2}$  Masonit (a + b).

$\frac{1}{3}$  do. (a + 2b).

2) Kalk-Margarite oder Perlglimmer.  $\dot{R} < Ca$ .

(Emerylith, Corundelith, Diphanit, Euphyllit, Gilbertit.)

$\frac{1}{2}$  Perlglimmer. (2a + b).  $\frac{1}{2}$  Perlglimmer, Emerylith.

$\frac{1}{3}$  do. (3a + 2b).  $\frac{1}{3}$  do.

$\frac{1}{4}$  do. (3a + 4b). Corundelith, Diphanit.

$\frac{1}{5}$  do. (2a + 5b). Euphyllit.

B-Perlglimmer. (b). Gilbertit.

X. Gruppe:  $(\dot{Ca}\ddot{Al})\ddot{S}i + \dot{H}$ .

1) Laumontit.

(Leonhardt, Caporcianit.)

XI. Gruppe:  $(\dot{Ca}\ddot{Al})_4\ddot{S}i_2 + 3\dot{H}$ .

1) Skolezit.

XII. Gruppe:  $(3(\dot{R}\ddot{R})_2\ddot{S}i + 4\dot{H} + n3(\dot{R}\ddot{R})_4\ddot{S}i_2 + 8\dot{H})$ .

(a) =  $3(\dot{R}\ddot{R})_2\ddot{S}i + 4\dot{H}$ ; (b) =  $3(\dot{R}\ddot{R})_4\ddot{S}i_2 + 8\dot{H}$ .

Mesolithe.  $\dot{R} = (\dot{Ca}, \dot{Na})$ .

(Färöelith, Mesole, Mesolith, Poonalith, Harringtonit, Antrimolith, Uigit.)

$\frac{1}{2}$  Mesolith. (4a + b). Färöelith.

$\frac{1}{3}$  do. (3a + b). do.

$\frac{1}{4}$  do. (2a + b). Mesole.

$\frac{1}{5}$  do. (a + b). Mesolith.

$\frac{1}{6}$  do. (2a + 3b). Poonalith.

$\frac{1}{7}$  do. (a + 3b). Harringtonit.

$\frac{1}{8}$  do. (a + 6b). Antrimolith.

B-Mesolith. (b). Mesolith, Antrimolith, Uigit).

XIII. Gruppe:  $2(\dot{Ca}\ddot{Al})_2\ddot{S}i_2 + 5\dot{H}$ .

1) Heulandit.

XIV. Gruppe:  $3(\dot{R}\bar{A}l)_2\bar{S}i_3 + 5\dot{H}$ .

1) Brewsterit.  $\dot{R} = (\dot{B}a, \dot{S}r)$ .

XV. Gruppe:  $(\dot{R}\bar{A}l)\bar{S}i_2$ .

1) Petalit.  $\dot{R} < \dot{L}i$ .

(Zygarit, Kastor.)

XVI. Gruppe:  $(\dot{R}\bar{R})_2\bar{S}i + n(\dot{R}\bar{R})_2\bar{S}i_2$ .

(a) =  $(\dot{R}\bar{R})_2\bar{S}i$ ; (b) =  $(\dot{R}\bar{R})_2\bar{S}i_2$ .

Orthoklase.  $\dot{R} < \dot{K}$ .

(Ryakolith, Eisspath, Loxoklas, Sanidin, Weissigit, Adular.)

$\frac{1}{2}$  Orthoklas. (3a + b). Ryakolith.

$\frac{1}{4}$  do. (a + 3b). Loxoklas.

B-Orthoklas. (b). Adular, Sanidin, Orthoklas, Weissigit.

XVII. Gruppe:  $((\dot{R}\bar{R})_2\bar{S}i + n(\dot{R}\bar{R})_2\bar{S}i_2) + nX$ .

(a) =  $(\dot{R}\bar{R})_2\bar{S}i$ ; (b) =  $(\dot{R}\bar{R})_2\bar{S}i_2$ .

1) Porcellanspath. (3a + b) + NaCl.

2) Hyalophan. (a + b) + BaS.

XVIII. Gruppe:  $(\dot{R}\bar{R})\bar{S}i_2$ .

1) Baulit.  $\dot{R} = (\dot{K}, \dot{N}a)$ .

VI. Ordnung: *Trikli-noëdrische*.

I. Gruppe:  $(\dot{R}\bar{R})_2\bar{S}i$ .

1) Axinit.  $\dot{R} = (\dot{C}a, \dot{M}n)$ ;  $\bar{R} = (\bar{A}l, \bar{F}e, \bar{B})$ .

II. Gruppe:  $(\dot{R}\bar{R}(\dot{H}))_2\bar{S}i$ .

1) Lindsayit.  $\dot{R} = (\dot{F}e, \dot{M}g, \dot{K})$ ;  $\bar{R} = (\bar{A}l, \bar{F}e)$ .

(Wilsonit.)

III. Gruppe:  $(\dot{R}\bar{R})_2\bar{S}i + n(\dot{R}\bar{R})_2\bar{S}i_2$ .

(a) =  $(\dot{R}\bar{R})_2\bar{S}i$ ; (b) =  $(\dot{R}\bar{R})_2\bar{S}i_2$ .

Trikli-noëdrische Feldspathe.

I. Sippe: Trikli-noëdrische Feldspathe mit rechts geneigter Basis oder:

Anorthite.  $\dot{R} < \dot{C}a$ .

(Anorthit, Cycloplit, Labrador, Hyposklerit, Chesterlith, Indianit, Amphodelit, Lepolith, Thjersanit, Latrobit.)

A-Anorthit. (a). Cycloplit, Anorthit, Lepolith, Indianit.

$\frac{1}{4}$  do. (24a + b). Latrobit, Amphodelit.

$\frac{1}{12}$  do. (12a + b). Thjersanit.

$\frac{1}{7}$  do. (7a + b). Barsowit.

$\frac{1}{2}$	Anorthit.	$(3a + b)$ .	} Labrador.
$\frac{2}{3}$	do.	$(5a + 2b)$ .	
$\frac{3}{4}$	do.	$(7a + 3b)$ .	
$\frac{1}{2}$	do.	$(2a + b)$ .	
$\frac{1}{2}$	do.	$(a + b)$ .	Hyposklerit.
$\frac{1}{2}$	do.	$(a + 6b)$ .	Chesterlith.

II. Sippe: Triklinoëdrische Feldspathe mit links geneigter Basis oder:

Albite.  $\dot{R} < \dot{N}a$ .

(Albit, Periklin, Oligoklas, Andesin, Bytownit, Saccharit, Prehnitoid.)

$\frac{1}{2}$	Albit.	$(7a + b)$ .	Bytownit.
$\frac{2}{3}$	do.	$(3a + 2b)$ .	Prehnitoid.
$\frac{1}{2}$	do.	$(a + b)$ .	Andesin, Saccharit.
$\frac{3}{4}$	do.	$(3a + 4b)$ .	} Oligoklas.
$\frac{2}{3}$	do.	$(3a + 5b)$ .	
$\frac{1}{2}$	do.	$(a + 2b)$ .	
$\frac{1}{2}$	do.	$(a + 3b)$ .	
	B-Albit.	(b).	Albit, Periklin.

VII. Ordnung: Unbestimmte.

I. Gruppe:  $(\dot{S}n, \dot{Al}, \dot{Si})$ .

1) Stannit.

II. Gruppe:  $(\dot{R}\dot{R})\dot{Si}_m + n\dot{H}$

1) Kieseisen.  $\dot{R} < \dot{Fe}$ ;  $\dot{R} < (\dot{Fe}, \dot{Al})$ .  
(Gillingit, Melanolith, Hisingerit, Thraulit.)

III. Gruppe:  $(\dot{R}, \dot{Al}, \dot{Si})$ .

1) Violan.  $\dot{R} = (\dot{M}n, \dot{M}g, \dot{Ca}, \dot{Fe}, \dot{Na})$ .

IV. Gruppe:  $(\dot{R}, \dot{Al})\dot{Si}$ .

1) Glaukophan.  $\dot{R} = (\dot{M}g, \dot{Fe}, \dot{Na})$ .

V. Gruppe:  $((\dot{R}\dot{R})_2\dot{Si} + n(\dot{R}\dot{R})\dot{Si}_2)$ .

(a) =  $(\dot{R}\dot{R})_2\dot{Si}$ ; (b) =  $(\dot{R}\dot{R})\dot{Si}_2$ .

Polylithe.  $\dot{R} < (\dot{Fe}, \dot{Ca}, \dot{M}g)$ .

(Polyolith, Isopyr, Tachylith, Erlan, Wichtisit.)

$\frac{1}{2}$  Polyolith.  $(2a + b)$ . Polyolith.

$\frac{2}{3}$  do.  $(a + 2b)$ . Isopyr.

$\frac{3}{4}$  do.  $(a + 3b)$ . Tachylith.

$\frac{1}{2}$  do.  $(a + 6b)$ . Erlan.

B-Polyolith. (b). Wichtisit.

VI. Gruppe: ( $\bar{A}l, \bar{F}e, Mg, \bar{S}i, \bar{P}, \bar{H}$ ).

1) Sordawallit.

VII. Gruppe: ( $\bar{A}l, \bar{F}e, Ca, Na, K, \bar{S}i$ ).

Obsidiane.

a) Glasige Obsidiane.

(Sideromelan, Merkanit, Bouteillenstein, Pechstein, Pseudochrysolith.)

b) Schlackiger Obsidian oder Bimstein.

c) Kugliger Obsidian oder Perlstein.

VIII. Gruppe: ( $\bar{A}l, K, Na, \bar{H}, \bar{S}i$ ).

1) Pollux.

Abtheilung C: Silicate der Basen  $\bar{R}$ .

*I. Ordnung: Tesserale.*

I. Gruppe:  $6\bar{B}i, \bar{S}i_3 + \bar{F}e_3, \bar{P}_2$ .

1) Eulytin.

(Kieselwismuth.)

II. Gruppe:  $3\bar{B}i, \bar{S}i_3 + \bar{F}e_3, \bar{P}$ .

1) Hypochlorit.

(Grüneisenerde.)

*IV. Ordnung: Rhombische.*

I. Gruppe: ( $\bar{R}_4, \bar{S}i_3 + n\bar{R}_2, \bar{S}i_3$ ).

(a) =  $\bar{R}_4, \bar{S}i_3$ ; (b) =  $\bar{R}_2, \bar{S}i_3$ .

a) Typus des Stauroliths.

1) Staurolith.  $\bar{R} = (\bar{F}e, \bar{A}l)$ .

A-Staurolith. (a).

$\frac{2}{3}$  do. (3a + 2b).

$\frac{1}{2}$  do. (a + 2b).

$\frac{1}{3}$  do. (a + 3b).

b) Typus des Andalusits.

1) Andalusit.  $\bar{R} = \bar{A}l$ .

a) Krystallisirter Andalusit.

(Chiastolith.)

$\frac{1}{2}$  Andalusit. (a + b).

$\frac{2}{3}$  do. (2a + 3b).

$\frac{1}{3}$  do. (a + 2b).



b) Fasriger Andalusit oder Bucholzit.  
(Fibrolith.)

- $\frac{1}{2}$  Bucholzit. ( $2a + b$ ).
- $\frac{2}{3}$  do. ( $3a + 2b$ ).
- $\frac{1}{3}$  do. ( $a + b$ ).
- $\frac{2}{3}$  do. ( $a + 2b$ ).
- $\frac{1}{3}$  do. ( $a + 4b$ ).
- B-Bucholzit. (b).

II. Gruppe: ( $12\bar{A}_1\bar{S}_i + 2AlF_3 + 3SiF_2$ ).

- 1) Topas.  
(Pyrophyllit, Pyknit.)

VI. Ordnung: *Triklinoëdrische*.

I. Gruppe:  $\bar{A}_4\bar{S}_i + n\bar{A}_1\bar{S}_i$ .

(a) =  $\bar{A}_4\bar{S}_i$ ; (b) =  $\bar{A}_1\bar{S}_i$ .

1) Disthen.

(Cyanit, Rhätizit, Sillimanit, Monolith, Xenolith.)

- $\frac{2}{3}$  Disthen. ( $3a + 2b$ ).
- $\frac{1}{3}$  do. ( $a + b$ ).
- $\frac{1}{3}$  do. ( $a + 4b$ ).
- B-Disthen. (b).

VII. Ordnung: *Unbestimmte*.

I. Sippe: Krystallinische Silicate von  $\bar{R}$ .

I. Gruppe:  $\bar{A}_4\bar{S}_i + 2\bar{H}$ .

1) Wörthit.

II. Gruppe:  $\bar{A}_2\bar{S}_i + 4\bar{H}$ .

1) Pholerit.

(Nakrit.)

III. Gruppe:  $\bar{A}_4\bar{S}_i$ .

1) Bamlit.

IV. Gruppe:  $\bar{R}_2\bar{S}_i + n\bar{H}$ .

(a) =  $\bar{R}_2\bar{S}_i$ ; (b) =  $\bar{H}$ .

Anauxite.

a) Krystallinische Anauxite.

1) Eisen-Anauxit oder Anthosiderit.  $\bar{R} = \bar{Fe}$ .

$\frac{1}{2}$  Anthosiderit. ( $a + 2b$ ).

2) Thon-Anauxit.  $\bar{R} = \bar{Al}$ 

(Gemeiner Anauxit, Pyrophyllit z. Th.)

$\frac{1}{2}$  Anauxit. (2a + 5b). Pyrophyllit von Spaa und Schonen.  
 $\frac{1}{4}$  do. (a + 6b). Anauxit von Bilin.

b) Erdiger Anauxit oder Cimolilit.

 $\frac{1}{4}$  Cimolilit. (a + 6b).II. Sippe: Erdige Silicate von  $\bar{R}$ .I. Gruppe: ( $\bar{Cr}, \bar{Al}, \bar{Si}, \bar{H}$ ).

1) Chromocker.

(Miloschin, Wolchoukoit.)

II. Gruppe:  $\bar{R}_2\bar{Si} + 3\bar{H}$ 1) Umbra.  $\bar{R} = (\bar{Fe}, \bar{Mn})$ .III. Gruppe: ( $\bar{Fe}\bar{Si}_2 + 3\bar{H} + n\bar{Si}\bar{H}_m$ ).

1) Nontronit.

(Pinguit, Graminit, Choropal.)

IV. Gruppe: ( $\bar{Al}, \bar{Fe}, \bar{Si}, \bar{H}$ ).

1) Bol.

(Gelberde, Plinthit, Eisensteinmark, Bergseife.)

V. Gruppe:  $\bar{Al}_2\bar{Si}_2 + 6\bar{H}$ .

1) Schrötterit.

VI. Gruppe:  $\bar{Al}_2\bar{Si} + 10\bar{H}$ .

1) Kollyrit.

VII. Gruppe:  $\bar{Al}_2\bar{Si}_2 + 6\bar{H}$ .

1) Dillnit.

VIII. Gruppe:  $\bar{Al}\bar{Si} + 5\bar{H}$ .

1) Allophan.

IX. Gruppe:  $\bar{Al}_2\bar{Si}_2 + 12\bar{H}$ .

1) Leuzin.

X. Gruppe:  $\bar{Al}_2\bar{Si}_2 + 2\bar{H}$ .

1) Kaolin.

(Tuesit.)

XI. Gruppe: ( $\bar{Al}, \bar{Si}, \bar{H}$ ).

1) Töpferthon.

XII. Gruppe:  $\bar{Al}\bar{Si}_2 + 4\bar{H}$ .

1) Halloysit.

XIII. Gruppe:  $\bar{Al}\bar{Si}_4 + 7\bar{H}$ .

1) Montmorillonit.

**VII. Classe: Carbonate.****Abtheilung A: Einfache Carbonate der Basen R.***II. Ordnung: Tetragonale.***I. Gruppe:  $\dot{L}a\ddot{C} + 3\dot{H}$ .****1) Lanthanit.***III. Ordnung: Hexagonale.***I. Gruppe:  $\dot{R}\ddot{C}$ .**

- 1) Herrerit.**  $\dot{R} = (\dot{Z}n, \dot{N}i)$ .
- 2) Zinkeisenspath.**  $\dot{R} = (\dot{Z}n, \dot{F}e)$ .
- 3) Zinkspath.**  $\dot{R} = \dot{Z}n$ .
- 4) Manganspath.**  $\dot{R} = (\dot{M}n, \dot{C}a, \dot{M}g)$ .
- 5) Eisenspath.**  $\dot{R} = \dot{F}e$ .
- 5) Pistomesit.**  $\dot{R} = (\dot{F}e, \dot{C}a)$ .
- 7) Mesitinspath.**  $\dot{R} = (\dot{F}e, \dot{M}g)$ .
- 8) Ankerit.**  $\dot{R} = (\dot{F}e, \dot{C}a, \dot{M}g)$ .
- 9) Magnesit.**  $\dot{R} = \dot{M}g$ .
  - a) Krystallisirter Magnesit oder Breunerit
  - b) Dichter Magnesit.
- 10) Bitterspath.**  $\dot{R} = (\dot{C}a, \dot{M}g)$ .
  - a) Krystallisirter Bitterspath.  
(Perlspath, Braunspath.)
  - b) Dichter Bitterspath.  
(Dolomit, Garhasian.)
- 11) Calcit.**  $\dot{R} = \dot{C}a$ .
  - a) Krystallisirter. (Kalkspath.)
  - b) Fasriger. (Faserkalk.)
  - c) Körniger. (Marmor.)
  - d) Dichter. (Kalkstein.)
  - e) Kugliger. (Oolith, Rogenstein, Erbsenstein.)
  - f) Schaliger. (Schalengkalk.)
  - g) Stalaktitischer. (Kalktuff)
  - h) Schieferiger. (Schieferkalk.)
  - i) Erdiger. (Kreide, Bergmilch.)
  - k) Bituminöser. (Stinkstein.)

*IV. Ordnung: Rhombische.*I. Gruppe:  $\dot{R}\ddot{C}$ .

- 1) Cerussit.  $\dot{R} = \dot{Pb}$ .
- 2) Manganocalcit.  $\dot{R} = (\dot{Mn}, \dot{Ca}, \dot{Mg}, \dot{Fe})$ .
- 3) Strontianit.  $\dot{R} = \dot{Sr}$ .
- 4) Witherit.  $\dot{R} = \dot{Ba}$ .
- 5) Alstonit.  $\dot{R} = (\dot{Ba}, \dot{Ca})$ .
- 6) Arragonit.  $\dot{R} = \dot{Ca}$ .

II. Gruppe:  $\dot{Na}\ddot{C} + \dot{H}$ .

- 1) Thermonatrit.

*V. Ordnung: Monoklinoëdrische.*I. Gruppe:  $\dot{Cu}_2\ddot{C} + \dot{H}$ .

- 1) Malachit.

II. Gruppe:  $\dot{Cu}_3\ddot{C}_2 + \dot{H}$ .

- 1) Kupferlasur.

III. Gruppe:  $\dot{Na}\ddot{C} + 10\dot{H}$ .

- 1) Soda.

IV. Gruppe:  $\dot{Na}_2\ddot{C}_2 + 4\dot{H}$ .

- 1) Trona.

(Urao.)

*VII. Ordnung: Unbestimmte.*I. Gruppe:  $(\dot{Ag}, \ddot{C})$ .

- 1) Grausilber.

II. Gruppe:  $\dot{Zn}_3\ddot{C} + 3\dot{H}$ .

- 1) Zinkblüthe.

III. Gruppe:  $\dot{Ni}_3\ddot{C} + 6\dot{H}$ .

- 1) Nickelsmaragd.

IV. Gruppe:  $\dot{R}_2\ddot{C} + n\dot{H}$ .Liebigite.  $\dot{R} = (\dot{U}, \dot{Ca})$ .

- 1) Voglit.  $2\dot{R}_2\ddot{C} + 5\dot{H}$ .
- 2) Lindackerit.  $2\dot{R}_2\ddot{C} + 9\dot{H}$ .
- 3) Liebigit.  $\dot{R}_2\ddot{C} + 12\dot{H}$ .

V. Gruppe:  $(\dot{Mn}, \ddot{C}, \dot{H})$ .

- 1) Wiserit.

VI. Gruppe:  $3\dot{R}\bar{C} + \dot{H}$ .

1) Pennit.  $\dot{R} = (\dot{Ca}, \dot{Mg})$ .

**Abtheilung B: Chemische Verbindungen von Carbonaten mit Hydraten, Haloiden und Salzen.**

*II. Ordnung: Tetragonale.*

I. Gruppe:  $(\dot{Pb}\bar{C} + PbCl)$ .

1) Bleihornerz.

*III. Ordnung: Hexagonale.*

I. Gruppe:  $(3\dot{Pb}\bar{C} + \dot{Pb}\bar{S})$ .

1) Sussanrit.

II. Gruppe:  $(\dot{Ce}, \dot{La}, \bar{C}, Fl, \dot{H})$ .

1) Parisit.

*IV. Ordnung: Rhombische.*

I. Gruppe:  $(\dot{Pb}, \dot{Cu}, \bar{C}, \bar{S}, \dot{H})$ .

1) Caledonit.

II. Gruppe:  $(3\dot{Pb}\bar{C} + \dot{Pb}\bar{S})$ .

1) Leadhillit.

*V. Ordnung: Monoklinoëdrische.*

I. Gruppe:  $(\dot{Pb}\bar{C} + \dot{Pb}\bar{S})$ .

1) Lanarkit.

II. Gruppe:  $(3\dot{Mg}\bar{C} + \dot{Mg}\dot{H}_4)$ .

1) Hydromagnesit.

a) Krystallisirter Hydromagnesit

b) Dichter Hydromagnesit.

III. Gruppe:  $(3\dot{R}\bar{C} + \dot{Mg}\dot{H}_4)$ .

1) Hydromagnocalcit.  $\dot{R} = (\dot{Mg}, \dot{Ca})$ .

IV. Gruppe:  $(\dot{Ca}\bar{C} + \dot{Ba}\bar{C})$ .

1) Barytocalcit.

V. Gruppe:  $(\dot{Ca}\bar{C} + \dot{Na}\bar{C})$ .

1) Gay-Lüssit.

*VII. Ordnung. Unbestimmte.*

I. Gruppe:  $(3\dot{Bi}\bar{C} + \dot{Bi}\dot{H}_4)$ .

1) Bismuthit.

II. Gruppe: ( $\dot{\text{C}}\text{u}, \dot{\text{C}}\text{a}, \ddot{\text{C}}, \dot{\text{H}}$ ).

1) Kalkmalachit.

III. Gruppe: ( $\dot{\text{R}}\ddot{\text{C}} + n\dot{\text{R}}\dot{\text{H}}$ ).

(a) =  $\dot{\text{R}}\ddot{\text{C}}$ ; (b) =  $\dot{\text{R}}\dot{\text{H}}$ .

1) Aurichalcit.  $\dot{\text{R}} = (\dot{\text{Zn}}, \dot{\text{C}}\text{u}, \dot{\text{C}}\text{a})$ .  
(Buraütit.)

$\frac{3}{4}$  Aurichalcit. (2a + 3b).

$\frac{1}{4}$  do. (a + b).

IV. Gruppe: ( $\dot{\text{Mg}}\ddot{\text{C}} + \dot{\text{Mg}}\dot{\text{H}}_2$ ).

1) Lancasterit.

V. Gruppe: ( $2\dot{\text{C}}\text{a}\ddot{\text{C}} + \dot{\text{Mg}}\dot{\text{H}}$ ).

1) Predazzit.

VI. Gruppe: ( $\dot{\text{C}}\text{a}\ddot{\text{C}} + \dot{\text{Mg}}\dot{\text{H}}$ ).

1) Pencotit.

### VIII. Classe: Nitrate.

III. Ordnung: Hexagonale.

I. Gruppe:  $\dot{\text{N}}\ddot{\text{N}}$ .

1) Natronsalpeter.

IV. Ordnung: Rhombische.

I. Gruppe:  $\dot{\text{K}}\ddot{\text{N}}$ .

1) Kalisalpeter.

VII. Ordnung: Unbestimmte.

I. Gruppe:  $\dot{\text{R}}\ddot{\text{N}} + \dot{\text{H}}$ .

1) Magnesiasalpeter.  $\dot{\text{R}} = \dot{\text{Mg}}$ .

2) Kalksalpeter.  $\dot{\text{R}} = \dot{\text{C}}\text{a}$ .

### IX. Classe: Sulphate, Chromate und Vanadinate.

Abtheilung A: Verbindungen dieser Säuren mit den Basen  $\dot{\text{R}}$ .

III. Ordnung: Hexagonale.

I. Gruppe: ( $3\dot{\text{Pb}}_3\ddot{\text{V}} + \text{PbCl}$ ).

1) Vanadinit.

II. Gruppe:  $\dot{\text{R}}_2(\ddot{\text{V}}, \ddot{\text{As}})$ .

1) Dechenit.  $\dot{\text{R}} = (\dot{\text{Pb}}, \dot{\text{Zn}})$ .  
(Aräoxen.)

III. Gruppe:  $(3\dot{R}_4\ddot{V} + 4\dot{H})$ .

1) Vollborthit.  $\dot{R} = (\dot{Cu}, \dot{Ca})$ .

IV. Ordnung: *Rhombische*.

I. Gruppe:  $\dot{Pb}_2\ddot{V}$ .

1) Descloizit.

II. Gruppe:  $\dot{Cu}_4\ddot{S} + 3\dot{H}$ .

1) Brochantit.

III. Gruppe:  $\dot{R}\ddot{S}$ .

1) Angiesit.  $\dot{R} = \dot{Pb}$ .

2) Anhydrit.  $\dot{R} = \dot{Ca}$ .

3) Coelestin.  $\dot{R} = \dot{Sr}$ .

4) Barytcoelestin.  $\dot{R} = (\dot{Sr}, \dot{Ba})$ .

5) Schwerspath.  $\dot{R} = \dot{Ba}$ .

6) Kalkbaryt.  $\dot{R} = (\dot{Ba}, \dot{Ca})$ .

7) Thenardit.  $\dot{R} = \dot{Na}$ .

8) Kalisulphat.  $\dot{R} = \dot{K}$ .

9) Mascagnin.  $\dot{R} = \dot{Am}$ .

IV. Gruppe:  $(\dot{R}\ddot{S} + 7\dot{H})$ .

1) Zinkvitriol.  $\dot{R} = \dot{Zn}$ .

2) Nickelvitriol.  $\dot{R} = \dot{Ni}$ .

3) Bittersalz.  $\dot{R} = \dot{Mg}$ .

V. Ordnung: *Monoklinoëdrische*.

I. Gruppe:  $\dot{Pb}_2\ddot{Cr}_2$ .

1) Phönicit.

(Melanochroit.)

II. Gruppe:  $\dot{Pb}\ddot{Cr}$ .

1) Rothbleierz.

III. Gruppe:  $\dot{R}\ddot{S} + 7\dot{H}$ .

1) Kobaltvitriol.  $\dot{R} = \dot{Co}$ .

2) Eisenvitriol.  $\dot{R} = \dot{Fe}$ .

IV. Gruppe:  $(\dot{U}, \ddot{S}, \dot{H})$ .

1) Johannit.

V. Gruppe:  $\dot{\text{C}}\text{a}\bar{\text{S}} + 2\dot{\text{H}}.$

1) Gyps.

- a) Krystallisirter.
- b) Strahliger.
- c) Fasriger.
- d) Körniger. (Alabaster.)
- e) Dichter.
- f) Erdiger.

VI. Gruppe:  $\dot{\text{N}}\text{a}\bar{\text{S}} + 10\dot{\text{H}}.$

1) Glaubersalz.

VI. Ordnung: *Triklinödrische.*

I. Gruppe:  $\dot{\text{C}}\text{u}\bar{\text{S}} + 5\dot{\text{H}}.$

1) Kupfervitriol.

**Abtheilung B: Chemische Verbindungen von Salzen der Säuren  $\bar{\text{S}}, \bar{\text{V}}, \bar{\text{Cr}}$  mit den Basen  $\dot{\text{R}}$  unter einander und mit Hydraten.**

V. Ordnung: *Monoklinödrische.*

I. Gruppe:  $(\dot{\text{C}}\text{u}_2\bar{\text{C}}\text{r}_2 + \dot{\text{P}}\text{b}_2\bar{\text{C}}\text{r}_2).$

1) Vauquelinit.

II. Gruppe:  $(\dot{\text{P}}\text{b}\bar{\text{S}} + \dot{\text{C}}\text{u}\dot{\text{H}}).$

1) Bleilasur.

(Linarit.)

III. Gruppe:  $(\dot{\text{C}}\text{a}\bar{\text{S}} + \dot{\text{N}}\text{a}\bar{\text{S}}).$

1) Glauberit.

(Brongniartin.)

VII. Ordnung: *Unbestimmte.*

I. Gruppe:  $(\dot{\text{M}}\text{g}\bar{\text{S}} + 2\dot{\text{C}}\text{a}\bar{\text{S}} + \dot{\text{K}}\bar{\text{S}} + 2\dot{\text{H}}).$

1) Polyhalit.

II. Gruppe:  $(\dot{\text{M}}\text{g}, \dot{\text{N}}\text{a}, \bar{\text{S}}, \dot{\text{H}}).$

1) Blödit.

III. Gruppe:  $2(\dot{\text{M}}\text{g}\bar{\text{S}} + \dot{\text{N}}\text{a}\bar{\text{S}}) + 5\dot{\text{H}}.$

1) Löweit.

IV. Gruppe:  $(\dot{\text{M}}\text{g}\bar{\text{S}} + \dot{\text{N}}\text{a}\bar{\text{S}}) + 4\dot{\text{H}}.$

1) Astrakanit.

(Reussin.)



Abtheilung C: Verbindungen der Säuren  $\bar{S}$ ,  $\bar{Cr}$ ,  $\bar{V}$  mit den Basen ( $\dot{R}\bar{K}$ ) und  $\bar{R}$ .

I. Ordnung: Tesserale.

I. Gruppe:  $(3\dot{F}e\bar{S} + 2\bar{F}e\bar{S}_2 + 12\dot{H})$ .

1) Voltaït.

II. Gruppe:  $\dot{R}\bar{S} + \bar{A}\bar{I}\bar{S}_2 + 24\dot{H}$ .

Alaune.

1) Eisen-Alaun.  $\dot{R} < \dot{F}e$ .  
(Hversalt.)

2) Mangan-Alaun.  $\dot{R} < \dot{M}n$ .

3) Magnesia-Alaun.  $\dot{R} < \dot{M}g$ .  
(Pickeringit.)

4) Natron-Alaun.  $\dot{R} < \dot{N}a$ .

5) Kali-Alaun.  $\dot{R} < \dot{K}$ .

6) Ammoniak-Alaun.  $\dot{R} < \dot{A}m$ .

III. Ordnung: Hexagonale.

I. Gruppe:  $((\bar{F}e_2\bar{S}_3 + 20\dot{H}) + n(\bar{F}e\bar{S}_2 + 10\dot{H}))$ .

(a) =  $(\bar{F}e_2\bar{S}_3 + 20\dot{H})$ ; (b) =  $(\bar{F}e\bar{S}_2 + 10\dot{H})$ .

Coquimbite.

a) Krystallisirte Coquimbite.

(Copiapit.)

$\frac{1}{2}$  Coquimbit. (a + 3b). Copiapit.

B-Coquimbit. (b). Coquimbit.

b) Fasriger Coquimbit oder Fibroferrit.

A-Fibroferrit. (a).

$\frac{1}{2}$  do. (a + b).

c) Erdiger Coquimbit oder Misy.

B-Misy. (b).

II. Gruppe:  $(\bar{F}e_2\bar{S}_2 + 6\dot{H} + n\dot{P}b_2\ddot{Q})$ .

(a) =  $(\bar{F}e_2\bar{S}_2 + 6\dot{H})$ ; (b) =  $\dot{P}b_2\ddot{Q}$ .

Beudantite.  $\ddot{Q} = (\ddot{A}s, \ddot{P})$ .

$\frac{1}{2}$  Beudantit. (5a + 4b).

$\frac{1}{2}$  do. (8a + 5b).

III. Gruppe:  $(\bar{F}e_3\bar{S}_4 + 7\dot{H}) + \dot{K}\bar{S}$ .

1) Jarossit.

IV. Gruppe:  $(\bar{A}_3\bar{S}_2 + 3\dot{H}) + \dot{R}_2\ddot{P}$ .

1) Svanbergit.  $\dot{R} = (\dot{Ca}, \dot{Na})$ .

V. Gruppe:  $(3\bar{A}\bar{S} + 6\dot{H}) + \dot{K}\bar{S}$ .

1) Alunit.  
(Alaunstein.)

*IV. Ordnung: Rhombische.*

I. Gruppe:  $\bar{U}_3\bar{S} + 15\dot{H}$ .

1) Dauberit.

*V. Ordnung: Monoklinoëdrische.*

I. Gruppe:  $((3\bar{F}\bar{e}\bar{S}_2 + 36\dot{H}) + \dot{R}_2\bar{S}_2)$ .

1) Botryogen.  $\dot{R} = (\dot{Fe}, \dot{Mg})$ .

*VII. Ordnung: Unbestimmte.*

I. Gruppe:  $\bar{F}\bar{e}_2\bar{S} + 6\dot{H}$ .

1) Vitriolocker.

a) Stalaktitischer oder Glockerit.

b) Erdiger.

II. Gruppe:  $2\bar{F}\bar{e}_2\bar{S}_3 + 3\dot{H}$ .

1) Apatelit.

III. Gruppe:  $(4\bar{F}\bar{e}\bar{S} + \bar{F}\bar{e}\ddot{P}_2 + 32\dot{H})$ .

1) Diadochit.

IV. Gruppe:  $(\bar{F}\bar{e}_2\bar{S} + 2\bar{F}\bar{e}\ddot{A}s + 24\dot{H})$ .

1) Pittizit.

V. Gruppe:  $(\bar{F}\bar{e}\bar{S} + \bar{F}\bar{e}\ddot{A}s + 15\dot{H})$ .

1) Arsenikeisensinter.

VI. Gruppe:  $(4\bar{F}\bar{e}\bar{S} + \dot{R}\bar{S} + 9\dot{H})$

Gelbeisenerze.

1) Natronhaltiges Gelbeisenerz.  $\dot{R} = \dot{Na}$ .

2) Kalihaltiges Gelbeisenerz.  $\dot{R} = \dot{K}$ .

VII. Gruppe:  $\bar{R}_3\bar{S}_2 + 30\dot{H}$ .

1) Pissophan.  $\bar{R} = (\bar{Fe}, \bar{Al})$ .

VIII. Gruppe:  $\bar{R}\bar{S} + 18\dot{H}$ .

Keramohalite.

1) Eisen-Keramohalit.  $\bar{R} = \bar{Fe}$ .

2) Thon-Keramohalit.  $\bar{R} = \bar{Al}$ .

IX. Gruppe: ( $\bar{A}l\bar{S} + \dot{C}u_6\bar{S} + 12\dot{H}$ ).

1) Kupfersammterz.

X. Gruppe: ( $(\bar{A}l_3\bar{S} + 21\dot{H}) + n(\bar{A}l\bar{S} + 9\dot{H})$ ).

(a) = ( $\bar{A}l_3\bar{S} + 21\dot{H}$ ); (b) = ( $\bar{A}l\bar{S} + 9\dot{H}$ ).

Aluminite.

A-Aluminit. (a).

$\frac{1}{2}$  do. (2a + b).

$\frac{1}{3}$  do. (a + b).

$\frac{2}{3}$  do. (a + 2b).

$\frac{1}{3}$  do. (a + 9b).

$\frac{1}{3}$  do. (a + 18b).

B-Aluminit. (b).

XI. Gruppe:  $\bar{A}l_2\bar{S} + 10\dot{H}$ .

1) Felsöbanyit.

XII. Gruppe: ( $\bar{A}l, \bar{S}, \dot{H}$ ).

1) Kapnicit.

**X. Classe: Phosphate, Arseniate und Stibiats.**

**Abtheilung A: Verbindungen dieser Säuren mit den Basen I**

II. Ordnung: *Tetragonale.*

I. Gruppe: ( $\dot{Y}_5\ddot{P} + n\dot{Y}_3\ddot{P}_2$ ).

(a) =  $\dot{Y}_5\ddot{P}$ ; (b) =  $\dot{Y}_3\ddot{P}_2$ .

1) Xenotim.

(Ytterspath)

$\frac{1}{2}$  Xenotim. (2a + b).

$\frac{2}{3}$  do. (3a + 2b).

$\frac{1}{3}$  do. (a + b).

II. Gruppe: ( $\dot{C}a\bar{S}b + \dot{C}a_2\bar{S}b$ ).

1) Romeit.

III. Ordnung: *Hexagonale.*

I. Gruppe: ( $\dot{C}u_6\ddot{A}s + 24\dot{H} + n\dot{C}u_6\ddot{A}s + 12\dot{H}$ )

(a) =  $\dot{C}u_6\ddot{A}s + 24\dot{H}$ ; (b) =  $\dot{C}u_6\ddot{A}s + 12\dot{H}$ .

1) Kupferglimmer.

A-Kupferglimmer. (a).

B-Kupferglimmer. (b).

II. Gruppe: ( $\dot{C}u_6\ddot{A}s + 9\dot{H} + \dot{C}a\bar{C}$ ).

1) Kupferschaum.

III. Gruppe:  $(3\ddot{R}_2\ddot{Q} + R(Cl, Fl))$ .

Apatite.

- 1) Mimetesit.  $\dot{R} = \dot{Pb}$ ;  $\ddot{Q} = \ddot{As}$ .
- 2) Pyromorphit.  $\dot{R} = \dot{Pb}$ ;  $\ddot{Q} = \ddot{P}$ .
- 3) Hedyphan.  $\dot{R} = (\dot{Pb}, \dot{Ca})$ ;  $\ddot{Q} = (\ddot{As}, \ddot{P})$ .
- 4) Berzeliit.  $\dot{R} = (\dot{Ca}, \dot{Mg})$ ;  $\ddot{Q} = \ddot{As}$ .
- 5) Talkapatit.  $\dot{R} = (\dot{Ca}, \dot{Mg})$ ;  $\ddot{Q} = \ddot{P}$ .
- 6) Apatit.  $\dot{R} = \dot{Ca}$ ;  $\ddot{Q} = \ddot{P}$ .

IV. Ordnung: Rhombische.

I. Gruppe:  $(\dot{Cu}_4\ddot{Q} + \dot{H} + n\dot{Cu}_4\ddot{Q} + 3\dot{H})$ .

(a) =  $\dot{Cu}_4\ddot{Q} + \dot{H}$ ; (b) =  $\dot{Cu}_4\ddot{Q} + 3\dot{H}$ .

1) Libethenite.  $\ddot{Q} = \ddot{P}$ .

a) Krystallisirte Libethenite.

A-Libethenit. (a).

$\frac{1}{2}$  do.  $(3a + b)$ .

$\frac{1}{2}$  do.  $(a + b)$ .

b) Kryptokrystallinische Libethenite  
oder Tagilithe.

$\frac{1}{2}$  Tagilith.  $(a + b)$ .

B-Tagilith. (b).

2) Olivenite.  $\ddot{Q} = \ddot{As}$ .

a) Krystallisirter Olivenit.

A-Olivenit. (a).

b) Fasriger Olivenit oder Holzkupfer.

A-Holzkupfer.

II. Gruppe:  $2\dot{R}_4\ddot{Q} + 3\dot{H}$ .

1) Konichalcit.  $\dot{R} = (\dot{Cu}, \dot{Ca})$ ;  $\ddot{Q} = (\ddot{As}, \ddot{P})$ .

III. Gruppe:  $\dot{Cu}_4\ddot{As} + 7\dot{H}$ .

1) Euchroit.

IV. Gruppe:  $(\dot{Fe}_4\ddot{P} + \dot{H} + n\dot{Fe}_4\ddot{P} + 3\dot{H})$ .

(a) =  $(\dot{Fe}_4\ddot{P} + \dot{H})$ ; (b) =  $(\dot{Fe}_4\ddot{P} + 3\dot{H})$ .

1) Craurit.

(Grüneisenerze, Allüaudit.)

$\frac{1}{2}$  Craurit.  $(a + 3b)$ .

V. Gruppe:  $(\dot{R}_3\ddot{P} + n\dot{R}_3\ddot{P}_2) + xFl.$

(a) =  $\dot{R}_3\ddot{P}$ ; (b) =  $\dot{R}_3\ddot{P}_2$ .

1) Zwieselit.  $\dot{R} = (\dot{Fe}, \dot{Mn}).$

$\frac{1}{2}$  Zwieselit.  $(5a + b) + 6 p. C. Fl.$

$\frac{2}{3}$  do.  $(3a + 2b) + 3 p. C. Fl.$

2) Triphylin.  $\dot{R} = (\dot{Fe}, \dot{Mn}, \dot{Li}).$

(Tetraphylin, Perowskin, Triplit).

$\frac{1}{2}$  Triphylin.  $(3a + b).$

$\frac{2}{3}$  do.  $(3a + 2b).$

$\frac{1}{3}$  do.  $(a + b).$

$\frac{1}{4}$  do.  $(a + 2b).$

B-Triphylin. (b).

VI. Gruppe:  $\dot{R}_2\ddot{Q} + 3\dot{H}.$

1) Hopeit.  $\dot{R} = \dot{Zn}; \ddot{Q} = \ddot{P}.$

2) Haidingerit.  $\dot{R} = \dot{Ca}; \ddot{Q} = \ddot{As}.$

VII. Gruppe:  $(\dot{Mg}_3\dot{Am})\ddot{P} + 12\dot{H}.$

1) Struvit.

V. Ordnung: *Monoklinoëdrische.*

I. Gruppe:  $\dot{Cu}_6\ddot{As} + 3\dot{H}.$

1) Klinoklas.

II. Gruppe:  $\dot{Cu}_5\ddot{P} + 2\dot{H}.$

1) Dihydrat.

a) Krystallisirter Dihydrat.

b) Amorpher Dihydrat oder Prasin.

III. Gruppe:  $(\dot{Cu}_5\ddot{P} + 2\dot{H} + n\dot{Cu}_5\ddot{P} + 3\dot{H}).$

(a) =  $\dot{Cu}_5\ddot{P} + 2\dot{H}$ ; (b) =  $\dot{Cu}_5\ddot{P} + 3\dot{H}.$

1) Phosphorochalcit.

Krystallinisch und amorph.

$\frac{1}{2}$  Phosphorochalcit.  $(3a + b).$

$\frac{1}{3}$  do.  $(2a + b).$

$\frac{1}{4}$  do.  $(a + b).$

$\frac{2}{3}$  do.  $(a + 2b).$

$\frac{1}{4}$  do.  $(a + 6b).$

IV. Gruppe:  $\dot{Cu}_3\ddot{P} + 3\dot{H}.$

1) Ehlit.

a) Krystallinischer Ehlit.

b) Amorpher Ehlit.

V. Gruppe:  $(\dot{\text{C}}\text{u}_5\ddot{\text{P}} + 3\dot{\text{H}} + n\dot{\text{C}}\text{u}_5\ddot{\text{V}} + 3\dot{\text{H}})$ .

1) Vanadin-Ehrlit.

VI. Gruppe:  $\dot{\text{F}}\text{e}_3\ddot{\text{P}} + 8\dot{\text{H}}$ .

1) Vivianit.

(Beraunit.)

VII. Gruppe:  $\dot{\text{R}}_2\ddot{\text{A}}\text{s} + 8\dot{\text{H}}$ .

1) Kobaltblüthe.  $\dot{\text{R}} = \dot{\text{C}}\text{o}$ .

a) Krystallisirte Kobaltblüthe.

b) Erdige Kobaltblüthe oder Kobaltbeschlag.

2) Köttigit.  $\dot{\text{R}} = (\dot{\text{C}}\text{o}, \dot{\text{Z}}\text{n})$ .

3) Roselith.  $\dot{\text{R}} = (\dot{\text{C}}\text{o}, \dot{\text{C}}\text{a})$ .

4) Nickelblüthe.  $\dot{\text{R}} = \dot{\text{N}}\text{i}$ .

5) Symplesit.  $\dot{\text{R}} = \dot{\text{F}}\text{e}$ .

VIII. Gruppe:  $(\dot{\text{R}}_5\ddot{\text{P}} = 2\dot{\text{H}} + n\dot{\text{R}}_5\ddot{\text{P}}_2 + 2\dot{\text{H}})$ .

(a)  $= \dot{\text{R}}_5\ddot{\text{P}} + 2\dot{\text{H}}$ ; (b)  $= \dot{\text{R}}_5\ddot{\text{P}}_2 + 2\dot{\text{H}}$ .

1) Heterosit.  $\dot{\text{R}} = (\dot{\text{F}}\text{e}, \dot{\text{M}}\text{n})$ .

(Hetepozit.)

IX. Gruppe:  $\dot{\text{R}}_5\ddot{\text{P}} + n\dot{\text{H}}$ .

(a)  $= \dot{\text{R}}_5\ddot{\text{P}}$ ; (b)  $= \dot{\text{H}}$ .

1) Hüreaulith.  $\dot{\text{R}} = (\dot{\text{F}}\text{e}, \dot{\text{M}}\text{n})$ .

$\frac{1}{4}$  Hüreaulith. (a + 5b).

$\frac{1}{4}$  do. (a + 8b).

X. Gruppe:  $(\dot{\text{R}}_5\ddot{\text{P}} + n\dot{\text{R}}_5\ddot{\text{P}}_2)$ .

(a)  $= \dot{\text{R}}_5\ddot{\text{P}}$ ; (b)  $= \dot{\text{R}}_5\ddot{\text{P}}_2$ .

1) Monazit.  $\dot{\text{R}} < (\dot{\text{C}}\text{e}, \dot{\text{L}}\text{a})$ .

(Monazitoid.)

A-Monazit. (a).

$\frac{1}{2}$  do. (6a + b).

$\frac{1}{2}$  do. (a + b).

XI. Gruppe:  $(\dot{\text{M}}\text{g}_5\ddot{\text{P}} + n\dot{\text{M}}\text{g}_5\ddot{\text{P}}_2) + x\text{Fl}$ .

(a)  $= \dot{\text{M}}\text{g}_5\ddot{\text{P}}$ ; (b)  $= \dot{\text{M}}\text{g}_5\ddot{\text{P}}_2$ .

1) Wagnerit.

$\frac{1}{2}$  Wagnerit. (6a + b) + 9 p. C. Fl.

$\frac{1}{2}$  do. (3a + b) + 10 p. C. Fl.

XII. Gruppe:  $\dot{\text{R}}_6\ddot{\text{A}}\text{s} + 12\dot{\text{H}}$ .

1) Pikropharmacolith.  $\dot{\text{R}} = (\dot{\text{C}}\text{a}, \dot{\text{M}}\text{g})$ .

XIII. Gruppe:  $\text{Ca}_2\ddot{\text{As}} + 6\dot{\text{H}}$   
 1) Pharmacolith.

VII. Ordnung: Unbestimmte.

I. Gruppe:  $\text{Pb}_2\ddot{\text{Sb}} + 4\dot{\text{H}}$   
 1) Bleiniere.

II. Gruppe:  $(\text{Co}, \text{Ni}, \text{Ca}, \ddot{\text{As}}, \dot{\text{H}})$   
 1) Lavendulan.

III. Gruppe:  $\text{Cu}_5\ddot{\text{As}} + 5\dot{\text{H}}$   
 1) Cornwallit.

IV. Gruppe:  $\text{Cu}_3\ddot{\text{As}} + 2\dot{\text{H}}$   
 1) Erinit.

V. Gruppe:  $\text{Cu}_3\ddot{\text{As}} + 5\dot{\text{H}}$   
 1) Trichalcit.

Abtheilung B: Verbindungen von  $\ddot{\text{P}}, \ddot{\text{As}}$  und  $\ddot{\text{Sb}}$  mit den Basen  $(\dot{\text{R}}\dot{\text{R}})$  und  $\dot{\text{R}}$ .

I. Ordnung: Tesserale.

I. Gruppe:  $(\dot{\text{Fe}}, \ddot{\text{As}} + \ddot{\text{Fe}}, \ddot{\text{As}}_2 + 18\dot{\text{H}})$   
 1) Würfelerz.

II. Ordnung: Tetragonale.

I. Gruppe:  $(\text{Cu}_2\ddot{\text{P}} + \ddot{\text{U}}_4\ddot{\text{P}} + 16\dot{\text{H}})$   
 1) Kupferuranit.

II. Gruppe:  $(\text{Ca}_2\ddot{\text{P}} + \ddot{\text{U}}_4\ddot{\text{P}} + 14\dot{\text{H}})$   
 1) Kalkuranit.

III. Ordnung: Rhombische.

I. Gruppe:  $(3\text{Cu}_5\ddot{\text{As}} + 15\dot{\text{H}} + \ddot{\text{Al}}_3\ddot{\text{As}})$   
 1) Lirokonit.

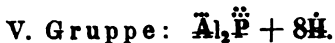
II. Gruppe:  $(2\dot{\text{R}}_4\ddot{\text{P}} + 7\dot{\text{H}} + \ddot{\text{Al}}_2\ddot{\text{P}})$   
 1) Childrenit.  $\dot{\text{R}} = (\dot{\text{Fe}}, \dot{\text{Mn}})$ .

III. Gruppe:  $\ddot{\text{Fe}}\ddot{\text{As}} + 4\dot{\text{H}}$   
 1) Skorodit.

a) Krystallisirter Skorodit.

b) Stalaktitischer Skorodit oder Arseniksinter.

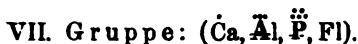
IV. Gruppe:  $\ddot{\text{Al}}_2\ddot{\text{P}} + 6\dot{\text{H}}$   
 1) Peganit.



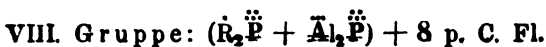
1) Fischerit.



1) Wawellit.



1) Herderit.



1) Amblygonit.  $\dot{R} = (\dot{Li}, \dot{Na})$ .

V. Ordnung: *Monoklinoëdrische.*



(a) =  $\bar{A}_1, \ddot{P} + 2\dot{H}$ ; (b) =  $\dot{R}_2, \ddot{P}$ .

1) Lazulith.  $\dot{R} = (\dot{Mg}, \dot{Fe})$ .

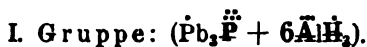
$\frac{1}{2}$  Lazulith. (a + b).

$\frac{2}{3}$  do. (4a + 3b).

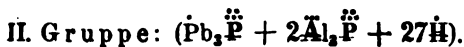
$\frac{3}{4}$  do. (3a + 2b).

$\frac{1}{4}$  do. (2a + b).

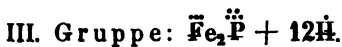
VII. Ordnung: *Unbestimmte.*



1) Bleigummi.



1) Hitchcockit.



1) Kakoxen.



(a) =  $\bar{Fe}_2, \ddot{As} + 6\dot{H}$ ; (b) =  $\dot{Ca}, \ddot{As}$ .

1) Arseniosiderit.

$\frac{6}{7}$  Arseniosiderit. (7a + 6b).

$\frac{2}{7}$  do. (3a + 2b).



1) Phosphorosiderit.

(Delvauxit.)



VI. Gruppe:  $((\bar{A}l_2\bar{P} + 4\bar{H}) + n\bar{A}l\bar{H}_2)$ .

(a) =  $\bar{A}l_2\bar{P} + 4\bar{H}$ ; (b) =  $\bar{A}l\bar{H}_2$ .

1) Kalait.

(Türkis.)

A-Kalait. (a).

$\frac{1}{2}$  do.  $(2a + b)$ .

$\frac{1}{4}$  do.  $(a + 10b)$ .

**XI. Classe: Verbindungen der Säuren: Ti, Nb, N̄b, F̄a, W̄  
und Mo.**

**Abtheilung A: Verbindungen dieser Säuren  
mit den Basen R.**

*I. Ordnung: Tesserales.*

I. Gruppe:  $(\bar{F}e\bar{T}i + 6\bar{F}e\bar{F}e)$ .

1) Menakanit.

(Trappeisenerz, Titaneisensand.)

II. Gruppe:  $(6\bar{R}Q + Na\bar{F}l)$ .

1) Fluo-Pyrochlor.  $\bar{R} = (\bar{C}a, \bar{F}e, \bar{M}g, \bar{C}e, \bar{L}a)$ .

$Q = (\bar{T}i, \bar{M}b, \bar{N}b)$ .

Anhang:

1) Hydro-Pyrochlor.  $(\bar{C}a, \bar{U}, \bar{C}e, \bar{T}h, \bar{T}i, \bar{N}b, \bar{N}b, \bar{H})$ .

2) Mikrolith.  $(\bar{C}a, \bar{Y}, \bar{U}, \bar{N}b, \bar{N}b, \bar{F}a)$ .

3) Pyrrhit.  $(\bar{Z}r, \bar{U}, \bar{F}e, \bar{N}b, \bar{N}b)$ .

III. Gruppe:  $\bar{C}a\bar{T}i$ .

1) Perowskit.

*II. Ordnung: Tetragonale.*

I. Gruppe:  $\bar{P}b\bar{Q}$ .

1) Gelbbleierz.  $\bar{Q} = \bar{M}o$ .

8) Scheelbleierz.  $\bar{Q} = \bar{W}$ .

II. Gruppe:  $\bar{R}_2\bar{F}a$ .

1) Fergusonit.  $\bar{R} = (\bar{Y}, \bar{C}e, \bar{Z}r)$ .

III. Gruppe:  $2\bar{R}_2\bar{F}a + 3\bar{H}$ .

1) Tyrit.  $\bar{R} = (\bar{Y}, \bar{C}e, \bar{U}, \bar{F}e)$ .

IV. Gruppe:  $\bar{C}a\bar{W}$ .

1) Scheelit.

## III. Ordnung: Hexagonale.

I. Gruppe:  $(\dot{\text{Fe}}\ddot{\text{Fe}})\ddot{\text{Ti}}$ .

1) Iserin.

II. Gruppe:  $(\dot{\text{R}}\ddot{\text{Ti}} + n\ddot{\text{Fe}})$ .(a) =  $\dot{\text{R}}\ddot{\text{Ti}}$ ; (b) =  $\ddot{\text{Fe}}$ .1) Titaneisen.  $\dot{\text{R}} = (\dot{\text{Fe}}, \dot{\text{Mg}})$ .

(Ilmenit, Kibdelophan, Crichtonit, Washingtonit.)

A-Titaneisen. (a).

 $\frac{1}{2}$  do.  $(9a + b)$ . $\frac{1}{3}$  do.  $(6a + b)$ . $\frac{1}{4}$  do.  $(3a + b)$ . $\frac{2}{3}$  do.  $(5a + 2b)$ . $\frac{1}{2}$  do.  $(a + b)$ . $\frac{2}{3}$  do.  $(a + 2b)$ . $\frac{1}{4}$  do.  $(a + 4b)$ . $\frac{3}{4}$  do.  $(2a + 9b)$ . $\frac{1}{2}$  do.  $(a + 13b)$ .

## IV. Ordnung: Rhombische.

I. Gruppe:  $\dot{\text{R}}\ddot{\text{W}}$ .1) Wolfram.  $\dot{\text{R}} = (\dot{\text{Fe}}, \dot{\text{Mn}})$ .II. Gruppe:  $(\dot{\text{R}}_2\text{Q} + n\text{RQ}_2)$ .(a) =  $\dot{\text{R}}_2\text{Q}$ ; (b) =  $\text{RQ}_2$ .1) Columbit.  $\dot{\text{R}} = (\dot{\text{Fe}}, \dot{\text{Mn}})$ . $\frac{2}{3}$  Columbit.  $(a + 2b)$ . Columbit von Middletown und dem Ilmengebirge.  $\text{Q} = (\ddot{\text{Nb}}\ddot{\text{Nb}})$ . $\frac{1}{4}$  do.  $(2a + 5b)$ . Columbit von Bodenmais.  $\text{Q} = (\ddot{\text{Nb}}, \ddot{\text{Nb}}, \ddot{\text{Ta}})$ .2) Samarskit.  $\dot{\text{R}} = (\dot{\text{Y}}, \dot{\text{U}}, \dot{\text{Fe}}, \dot{\text{Ca}})$ ;  $\text{Q} = (\ddot{\text{Nb}}_2\ddot{\text{Nb}})$ . $\frac{1}{2}$  Samarskit.  $(9a + b)$ .

Anhang:

1) Polykras.  $(\dot{\text{Zr}}, \dot{\text{Y}}, \dot{\text{Fe}}, \dot{\text{U}}, \dot{\text{Ce}}, \dot{\text{Ti}}, \ddot{\text{Nb}}, \ddot{\text{Nb}})$ .2) Polymignit.  $(\dot{\text{Zr}}, \dot{\text{Ce}}, \dot{\text{Fe}}, \dot{\text{Y}}, \dot{\text{Ca}}, \dot{\text{Ti}})$ .3) Mengit.  $(\dot{\text{Zr}}, \dot{\text{Fe}}, \dot{\text{Ti}})$ .III. Gruppe:  $(\dot{\text{Mg}}, \dot{\text{Fe}}, \dot{\text{Ti}}, \dot{\text{H}})$ .

1) Warwickit.

VII. Ordnung: Unbestimmte.

I. Gruppe:  $(\dot{R}_2\bar{Q} + n\dot{R}_2\bar{Q}_2)$ .

(a) =  $\dot{R}_2\bar{Q}$ ; (b) =  $\dot{R}_2\bar{Q}_2$ .

1) Yttrotantalit.  $\dot{R} = (\dot{Y}, \dot{Fe}, \dot{U})$ ;  $\bar{Q} = (\bar{T}a, \bar{W})$ .

$\frac{1}{2}$  Yttrotantalit.  $(6a + b)$ .

$\frac{1}{3}$  do.  $(3a + b)$ .

$\frac{1}{4}$  do.  $(a + b)$ .

B-Yttrotantalit. (b).

Abtheilung B: Verbindungen von  $\bar{T}i, \bar{N}b, \bar{N}b, \bar{W}$  und  $\bar{M}o$   
mit den Basen  $(\dot{R}\bar{R})$  und  $\bar{R}$ .

IV. Ordnung: Rhombische.

I. Gruppe:  $(\dot{R}Q_2 + \bar{F}eQ_2)$ .

1) Tantalit.  $\dot{R} = (\dot{Fe}, \dot{M}n)$ ;  $Q = (\bar{T}a, \bar{N}b, \bar{S}n)$ .

II. Gruppe:  $(2\dot{R}Q + \bar{C}e\bar{T}i_2)$ .

1) Aeschynit:  $\dot{R} = (\dot{Fe}, \dot{C}e, \dot{L}a)$ ;  $Q = (\bar{N}b, \bar{N}b, \bar{T}i)$ .

Anhang:

1) Euxenit.  $(\dot{Y}, \dot{U}, \dot{C}e, \bar{A}l, \bar{N}b, \bar{N}b, \bar{T}i)$ .

2) Wöhlerit.  $(\dot{Z}r, \dot{C}a, \dot{N}a, \bar{S}i, \bar{N}b, \bar{N}b)$ .

XLIV.

Untersuchungen einiger Wismutherze, sowie  
über Oxysulphuret von Wismuth.

Von

R. Hermann.

1) Ueber Karelinit.

Bereits vor längerer Zeit brachte Herr Karelín von einer Reise nach Ost-Sibirien, die er auf Veranlassung der k. naturforschenden Gesellschaft zu Moskau unternommen hatte, ein Mineral mit, welches er für neu hielt. Kürzlich hatte Herr Dr. Auerbach die Güte, mir eine Probe dieses

Minerals mitzutheilen und mich dadurch in den Stand zu setzen, dasselbe näher untersuchen zu können. Dabei stellte es sich heraus, dass dieses Mineral in der That neu sei, und habe ich dasselbe, nach seinem Entdecker, *Karelinit* genannt.

Der Karelinit stammt aus der Grube Sawodinsk am Altaï, wo er zusammen mit Tellursilber vorgekommen ist. Er bildet derbe Stücke von metallischem Ansehen. Bruch ausgezeichnet krystallinisch, mit vorwaltenden Blätter-Durchgängen nach einer Richtung. Auf den Bruchflächen starker Metallglanz. Farbe bleigrau. Härte des Gypses. Spec. Gew. 6,60.

Das Mineral ist aber nicht ganz homogen. Schon mit blossen Augen kann man bemerken, dass zwischen der metallischen Substanz eine graue erdige Masse abgelagert war, die Bismuthit ( $3\text{Bi}\bar{\text{C}} + \text{Bi}\bar{\text{H}}_4$ ) ist. Beim Behandeln des Pulvers des Minerals mit Salzsäure, löste sich der Bismuthit unter Entwicklung von Kohlensäure auf. Hierbei blieb ein metallisches Pulver ungelöst, in dem man, auch mit Hülfe der Lupe und beim Schlämmen, kein metallisches Wismuth entdecken konnte. Dieses graue metallische Pulver ist der eigentliche Karelinit, ein bisher noch unbekanntes Oxysulphuret von Wismuth.

Vor dem Löthrohre verhielt sich der Karelinit wie folgt.

Im Kolben erhitzt, giebt das Mineral keinen Schwefel aber schweflige Säure. Dabei bildet sich eine graue Schlacke, aus der metallische Kügelchen von Wismuth ausschwitzen.

In der offenen Röhre erhitzt, entwickelt das Mineral ebenfalls schweflige Säure. Dabei reducirt sich ein Metallkorn, umgeben von einem leichtflüssigen braunen Oxyde. Ein Rauchen der Probe und Beschlagen der Röhre war hierbei nicht zu bemerken.

Beim Behandeln mit Salpetersäure wird das Mineral leicht zerlegt, unter Abscheidung von Schwefel. In der Lösung war, ausser Wismuthoxyd und Schwefelsäure, nichts weiter zu finden, namentlich kein Tellur.

Erhitzt man das Mineral in einem Strome von Wasserstoffgas, so bildet sich nur eine geringe Menge von Wasser, aber es entweicht viel schweflige Säure, wobei das Wismuth reducirt wird.

Als Resultat der Analyse erhielt man:

		Atome.	Gefundene Proportion.	Angen. Proportion.
Wismuth	91,26	0,06859	3,88	4
Schwefel	3,53	0,01765	1	1
Sauerstoff	5,21	0,05210	2,95	3
	<u>100,00</u>			

Der Karelinit ist demnach ein Oxysulphuret von Wismuth nach der Formel:  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ .

Sollte das sogenannte gediegene Wismuth von Greger's Klack, am Bispberg, nicht vielleicht Karelinit gewesen sein?

## 2) Ueber Rezbanyit.

Ich erhielt dieses Erz von Herrn Dr. Baader in Wien, unter der Bezeichnung: Tellursilber von Rezbanya. Aber schon das äussere Ansehen liess erkennen, dass dieses Erz kein Tellursilber sein könne, da es eher Aehnlichkeit mit einem derben Fahlerze hatte. Bei näherer Untersuchung ergab es sich, dass es dasselbe Erz war, was früher als derber Wismuthglanz von Rezbanya bezeichnet wurde, von dem aber bereits Wehrle nachwies, dass es kein Wismuthglanz sei. Da wir noch keine Analyse dieses Erzes besitzen, so habe ich es näher untersucht, und dasselbe, nach seinem Fundorte, *Rezbanyit* benannt.

Das Stück Rezbanyit, welches ich besitze, besteht in einer faustgrossen, nierenförmigen Masse. Aeusserlich ist das Erz stark oxydirt und in ein Gemenge von Bleivitriol und Wismuthocker umgewandelt. Im Innern der Masse war aber das Erz noch ganz frisch. Es hatte eine bleigraue Farbe, lief aber an der Luft ziemlich rasch mit schwärzlicher Farbe an. Metallglanz. Bruch dicht, ohne Spur von krystallinischem Gefüge, ziemlich eben, jedoch mit deutlicher Neigung zum versteckt feinkörnigen. Härte 2,5. Spec. Gew. 6,21.

Vor dem Löthrohre gab das Erz in der offenen Röhre viel schweflige Säure und eine geringe Menge eines Beschlages, der beim Erhitzen zu Tropfen schmolz. Diese Reaction würde auf einen Gehalt an Tellur deuten, von dem aber auf anderem Wege keine Spur zu finden war.

Dieselbe Reaction giebt auch das Nadelerz und der Wismuthglanz. Mit der schwefligen Säure verflüchtigt sich nämlich eine geringe Menge von Wismuth, dessen Oxyd die Röhre beschlägt und beim Erhitzen, ähnlich der tellurigen Säure, zu Tropfen schmilzt.

Auf Kohle mit Soda geschmolzen, reducirt sich das Erz leicht zu einer Legirung die hauptsächlich aus Wismuth und Blei besteht. Wenn man diese Legirung auf der Kapelle abtreibt, so bleibt ein nicht unbeträchtliches Silberkorn.

In Chlorgas erhitzt, verdampft Wismuthchlorid und Chlorschwefel und zurück bleibt Chlorblei, Kupferchlorid und Chlorsilber.

Die flüchtigen Chloride wurden durch Salzsäure geleitet. Es bildete sich eine klare Lösung, die, nach Entfernung des überschüssigen Chlors, mit schwefliger Säure gesättigt wurde. Dabei schied sich aber keine Spur von Tellur ab. Beim Glühen des Erzes in Wasserstoffgas bildete sich Wasser, auch entwich viel schweflige Säure. Erst zuletzt trat Schwefelwasserstoff auf. In der Glas- kugel blieb ein schwefelhaltiges Metall zurück.

Als Resultat der Analyse erhielt man:

			Gefundene Proportion.	Angen. Proportion.
Wismuth	38,38	0,02884	3,38	3
Kupfer (Cu)	4,22	0,00533)		
Silber	1,93	0,00143)	0,03457	4
Blei	36,01	0,02781)	4,05	
Schwefel	11,93	0,05965	7	7
Sauerstoff	7,14	0,07140	8,37	8
	<u>99,61</u>			

Nimmt man an, dass der Sauerstoff des Erzes von schwefelsaurem Bleioxyd herrühre, so erhält der Rezbanyit die Formel:  $(\text{CuPb})_2\text{Bi}_3 + 2\text{PbS}$ .

## 3) Ueber die Zusammensetzung des Nadelerzes von Beresowsk.

Wir besitzen von dem Nadelerz nur zwei Analysen, von John und von Frick, die aber nicht übereinstimmen. Diese Analysen gaben nämlich:

	John.	Frick.	Atome.	Gef. Proport.
Tellur(?)	1,32	—	—	—
Wismuth	43,20	35,53	0,02670	1,96
Blei	24,32	35,87	0,02771	0,04185
Kupfer (Cu)	12,10	11,19	0,01414	
Nickel	1,58	—	—	—
Schwefel	11,58	16,33	0,06165	6
	<u>94,10</u>	<u>98,92</u>		

Da diese Analysen sehr von einander abweichen, so habe ich das Nadelerz von Beresowsk von Neuem untersucht und dabei ganz ähnliche Resultate wie Frick erhalten.

100 Th. Erz gaben nämlich:

			Gefundene Proportion.	Angen. Proportion.
Wismuth	34,87	0,02621	1,90	2
Blei	36,31	0,02804		
Kupfer (Cu)	10,97	0,01386	0,04239	3
Nickel (Ni)	0,36	0,00049		
Schwefel	16,50	0,08250	6	6
Gold	0,09	—	—	—
	<u>99,10</u>			

Das Gold gehört nicht zur Mischung des Minerals, sondern ist demselben mechanisch beigemischt. Die Zusammensetzung des Nadelerzes entspricht daher der schon früher von Frick aufgestellten Formel:  $(\text{CuPb})_2\text{Bi}$ .

## 4) Ueber Oxysulphuret von Wismuth.

Die Auffindung eines natürlichen Oxysulphurets von Wismuth machte auf eine Lücke in der Wissenschaft aufmerksam, da bisher Verbindungen der Wismuthsulphurete mit Wismuthoxyd noch nicht beobachtet worden waren. Man kann aber eine solche Verbindung leicht darstellen, wenn man ein Gemenge von Wismuthoxyd und Schwefel in einer Retorte bis zum schwachen Glühen erhitzt. Dabei schwärzt sich das Gemenge. Es entweicht anfänglich viel schweflige Säure und zuletzt verflüchtigt sich der überschüssige Schwefel. In der Retorte bleibt eine zusammengesinterte graue Masse mit schwachem Metallglanze. Die

selbe ist zerreiblich zu einem bleigrauen Pulver, das unter dem Polirstahle starken Metallglanz annimmt, aber kein metallisches Wismuth enthält. Spec. Gew. 6,31.

Bei starkem Glühen entwickelt das Oxysulphuret von Neuem schweflige Säure. Dabei schwitzen metallische Kügelchen von Wismuth aus der grauen Masse aus und die Verbindung wird zerstört.

Die Zusammensetzung dieses Oxysulphurets von Wismuth wurde durch Synthese gefunden.

142 Theile vorher geschmolzenes und fein zerriebenes Wismuthoxyd wurden mit 40 Theilen Schwefel innig gemengt und in einer kleinen Retorte bis zum anfangenden Glühen erhitzt. Dabei entwickelt das Gemenge 17,75 Th. schweflige Säure und in der Retorte blieben 148,125 Th. Oxysulphuret. Aus diesen Zahlen folgt, dass jene 148,125 Th. Oxysulphuret bestehen müssen aus:

Wismuth	127,612
Schwefel	15,000
Sauerstoff	5,513
	148,125

Dieses Oxysulphuret von Wismuth war demnach nach der Formel:  $\text{Bi}_2\text{Bi} + \text{Bi}_2\text{Bi}$  zusammengesetzt, denn eine solche Verbindung würde bestehen aus:

		Berechnet.	Gefunden.
10Bi	13304	85,81	86,15
8S	1600	10,32	10,13
6O	600	3,87	3,72
	15504	100,00	100,00

## XLV.

### Mineralogische Mittheilungen.

Von

**G. J. Brush.**

(Sillim. Amer. Journ. (2.) XXVI. No. 76. p. 64.)

#### 1) *Giesekit.*?

In einem sehr krystallinischen Kalkstein bei Diana, Grafsch. Lewis, N.-Y., findet sich, begleitet von braunem



Augit und Magnetkies, ein grünes Mineral in sechsseitigen Prismen mit gerader Endfläche. Von diesen Krystallen sind einige vollkommen spaltbar nach den Flächen des hexagonalen Prismas, andere zeigen nur wachsartigen Bruch und keine Spur Spaltbarkeit. Farbe grasgrün — lauchgrün, Glanz glasig bis fettig. Spec. Gew. 2,736—2,75. Härte 3—3,5. Dünne Stücken sind durchscheinend. Vor dem Löthrohr in der Zange matt werdend und zu einem weissen Email schmelzbar. Im Kolben giebt das Mineral alkalisches Wasser; mit Phosphorsalz Eisen- und Kieselerde-Reaction. Mit Säuren zersetzt es sich ohne Gallertbildung, wenn es nicht vorher durch sehr starke Hitze in eine halbgeschmolzene Masse verwandelt war; im letztern Fall ist es unzersetzbar.

Obwohl von ungleicher physikalischer Beschaffenheit haben die verschiedenen Krystalle doch dieselbe Zusammensetzung. Diess zeigte sich in nachstehenden Analysen.

Spec. Gew. =	I. 2,75	II. 2,749	III. 2,736		
Si	45,55	45,75	45,70	—	—
Al	31,62	31,25	31,65	—	—
Fe	—	—	—	0,27	0,27
Fe	0,88	1,05	1,10	0,72	0,81
Ca	2,42	1,96	2,21	—	—
Mg	3,38	3,59	3,46	—	—
Na	1,06	0,67	0,90	—	—
K	8,11	8,47	8,06	—	—
H	7,32	6,58	7,01	—	—
CaC	0,42	0,56	—	—	—

No. I war unspaltbar, No. II deutlich spaltbar und No. III halb spaltbar, halb nicht.

Aus dem ungleichen Verhalten rücksichtlich der Spaltbarkeit, aus den grossen Differenzen der Krystalle gegenüber der auffallenden Uebereinstimmung in der Zusammensetzung ergiebt sich, dass das Mineral pseudomorph sei. Da es unzweifelhaft hexagonal und in geometrischer wie chemischer Beziehung dem Giesekit, Liebenerit und Pinitt — ebenfalls pseudomorphen Mineralien — sehr ähnlich ist, so lässt es sich am besten als ein Giesekit betrachten.

in welchem ein Theil der Magnesia durch äquivalente Antheile von Kalk und Kali ersetzt ist. Das Sauerstoffverhältniss wird einfach ausgedrückt in der Atomrelation:  $\dot{R}_6\ddot{A}l_1\dot{H}_9\ddot{S}i_{12}$  oder durch die Formel  $(\frac{1}{3}\dot{R}_3 + \frac{1}{3}\ddot{R})\ddot{S}i_4 + 3\dot{H}$ .

Von welchem Mineral diese Pseudomorphose abstammt, ist schwer zu sagen, ob von Nephelin, wie es für den Giesekit und Liebenarit behauptet wird, oder von einem unbekanntem Mineral.

## 2) Dichter Pyrophyllit.

Ein als Bildstein (Agalmatolith) bezeichnetes Mineral, welches Dr. White aus China mitgebracht, hatte die Zusammensetzung des Pyrophyllits. Dasselbe war durchscheinend, weiss bis grünlich-weiss, hie und da mit rothen Adern durchzogen und völlig dicht. Vor dem Löthrohr nur an den dünnsten Ecken schmelzbar, unzersetzbar durch Säuren, gab es mit Kobaltsolution Reaction der Thonerde. Härte = 3. Spec. Gew. = 2,81. Die Zahlen der Analyse entsprechen am besten der Formel  $\ddot{A}l_2\ddot{S}i_5 + 2\dot{H}$ , wie sich aus nachstehender Zusammenstellung ergibt, und damit stimmen auch die Analysen Walmstedt's überein, zu denen schon Svanberg bemerkt, dass sie mit der des schwedischen Pyrophyllits identisch seien.

		Berechnet.
$\ddot{S}i$	65,95	65,66
$\ddot{A}l$	} 28,97	29,22
$\ddot{F}e$		
$\dot{C}a$	0,22	—
$\dot{K}$	} 0,25	—
$\dot{N}a$		
$\dot{H}$	5,48	5,12

Dieser dichte Pyrophyllit schwillt nicht wie der blättrige beim Erhitzen fächerförmig auf und verhält sich daher zum letzteren wie der Steatit zum Talk, eine Differenz, welche augenscheinlich von der Verschiedenheit der Structur bedingt ist. Talk und Pyrophyllit haben einige Analogie in der Constitution, wenn man die Formel des Talk  $(\dot{M}g_3)_2\ddot{S}i_5 + 2\dot{H}$  schreibt.

3) *Unionit.*

Die Identität des Unionits mit Oligoklas (s. dies. Journ. LIX, 164) hat sich an einem Exemplar in Silliman's Sammlung durchaus nicht nachweisen lassen. Vielmehr muss die Authenticität des früher untersuchten Minerals bezweifelt werden.

Das neuerdings untersuchte Exemplar stimmte in seinen Eigenschaften mit den von Silliman für Unionit gegebenen (dies. Journ. XLIX, 201) völlig überein. Es schmolz unter Aufblähen vor dem Löthrohr mit weissem Licht, gab Wasser im Kolben, gelatinirte nach dem Glühen mit Salzsäure, hatte 3,299 spec. Gew. und die Zusammensetzung des Zoisits. Es bildet demnach eine der reinsten Varietäten des *Kalk-Epidots*. Zusammensetzung in 100 Th.

Si	40,61
Al	32,44
Fe	0,49
Ca	24,13
Glühverlust	2,22

4) *Danbury-Feldspathe.*

Bei der jüngsten Wiedereröffnung der Gruben, aus denen die frühern Feldspathe analysirt wurden (s. dies. Journ. LX, 276) fand sich, dass der Danburit jetzt wesentlich in Orthoklas eingebettet war. Derselbe bildet im Dolomit 1½—2 Fuss breite Adern dichter und körniger sowohl als auch spaltbarer Massen von 2,58 spec. Gew. und unterscheidet sich von dem Oligoklas durch die Abwesenheit der feinen parallelen Streifen, die sich auf der Spaltungsfläche des Letzteren stets finden.

Es scheint also, als ob der Danburit zuweilen in einem Kalifeldspath, zuweilen in einem Natron-Kalkfeldspath eingebettet vorkommt.

## XLVI.

## Ueber die Ophiolithe.

Als weiteren Beitrag zur Kenntniss dieser Mineralien (s. dies. Journ. LXXIV, 150) theilt T. S. Hunt (Sillim. Journ. (2.) XXVI. No. 77. p. 234) folgende Beobachtungen mit.

Die krystallinischen Kalke und Dolomite der unter dem Silurischen liegenden Laurentian-Formation enthalten Serpentin theils in Körnern, theils in Lagern. Da diese Dolomite und auch die Ophiolithe wenig Eisenoxyd enthalten, sind sie von geringerem spec. Gew. als die früher beschriebenen und blasser gefärbt. Sie führen weder Chrom noch Nickel, aber etwas Glimmer, Eisenkies, Sphen und Apatit.

Um das Magnesiasilicat frei zu bekommen, wurden die Substanzen mit Essig- oder verdünnter Salpetersäure digerirt, oder geglüht und mit salpetersaurem Ammoniak ausgekocht.

Die Analysen ergaben folgendes Resultat:

	1.	2.	3.	4.	5.
Si	42,10	39,80	37,50	44,10	40,67
Mg	38,94	38,40	37,58	40,05	32,61
Fe	3,69	7,92	—	—	8,12
Al und Fe	—	—	9,00	1,15	Al 5,13
Glühverl.	14,50	13,80	15,00	14,70	12,77
	99,23	100,0	99,08	100,0	99,30

1. Ein Kalk-Ophiolith von Burgess, olivengrün, etwas krystallinisch, enthaltend 6,28 p. C. CaC und 3,94 p. C. MgC.

2. Röthlichbrauner Ophiolith ebendaher, enthielt wenig kohlen-saure Erden.

3. Grünlich-grauer, weicher, erdiger Ophiolith von der Insel Calumet, den die Indianer gern zu Pfeifen verarbeiten. Enthält keinen Kalk, aber eine Spur Magnesia und etwas Thon.

4. Honiggelbe Körner aus einem weissen Dolomit von Grenville.

5. Ophiolith von Syracuse, N.-Y., oberes Silurisches. Schwärzlich bis weisslich-grün, oft durchscheinend, findet sich in einem sehr porösen Kalkstein, der hie und da mit Krystallen von Cölestin und Calcit erfüllt ist.

Folgendes ist die Zusammensetzung dreier Serpentine aus derselben Formation a und b, Retinalit Thomson's von Grenville, in weissem krystallinischen Kalk auftretend, spec. Gew. 2,476—2,525. Härte 3,5. Glanz harzähulich, Bruch muschlig, durchscheinend honiggelb bis olivengrün. c dem vorigen ähnlich, von der Insel Calumet, spec. Gew. 2,362—2,381, blass wachsgelb.

	a.	b.	c.
Si	39,34	40,10	41,20
Mg	43,02	41,65	43,52
Fe	1,80	1,90	0,80
Na	Spur.	0,80	—
H	15,09	15,00	15,40
	<u>99,25</u>	<u>99,55</u>	<u>100,92</u>

Die hier genannten Ophiolithe zeichnen sich durch Abwesenheit des Chroms und Nickels vor allen übrigen bekannten Serpentinegesteinen aus, die, wenn nicht beide Metalle, wenigstens Chrom enthalten. Beide fand der Verf. ausser in den Ophiolithen der grünen Gebirge auch in den Dolomiten, Magnesiten, Steatiten, augitischen und actinolitischen Gesteinen Ost-Canadas, in den Serpentine von New-Haven, Connecticut, Hoboken, New-Jersey, Californien, Cornwall, Portsoy (Schottland), der Vogesen, Corsica, Mt. Rosa und vom Harz. Frei von Nickel waren die Serpentine von Easton (Pennsylv.), Montville (New-Jersey), Phillipstown und Munroe (New-York), Modum (Norwegen) und Newburyport (Massachus.).

In Europa durchsetzen die Ophiolithe numulitische Schichten, in Amerika sind es veränderte Magnesiagesteine der laurentischen, silurischen und devonischen Formation.

## XLVII.

## Vorkommen des Schrötterits.

Dieses bisher bloß in Steyermark gefundene Mineral kommt nach J. W. Mallet (Sillim. Amer. Journ. (2.) XXVI. No. 76. p. 79) auch in der Grfsch. Cherokee, Alabama vor. Es findet sich hier auf einem schwarzen bituminösen Schiefer zwischen der Kohlenformation und silurischen oder devonischen Gesteinen, aufliegend auf einer weissen kaolinähnlichen Masse. Es erscheint als eine  $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$  Zoll dicke Inkrustation von stalaktitischer Structur mit pulveriger, matter, Eisenoxyd haltiger Oberfläche, gleicht auf dem Bruch arabischem Gummi und ist meist farblos, bisweilen schwach bräunlich, durchscheinend, von weissem Strich. Glanz glasig bis harzig, Bruch unvollkommen muschlig. Härte 3,5. Spec. Gew. 1,974.

Im Kolben giebt es schwach saures Wasser, wird hierauf mattweiss und stärker erhitzt hell lavendelblau; auf Kohle schwillt es auf, wird rauchgrau oder lavendelblau, später wieder weiss und bleibt unschmelzbar. Kobalt-solution färbt es blau, Borax und Phosphorsalz lösen es leicht auf zu durchsichtigen farblosen Perlen. Mit viel Soda giebt es unter Aufbrausen eine porcellanähnliche Perle, mit wenig Soda eine unschmelzbare weisse Schlacke. In Salzsäure leicht und völlig löslich, beim Erkalten Gallert bildend, nach dem Glühen schwer angreifbar.

Zusammensetzung in 100 Th.:

Si	10,35	10,72
Al	46,80	46,16
H	41,12	41,07
Zn	0,74	0,79
S	0,83	0,77
FeMg		Spuren.
	99,84	99,51

Trotz aller übereinstimmenden Eigenschaften unterscheidet es sich vom Schrötterit durch einen Mehrgehalt von Wasser, denn die angeführten Zahlen entsprechen der Formel  $\text{Al}_4\text{Si} + 20\text{H}$ , während der Schrötterit nur 18 Atome H

enthält. Indessen da das Mineral mit 20 Atomen Wasser lufttrocken gewogen wurde und es unter 100° schon anfängt Wasser zu verlieren, Schrötter aber nicht angegeben hat, bei welcher Temperatur es getrocknet war, so ist ohne Zweifel zwischen beiden Identität anzunehmen.

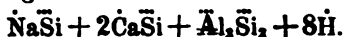
Der kleine Gehalt an Schwefelsäure und Zinkoxyd (bei Schrötter's Mineral Kupferoxyd) scheint von zersetzten Schwefelverbindungen herzurühren, wie auch die meisten Allophan-Analysen Schwefelsäure und Kupferoxyd aufweisen.

## XLVIII.

### Analyse einiger Zeolithe.

Die nachstehend beschriebenen Zeolithe sammelte H. How (Sillim. Amer. Journ. (2.) XXVI. No. 76 p. 30) in den Trappgesteinen, westlich von der Fundy-Bai, in Neu-Schottland.

1) *Faröelith*. Dieses bisher als Mesol bezeichnete Mineral hat schon Heddle unter dem Namen Faröelith abge sondert. Der Verf. fand es bei Port George in der Grfisch. Annapolis. Härte = 4,5 (Berzelius 3,5). Dünne Splitter schmelzen vor dem Löthrohr zu einem glasigen Email. Zusammensetzung nach der Formel



	Berechnet.			
Na	5,00	—	5,58	5,74
Ca	11,70	11,92	11,52	10,37
Al	29,31	29,98	29,52	28,57
Si	41,41	41,48	40,90	41,96
H	12,83	12,87	12,49	13,34
	100,25	—	100,01	

2) *Mesolith*. Dieser Begleiter des Faröeliths ist weit reichlicher vorhanden und füllt ganze Höhlen im Mandelstein. No. 1 aus einem grossen Stück, welches aus mehreren 2—3 Zoll langen Krystallen gebildet war, und ein wenig Stilbit anhängend, und den Eindruck eines sehr grossen

Analcim-Krystals hatte. No. 2 ein faserig strahliges Exemplar, matt weiss und von dichtem Gefüge. No. 3 von Port George, fast durchsichtige prismatische Aggregate, mit Faröelith verwachsen.

Zusammensetzung  $\dot{N}a\ddot{S}i + 2\dot{C}a\ddot{S}i + 3\ddot{A}l\ddot{S}i + 8\dot{H}$ .

	1.	2.	3.	Berechnet.
$\dot{N}a$	5,21	—	5,68	5,29
$\dot{C}a$	9,63	9,63	9,55	9,57
$\ddot{A}l$	25,92	27,04	26,68	26,36
$\ddot{S}i$	46,84	46,48	46,71	46,46
$\dot{H}$	12,11	12,40	11,42	12,30
	99,79	—	100,04	

Die Formeln des Skolezits, Natroliths, Mesoliths und Faröeliths, welche in der Regel mit einander vorkommen, zeigen folgende nahe Beziehungen:

Skolezit  $2\dot{C}a\ddot{S}i + \ddot{A}l\ddot{S}i + 3\dot{H}$ .

Natrolith  $\dot{N}a\ddot{S}i + \ddot{A}l\ddot{S}i + 2\dot{H}$ .

Mesolith  $\dot{N}a\ddot{S}i + 2\dot{C}a\ddot{S}i + 3\ddot{A}l\ddot{S}i + 8\dot{H}$ .

Faröelith  $\dot{N}a\ddot{S}i + 2\dot{C}a\ddot{S}i + \ddot{A}l_2\ddot{S}i_2 + 8\dot{H}$ .

3) *Epistilbit*. Kleine röthliche undurchsichtige Krystalle, gleichzeitig mit Stilbit im Trapp von Margaretville (a) und aus einem Cabinetsstück von unbekanntem Fundort Neu-Schottlands (b).

	a.	b.	Berechnet nach der Formel $\dot{N}a\ddot{S}i + 3\dot{C}a\ddot{S}i + 4\ddot{A}l\ddot{S}i + 20\dot{H}$ .
$\dot{N}a$	0,99	2,10	2,49
$\dot{K}$	0,99	—	—
$\dot{C}a$	7,00	7,87	6,76
$\ddot{A}l$	15,34	16,73	16,49
$\ddot{F}e$	1,58	—	—
$\ddot{S}i$	58,57	58,35	58,78
$\dot{H}$	15,42	14,93	14,48
	99,89		



4) *Laumontit* ist sehr reichlich in der Localität bei Port George anzutreffen und stimmt mit der bekannten Zusammensetzung überein.

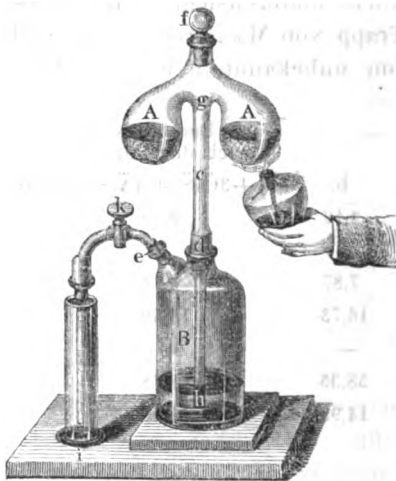
Ca	12,07
Al	21,64
Si	51,43
H	15,26
	<hr/>
	100,44

## XLIX.

### Ueber einen Apparat, um gereinigtes Chlorgas vorrätbig zu halten.

Von  
Dr. Gustav Genth.

Bei chemisch-praktischen Arbeiten kommt man häufig in den Fall, kleine Mengen chemisch-reinen Chlorgases benutzen zu müssen, und dieses erfordert bekanntlich die Zusammenstellung eines Apparates, der, wenn auch nicht gerade complicirt, doch einen sorgsamn Verschluss ver-



langt, und somit immerhin einige Zeit und Mühe in Anspruch nimmt. Namentlich bei mikroskopischen Krystallbeobachtungen, wo es sich darum handelte, nur momentan den Einfluss des Chlors auf verschiedene anorganische Verbindungen zu studiren, fühlte ich diesen Uebelstand sehr merklich, und ich kam auf den Gedanken, mir einen Apparat zu construiren, der stets gerei-

nigtes Chlorgas vorrätbig halte.

Ich glaube, dass der hier abgebildete Apparat dieser Anforderung entspricht, und dass er namentlich den lästigen Chlorgeruch beseitigt. Der Apparat ist natürlich von Glas und besteht im Wesentlichen aus zwei Theilen: aus einer mehrere Liter fassenden tubulirten und mit einem eingeschliffenen Glashahn versehenen Flasche *B* und aus einer zweitheiligen Bauchretorte, die an einen hohlen, sehr starken cylinderförmigen Glasstab so angeblasen ist, dass sie oben bei *f* eine dickwandige mit gut eingeriebenem Glasstöpsel versehene Mündung und bei *g* eine Oeffnung erhält, die weit genug ist, um das bequeme Durchgehen des Gases nach unten zu gestatten.

Die Bauchretorten *AA* fassen jede etwa ein halbes Liter Wasser und sind so gleichmässig ausgeblasen und gut gekühlt, dass sie ohne Gefahr des Zerspringens von Aussen mit der Spirituslampe erwärmt werden können. Die hohle Glasstange *c*, welche die Retortenbäuche oben trägt, ist bei *d* luftdicht in die untere Flasche *B* eingeschliffen und geht in derselben nicht ganz bis auf den Boden herab. Im Uebrigen ist der Apparat leicht verständlich. Um mit Chlor zu operiren, entfernt man den eingeriebenen Stöpsel *f* und verschliesst mittelst eines Korkes, den man an einen langen Stift gesteckt hat, die Oeffnung *g*. Es ist dieses eine leichte Arbeit und schnell auszuführen, wenn der Apparat so construirt ist, dass die Oeffnung *f* oben weiter als *g* ist und das Durchgehen des Stopfens leicht gestattet. Nun füllt man die Mischung ein, nimmt den Kork bei *g* wieder heraus, verschliesst *f* und bringt in die untere Flasche *B* durch den Hahnen-Tubulus etwas (wasserhaltige) Schwefelsäure\*) um dem durchgehenden Chlor die Feuchtigkeit und die Salzsäure zu entziehen. Die Handhabung des Apparates beim Gebrauch ist sehr einfach: man erwärmt mit einer Handspirituslampe die Retortenbäuche so lange bis das Chlor bei *h* austritt (der Hahn bei *k* muss natürlich offen sein), entfernt alsdann die Lampe und hat es nun jetzt ganz im Belieben, durch zeitweises oder fortgesetztes Erwärmen von einer oder auch

---

\*) Etwa 1,40 spec. Gew.

gleichzeitig von 2 Retorten — verschiedene Mengen des Gases zu erhalten.

Beendet man den Versuch, so hat man nur den Hahn bei *k* offen zu lassen, damit bei zunehmenden Gasdruck das Wasser in dem Cylinder *i* einen unschädlichen Abschluss des Gases bewirken könne: denn die Mischung in den Retortenbäuchen entwickelt bekanntlich auch dann noch Chlor, wenn die directe Erwärmung aufgehört hat.

Der Apparat lässt sich übrigens auch noch zu andern Versuchen und Operationen verwenden; ich benutze ihn z. B. zur Destillation des rohen Chloroforms, wobei er mir vortreffliche Dienste leistet: hierbei stelle ich die untere Flasche in kaltes Wasser und operire durch sehr gelindes allmähliches Anwärmen der Retorten.

---

## L.

# Ueber Rechts- und Linkspolarisationen mit den Instrumenten von Mitscherlich und Soleil.

Von

Friedrich Michaëlis in Magdeburg.

### Einleitung.

In meiner Abhandlung über die Beschaffenheit der im Jahre 1857 gewachsenen Rüben in diesem Journ., Bd. LXXIV. p. 385, habe ich die Rechts- und Links-Polarisation von Zuckerlösungen in der Art angegeben:

1) Dass eine Rohrzuckerlösung, die bei  $17,5^{\circ}\text{C.}$  in 100 C.C. 15,919 Grm. Rohrzucker enthält, eine Drehung nach Rechts erfordere, die im Soleil'schen Instrumente  $57,5$  p. C., im Mitscherlich'schen Instrumente nach halb blau halb roth (bis zu welchem Farbenbild ich bei meinen Polarisationen drehe)  $23^{\circ}$  betrage.

2) Dass eine Auflösung von Rohrzucker, die bei  $17,5^{\circ}$  C. in 100 C. C. 15 Grm. Rohrzucker enthält, eine derartige Drehung im Soleil'schen Instrumente von  $54,2$  p. C. und im Mitscherlich'schen Instrumente von  $21,67^{\circ}$  bedinge.

3) Dass nach der Inversion dieser Rohrzuckerlösungen sich bei  $15^{\circ}$  C. eine Linksdrehung bei der 1. Art der Zuckerlösung im Soleil'schen Instrumente von  $21,67$  p. C. im Mitscherlich'schen von  $8,45^{\circ}$  und bei der 2. Art der Zuckerlösung im Mitscherlich'schen Instrumente von  $7,96^{\circ}$  herausstelle.

Bei der ersten mit der erforderlichen Vorsicht angestellten Beobachtung der Linksdrehung einer invertirten Rohrzuckerlösung der ersten Art wurde dieselbe bei  $15^{\circ}$  C. im Soleil'schen Instrumente zu  $21,67$  p. C., im Mitscherlich'schen zu  $7,77^{\circ}$  festgestellt.

Verhielten sich die Drehungen des Soleil'schen Instruments zu denen des Mitscherlich'schen wie  $57,5 : 23$ , so konnten die Bestimmungen nicht richtig sein; denn  $57,5$  verhält sich zu  $23$  wie  $21,67$  zu  $8,66$ .

Ich kam auf den Gedanken, die Drehung im Mitscherlich'schen Instrumente durch das Halten eines Brennglases von 4 Pariser Zoll Brennweite vor der Blendung des Analysators zu beobachten, und da fand ich bei jener Drehung im Farbenbilde zu viel blau, und dass bei dieser Art der Beobachtung die Drehung  $8,45^{\circ}$  betrage.

Wenn gleich durch obiges Verfahren die nach der Soleil'schen Drehung berechnete Mitscherlich'sche Drehung nicht erreicht worden war, so dass in meinen Bestimmungen noch irgend wo ein Fehler enthalten sein musste, so konnte ich doch, bis dieser gefunden war, meine Versuche zur Erforschung der Beschaffenheit der im Sommer 1857 gewachsenen Rüben nicht aufschieben, beschloss vielmehr meine Versuche unter Anwendung des Brennglases bei den Links-Polarisationen mit dem Mitscherlich'schen Instrumente fortzusetzen und den noch obwaltenden Fehler erst später aufzusuchen. Hierzu konnte ich erst im Herbste 1858 gelangen; besonders da ich diese Versuche zu einer Zeit anzustellen wünschte, in welcher ich mit Leichtigkeit bei den Links-Polarisationen

die in den Lehrbüchern für dieselben angegebene Normaltemperatur von  $15^{\circ}$  C. anwenden konnte.

Dieserhalb erscheinen diese Versuche, die, wie ich glaube, zu einem nicht uninteressanten Resultate geführt haben, erst jetzt.

Ehe ich mich jedoch zur Beschreibung meiner Versuche wende, will ich noch Einiges vorausschicken.

Die Feststellung der Rechtspolarisationen des Rohrzuckers ist leicht, weil zu den Versuchen der Rohrzucker vorher in völliger Reinheit dargestellt werden kann, weil derselbe in seiner Beschaffenheit sich nicht verändert, so dass die Versuche immer mit derselben Substanz angestellt werden können, und weil die Temperaturen, bei denen die Versuche gewöhnlich angestellt werden, keinen Einfluss auf die Drehungen ausüben.

Anders verhält sich diess bei dem Fruchtzucker und seinen Links-Polarisationen.

Zu den Linkspolarisationen mit Fruchtzucker werden meistens Lösungen des Fruchtzuckers verwendet, die aus rechtspolarisirenden Rohrzuckerlösungen gebildet wurden.

Wie ich diess ausgeführt habe, findet sich in diesem Journale am angeführten Orte p. 392 angegeben. Macht man die Inversion auch noch so genau, so ist man nie sicher, dass sie vollkommen gelungen sei; denn der höchste Grad der Polarisation tritt wohl je nach der Temperatur, in welcher sich die Flüssigkeit nach ihrer Inversion befand, nach 1, 2 oder 3 Tagen, zuweilen aber gar nicht ein. Daher ist es zweckmässig, von der Flüssigkeit, die invertirt werden soll, einen grösseren Vorrath zu haben, damit die Inversion derselben mehrmals wiederholt werden kann, wenn durch die 1. oder 2. Inversion die richtige Grösse der Linkspolarisation nicht erreicht wurde. Ausserdem kommt in Anschlag, dass eine invertirte Zuckerlösung bald Veränderungen erleidet, die ihre Brauchbarkeit zu Polarisationen verhindert.

Ein anderer, nicht minder grosser Uebelstand ist der, dass sich die Linkspolarisation der Fruchtzuckerlösungen mit Erhöhung der Temperatur verringert.

Man darf nicht annehmen, dass die Flüssigkeit, welche man polarisiren will, die Temperatur des Zimmers hat, in welchem sie sich während mehrerer Stunden befand. Eben so wenig darf man die Temperatur der Flüssigkeit blos vor der Polarisation bestimmen, indem dieselbe während der Polarisation in der Polarisationsröhre durch die Lampe erwärmt wird. Es muss vielmehr die Temperatur der Flüssigkeit vor und nach der Polarisation bestimmt werden.

Bei der Polarisation ist es nöthig, die brennende Lampe erst vor den Apparat zu stellen, wenn die Beobachtung geschehen soll und die Lampe, so wie die Drehung vollendet ist, sofort vom Instrumente zu entfernen und nun erst die Grösse der Drehung abzulesen.

Man wiederholt dieses Verfahren in angemessenen Zeiträumen mehrere Male auf dieselbe Weise. Hierdurch habe ich es häufig erreicht, dass die Temperaturen vor und nach der Polarisation sich gleich blieben. Nur in diesem Fall ist der Versuch als völlig gelungen zu betrachten, denn es hat mir einige Mal geschienen, als ob bei vollkommen gefüllter und fest verschlossener Röhre der Einfluss der Temperatur geschwächt werde.

Die Bestimmung der Temperatur nach der Polarisation muss sofort auf die Weise erfolgen, dass man die Röhre aus dem Instrumente, ohne sie mit den Fingern zu berühren, herausnimmt, an dem einen Ende aufschraubt, etwas der Flüssigkeit ausgiesst und die Röhre in ein Cylinderglas stellt, um sofort in den Rest der Flüssigkeit ein dazu geeignetes genaues Celsius'sches Thermometer einzusenken und die Temperatur so schnell als möglich abzulesen.

Ehe ich diess Verfahren bei meinen Versuchen befolgte, habe ich oft sehr abweichende Resultate erhalten. Bei Befolgung desselben wurden die Versuche übereinstimmend und gestatteten auch, den Temperatureinfluss auf das Drehungsvermögen festzustellen. Hierbei fand ich, um die über  $15^{\circ}$  C. beobachteten Drehungen auf die Drehung bei  $15^{\circ}$  C. zurückzuführen, dass das Product der beobachteten Drehung mit der Temperatur-Differenz mit der Zahl **0,02233** multiplicirt und das Product hiervon der be-

obachteten Drehung hinzugerechnet, die Drehung für die Normaltemperatur angiebt. Umgekehrt muss bei Temperaturen unter  $15^{\circ}$  C. die Drehung für diese Temperatur mit der Temperatur-Differenz und der Zahl 0,02233 multiplicirt und das Product der Drehung bei der Normaltemperatur hinzugerechnet werden, um die Drehung für die niederere Temperatur zu erhalten.

Dass meine Versuche ein absolut richtiges Resultat gegeben haben, will ich bei den obwaltenden Schwierigkeiten nicht behaupten.

### **Neue Versuche zur Bestimmung der Polarisationen von Rohr- und Fruchtzuckerlösungen.**

Bevor ich zu denselben schritt, schob ich am Mitscherlich'schen Instrumente, anstatt der dem Auge zugekehrten Blendung des Analysator, eine  $1\frac{1}{4}$  Pariser Zoll lange Röhre an, in welche eine 5 Linien lange Röhre eingesetzt werden konnte, die an beiden Enden mit Blendungen versehen war. Diese Einsatzröhre konnte leicht entfernt und durch eine zweite mit Blendungen versehene Röhre ersetzt werden, in der sich ein Brennglas von 5 Pariser Zoll Brennweite befand.

Diese Einrichtung gestattet, mit dem in allen seinen Theilen von mir geprüften Mitscherlich'schen Instrumente Polarisationen mit und ohne Brennglas mit Leichtigkeit anzustellen.

Mit diesem Mitscherlich'schen Instrumente und einem Soleil'schen, das in einer 25 p. C. Rohrucker enthaltenden Zuckerlösung 100 p.C. anzeigt, sind die folgenden Versuche angestellt.

#### **Rechtspolarisationen von Rohruckerlösungen.**

Eine Rohruckerlösung, die in 100 C.C. bei  $17,5^{\circ}$  C. 27,6525 Grm. Rohrucker enthielt, polarisirte

A. Im Soleil'schen Instrumente  $100^{\circ}$ .

B. Im Mitscherlich'schen Instrumente

a) mit der leeren Blendung  $39^{\circ}$ ,

b) mit der Blendung mit dem Brennglase  $39^{\circ}$ .

Polarisirt eine Zuckerlösung, die in 100 C.C. bei 17,5° C. 27,6525 Grm. Rohrzucker enthält im Soleil'schen Instrumente 100 p. C. und im Mitscherlich'schen 39°, so polarisirt eine Rohrzuckerlösung, die in 100 C. C. bei 17,5° C. an Zucker enthält:

- 1) 15,919 Grm.  
57,56 p.C. S.  
22,45° M.
- 2) 15 Grm.  
54,24 p.C. S.  
21,15° M.
- 3) 1 Grm.  
3,616 p.C. S.  
1,410° M.

Bei allen meinen Versuchen zur Bestimmung des Zuckergehaltes verschiedener Flüssigkeiten bin ich bis jetzt von directen Versuchen mit Zuckerlösungen, die einen diesen Flüssigkeiten annähernden Gehalt von Zucker besaßen ausgegangen. Hieraus entstanden die Angaben, dass eine Zuckerlösung, die bei 17,5° C. in 100 C.C. 15,919 Grm. Zucker enthalte,

57,5 p.C. S.  
23° M.

polarisire, und dass eine Zuckerlösung, die bei 17,5° C. 15 Grm. Zucker enthalte,

54,2 p.C. S.  
21,67° M.

polarisire.

Beim Soleil'schen Instrumente ist die Differenz zwischen der vorstehenden Berechnung und den directen Versuchen unbedeutend und das Resultat der Berechnung vorzuziehen.

Beim Mitscherlich'schen Instrumente ist die Differenz grösser. Hier ist ein Versuch mit der neuen Einrichtung dieses Instruments geboten.

Beim Polarisiren der eben genannten Zuckerlösungen stellte sich heraus:



- A. dass die erste Art der Zuckerlösung
- a) mit der leeren Blendung  $23^{\circ}$ ,
  - b) mit der Blendung mit dem Brennglase  $22,45^{\circ}$  polarisire.
- B. Dass die zweite Art der Zuckerlösung
- a) mit der leeren Blendung  $21,67^{\circ}$ ,
  - b) mit der Blendung mit dem Brennglase  $21,15^{\circ}$  polarisire.

Es zeigte sich also hier bei der Rechtspolarisation von Rohrzuckerlösungen, die weniger als 25 p. C. Zucker enthalten, unter Anwendung des Brennglases gerade die entgegengesetzte Erscheinung, wie ich sie zuerst bei der Linkspolarisation beobachtet hatte: dass hier mit Anwendung des Brennglases zu halb roth halb blau weit weniger gedreht werden könne als ohne dasselbe.

Indem die Drehungen beim Mitscherlich'schen Instrumente unter Anwendung des Brennglases vollkommen, wie beim Soleil'schen Instrumente, den Quantitäten des Zuckers entsprechen, die bei  $17,5^{\circ}$  C. in 100 C.C. Zuckerlösung enthalten sind; so findet man auch bei den beschriebenen Soleil'schen Instrumente und bei dem mit einem Brennglase versehenen Mitscherlich'schen Instrumente den Gehalt an Zucker von 100 C.C. einer Zuckerlösung in Grammen, wenn man in die beobachteten Drehungen beim Soleil'schen Instrumente mit 3,616, beim Mitscherlich'schen mit 1,41 dividirt.

#### Linkspolarisationen von Fruchtzuckerlösungen.

Ich habe in meiner Abhandlung über die Beschaffenheit der im Sommer 1857 gewachsenen Rüben angeführt, dass ich die Linksdrehungen einer Fruchtzuckerlösung, die aus einer Rohrzuckerlösung gebildet war, die bei  $17,5^{\circ}$  C. in 100 C.C. 15,919 Grm. Rohrzucker enthielt, mit dem Soleil'schen Instrumente zu  $21,67$  p.C., mit dem Mitscherlich'schen Instrumente ohne Brennglas zu  $7,77^{\circ}$ , und durch Vorhaltung eines Brennglases zu  $8,45$  bestimmt habe. Ferner habe ich angegeben, dass meine damaligen Versuche um eine Linksdrehung, die bei einer höheren oder niedrigeren Temperatur als die Normaltemperatur be-

obachtet wurde, auf diese Normaltemperatur zurückzuführen, die Zahl 0,02233 festgestellt hatten, mit welcher bei einer höhern Temperatur das Product der beobachteten Drehung mit der Temperaturdifferenz multiplicirt, ein Product giebt, das der beobachteten Drehung hinzu gerechnet, die Drehung für die Normaltemperatur angiebt, und dass umgekehrt bei einer niederen Temperatur als die Normaltemperatur, die Drehung der Normaltemperatur mit der Temperaturdifferenz und der Zahl 0,02233 zu multipliciren und das Product der Drehung der Normaltemperatur hinzuzurechnen sei, um die Drehung für diese Temperatur zu erhalten und mit der beobachteten vergleichen zu können.

Zur Prüfung dieser Angaben wurde wie folgt verfahren:

Eine Auflösung von reinem Zucker, die in 100 C.C. 27,6525 Grm. dieses Zuckers enthielt, wurde der Inversion unterworfen. Bei 15° C. war die Linksdrehung im Soleil'schen Instrumente 37,64 p.C., im Mitscherlich'schen Instrumente

- a) mit der leeren Blendung 13,5°,
- b) mit der Blendung mit dem Brennglase 14,68°.

Bei 17,5° C. war diese Drehung  
35,65 p.C. S.

13,90° M. mit der Blendung mit dem Brennglase.

Eine Lösung desselben Zuckers, die bei 17,5° C. in 100 C.C. 15,919 Grm. Zucker enthielt, polarisirte nach ihrer Inversion bei 15° C.

21,67 p.C. S.

7,77° M. mit der leeren Blendung

8,45° M. mit der Blendung mit dem Brennglase.

Bei 17,5° C. polarisirte sie

20,52 p.C. S.

8,00° M. mit der Blendung mit dem Brennglase.

Von diesem Versuche an habe ich bei den Polarisationen mit dem Mitscherlich'schen Instrumente immer nur die Blendung mit dem Brennglase angewendet, es beziehen sich also von jetzt an alle Angaben über Drehun-

gen dieses Instruments auf Drehungen desselben mit der Blendung mit dem Brennglase.

Diese Versuche wurden angestellt mit Auflösungen von käuflicher Raffinade, um als Beispiele zu Versuchen mit den Polarisationsinstrumenten von Mitscherlich und Soleil zu dienen.

*Erstes Beispiel.*

Eine Lösung käuflicher Raffinade, zu der auf 100 C.C. bei 17,5° C. 27,6525 Grm. solcher Raffinade verwandt waren, polarisirte

99,5 p.C. S.

38° M.

Hiernach waren in 100 C.C. der Lösung bei 17,5° C. 27,51 Grm. reiner Zucker enthalten.

Nach der Inversion polarisirte die Lösung bei 17,5° C.

32,25 p.C. S.

12,55° M.

a) Berechnung nach Soleil.

27,51 Grm. Raff.: 32,25 p.C. S. = 27,6525 Grm.

Raff.: 32,417 p.C. S.

$$(32,417 \times 2,5 \times 0,02233) + 32,417 =$$

$$34,226 + \frac{1}{10}$$

$$= 34,226 \text{ giebt}$$

$$\underline{37,6486}$$

Es waren also 0,0086 p.C. S. zu viel

$$37,6486 : 32,25 = 37,64 : 32,243.$$

Wäre die Beobachtung 32,243 gewesen, so hätte sich 27,51 : 32,243 = 27,6525 : 32,41 verhalten.

$$(32,41 \times 2,5 \times 0,02233) + 32,41$$

$$= 34,219 + \frac{1}{10}$$

$$= 34,219$$

37,6409 = der Polarisation einer

reinen Raffinadelösung bei 15° C.

Bei 17,5° C. ist daher die Polarisation einer solchen Lösung wie angegeben wurde:

$$32,41 + \frac{1}{10}$$

$$\underline{3,241}$$

$$35,65$$

b) Berechnung nach Mitscherlich.

27,51 Grm. Raff.: 12,55° M. = 27,6525 Grm.

Raff.: 12,615° M.

$(12,615 \times 2,5 \times 0,02233) + 12,615 = 13,319.$

$$\begin{array}{r} 13,319 + \frac{1}{10} \\ = 1,3319 \text{ giebt} \\ \hline 14,6509 \end{array}$$

Es fehlen zu 14,68° 0,029°.

$$14,6509 : 12,55 = 14,68 : 12,575.$$

Hätte die Beobachtung 12,575 betragen, so verhalten sich: 27,51 : 12,575 = 27,6525 : 12,64.

$(12,64 \times 2,5 \times 0,02233) + 12,64 =$

$$\begin{array}{r} 13,3456 + \frac{1}{10} \\ = 1,33456 \end{array}$$

14,68016 = der zu 14,68° angegebenen Polarisation einer solchen Lösung und gleich der 13,90° angegebenen Polarisation derselben bei 17,5° C., da

$$\begin{array}{r} 12,64 + \frac{1}{10} \\ = 1,264 \end{array}$$

13,905 betragen.

#### Zweites Beispiel.

Eine Raffinadelösung zu der zu 100 C.C. bei 17,5° C. 15,919 Grm. käuflicher Raffinade verwendet worden waren, polarisirte:

57,1 p. C. S.

22,7° M.

Sie enthielt demnach bei 17,5° C. in 100 C.C. nur 17,7917 Grm. Zucker.

Nach der Inversion polarisirte sie bei 17,5° C. nach Links

18,5 p. C. S.

7,22 M.

a) Berechnung der Soleil'schen Polarisation.

Wenn bei 17,5° C. 15,7917 Grm. Zucker 18,5 p. C. S. polarisiren, so polarisiren 15,919 Grm. 18,649 p. C. S.

$(18,649 \times 2,5 \times 0,02233) + 18,649 =$

$$\begin{array}{r} 19,659 + \frac{1}{10} \\ = 21,659 \text{ p. C.} \end{array}$$

Es fehlten 0,011 p.C. S.

$$21,659 : 18,5 = 21,67 : 18,5098.$$

Wäre die Beobachtung 18,5098 gewesen, so verhalten sich:  $15,7917 : 18,5098 = 15,919 : 18,659$ .

$$(18,659 \times 2,5 \times 0,02233) + 18,659 =$$

$$\begin{array}{r} 19,7006 + \frac{1}{10} \\ = 1,97006 \end{array}$$

$21,67066 =$  der zu 21,67 p. C. angegebenen Polarisation einer solchen reinen Raffinadelösung bei 15° C.

Bei 17,5° C. ist also die Polarisation einer reinen Raffinadelösung

$$\begin{array}{r} 18,659 + \frac{1}{10} \\ = 1,8659 \end{array}$$

$20,5249$  oder wie angegeben wurde  
20,52 p.C. S.

b) Berechnung der Polarisation nach Mitscherlich.

Wenn bei 17,5° C. 15,7917 Grm. Zucker 7,22° M. polarisiren, so polarisiren 15,919 Grm. 7,2781° M.

$$(7,2781 \times 2,5 \times 0,02233) + 7,281 =$$

$$\begin{array}{r} 7,6844 + \frac{1}{10} \\ = 0,76844 \\ 8,45284 \end{array}$$

Es waren also 0,00284° M. zu viel.

$$8,45284 : 7,22 = 8,45 : 7,2178.$$

Die Beobachtung hätte also sein sollen: 7,2178.

Denn es verhalten sich

$$15,7917 : 7,2178 = 15,919 : 7,276.$$

$$(7,276 \times 2,5 \times 0,02233) + 7,276 =$$

$$\begin{array}{r} 7,682 + \frac{1}{10} \\ = 0,7682 \end{array}$$

$8,4502 =$  der angegebenen Polarisation einer solchen reinen Raffinadelösung bei 15° C.

Die Polarisation dieser Lösung bei 17,5° C. ist:

$$\begin{array}{r} 7,276 + \frac{1}{10} \\ = 0,7276 \\ 8,0036 \end{array}$$

Angegeben wurde sie zu 8,00.

Dieselbe Auflösung polarisirte bei 12° C.

20,85 p.C. S.  
8,15° M.

a) Berechnung der Soleil'schen Polarisation.

Da eine solche Zuckerlösung bei 15° C., wenn  $15,919 : 21,67 = 15,7917 : 21,4967$  p.C. S. polarisiren würde und der 11. Theil von 21,4967 zehn Mal genommen  $= 19,5424$  ist; die Beobachtung bei 15° C. also 19,5424 p.C. S. ergeben müsste, so findet man die Polarisation einer solchen Zuckerlösung bei 12° C., wenn man berechnet:

$$(19,5424 \times 3 \times 0,02233) + 19,5424 = 20,8515.$$

Beobachtet waren 20,85 p.C.

b) Berechnung der Mitscherlich'schen Polarisation.

Da eine solche Zuckerlösung bei 15° C.  $15,919 : 8,45 = 15,7917 : 8,38243$  polarisiren würde und hiervon der 11. Theil 10 Mal genommen 7,6203 ist, so findet man die Polarisation einer solchen Zuckerlösung bei 12° C., wenn man rechnet:

$$(7,6203 \times 3 \times 0,02233) + 7,6203 = 8,1308°.$$

Die Beobachtung hatte 8,15° ergeben.

Dieselbe Auflösung polarisirte ferner bei:

12,5° C.	20,70	p.C. S.	8,05°	M.
13°	20,4	" "	7,95°	"
16,5°	18,9	" "	7,36°	"
17°	18,7	" "	7,30°	"
18,5°	18,1	" "	7,05°	"

Auf die vorstehende Weise berechnet hätten die beobachteten Polarisationen sein sollen:

12,5° C.	20,7333	p.C. S.	8,0860°	M.
13°	20,4152	" "	7,9619°	"
16,5°	18,9093	" "	7,3746°	"
17°	18,7071	" "	7,2957°	"
18,5°	18,1259	" "	7,0691°	"

Die Linkspolarisationen einer solchen Auflösung von reinem Rohrzucker sind hiernach nach ihrer Inversion zufolge der vorstehenden directen Beobachtungen und der

Beobachtungen, die durch Berechnung rectificirt wurden mit Hinzurechnung von  $\frac{1}{10}$  der beobachteten Polarisation:

12° C.	23,1216	p.C.	S.	9,0174° M.
12,5° „	22,9944	„	„	8,9678° „
13° „	22,6378	„	„	8,8287° „
15° „	21,6700	„	„	8,4500° „
16,5° „	20,9574	„	„	8,1744° „
17° „	20,7438	„	„	8,0901° „
17,5° „	20,5200	„	„	8,0000° „
18,5° „	20,0992	„	„	7,8387° „

#### Drehungen von Fruchtzuckerlösungen mit verschiedenem Zuckergehalte bei 15° und 17,5° C.

Erfordert eine Rohrzuckerlösung, die bei 17,5° C. in 100 C.C. 27,6525 Grm. Rohrzucker enthält, nach ihrer Inversion bei 15° C.

a) im Soleil'schen Instrumente eine Drehung von 37,64 p. C. nach Links, so erfordert:

1) eine Rohrzuckerlösung, die bei 17,5° C. 15,919 Grm. Rohrzucker enthält, nach ihrer Inversion bei 15° C. eine Drehung von 21,67 p.C.

2) Eine Rohrzuckerlösung, die bei 17,5° C. 15 Grm. Rohrzucker enthält eine Drehung von 20,42 p.C. S.

3) Eine Rohrzuckerlösung, die bei 17,5° C. 1 Grm. Rohrzucker enthält eine Drehung von 1,36118 p.C. S.

Man erhält also im Soleil'schen Instrument bei der Linkspolarisation einer Fruchtzuckerlösung, die durch Inversion einer Rohrzuckerlösung gebildet wurde, den Rohrzuckergehalt für 100 C.C. dieser Lösung in Grammen, wenn man in ihre Linkspolarisation, die bei 15° bestimmt oder für diese Temperatur berechnet wurde, mit 1,36118 dividirt.

b) Im Mitscherlich'schen Instrumente 14,68° nach Links, so erfordern die vorstehend bezeichneten Lösungen:

1) 8,45° M.

2) 7,96° M.

3) 0,53085 M.

Man muss also hier zur Auffindung des Rohrzuckergehaltes in Grammen in 100 C.C. der zur Inversion ver-

wendeten Lösung, die für 15° C. bestimmte Drehung mit 0,53085 dividiren.

Erfordert eine Rohrzuckerlösung, die bei 17,5° C. in 100 C.C. 27,6525 Grm. Rohrzucker enthält, nach ihrer Inversion bei 17,5° C.:

a) im Soleil'schen Instrumente 35,65 p.C. Drehung, so ist die Drehung in jeder der vorstehend angegebenen Zuckerlösungen und zwar in:

- 1) 20,52 p. C. S.
- 2) 19,34 " "
- 3) 1,2892 " "

Der Divisor zur Auffindung des Gehalts an Rohrzucker in 100 C.C. der Rohrzuckerlösung, die zur Inversion verwendet wurde, ist also, wenn die Drehung bei 17,5° C. bestimmt wurde 1,2892.

b) Im Mitscherlich'schen Instrumente 13,90° Drehung, so ist die Drehung einer jeden der angegebenen Zuckerlösungen also in:

- 1) 8,00° M.
- 2) 7,54° M.
- 3) 0,5028 M.

und letztere Zahl der Divisor zur Auffindung des Rohrzuckergehalts in Grammen in 100 C.C. der invertirten und bei 17,5° C. polarisirten Zuckerlösung.

**Bestimmung des Gehalts an Fruchtzucker in Flüssigkeiten, deren Drehungen bei 15° und 17,5° C. bestimmt wurden.**

1) Bestimmungen bei 15° C.

Da 27,6525 Grm. Rohrzucker, die bei 17,5° C. in 100 C.C. Zuckerlösung enthalten sind, durch Inversion zu 29,107 Grm. Fruchtzucker werden, so ist die Drehung für ein Gramm Fruchtzucker oder der Divisor zur Bestimmung seines Gehalts in 100 C.C. der Auflösung bei 17,5° C.; die Drehung bestimmt bei 15° C.

a) Beim Soleil'schen Instrumente 29,107 Grm. Fruchtzucker: 37,64 p.C. S. = 1 Grm. Fruchtzucker: 1,29316 p.C.

b) Beim Mitscherlich'schen Instrumente 29,107 Grm. Fruchtzucker: 14,68° M. = 1 Grm. Fruchtzucker: 0,504346 M.



## 2) Bestimmung bei 17,5° C.

Hier ist die Drehung für ein Gramm Fruchtzucker und der Divisor zur Berechnung des Fruchtzuckergehalts

a) beim Soleil'schen Instrumente 29,107 Grm. Fruchtzucker: 35,65 p.C. = 1 Grm. Fruchtzucker: 1,22479 p.C. S.

b) Beim Mitscherlich'schen Instrumente 29,107 Grm. Fruchtzucker: 13,90° M. = 1 Grm. Fruchtzucker: 0,47768 M.

**Grösse der Zunahme der Drehung von 1 Grm. Fruchtzucker mit der Abnahme der Temperatur.**

In den vorstehenden Versuchen hängt die Zunahme der Drehung der Fruchtzuckerlösungen mit der Abnahme der Temperatur nicht bloss ab von der Zunahme des Drehungsvermögens des Fruchtzuckers, sondern auch von dem Vorhandensein einer grössern Menge Fruchtzucker in demselben Volum.

Nimmt man an, dass das spezifische Gewicht einer Rohrzuckerlösung, die in 100 C.C. 27,6525 Grm. Rohrzucker enthält, bei 17,5° C. 1,1061 betrage, und dass diess Gewicht bei 15° C. 1,1067 sei, so sind in einer solchen Rohrzuckerlösung bei dieser Temperatur in 100 C.C. 27,6675 Grm. Rohrzucker enthalten, die zu 29,1228 Grm. Fruchtzucker werden.

Das Drehungsvermögen von 1 Grm. Fruchtzucker bei 15° C. ist hiernach

a) im Soleil'schen Instrumente:

$$\frac{37,64}{29,1228} = 1,29247,$$

b) im Mitscherlich'schen Instrumente:

$$\frac{14,68}{29,1228} = 0,50407.$$

Zieht man von dieser Drehung, die bei 17,5° C. für ein Gramm Fruchtzucker berechnete Drehung ab, also:

a) bei den Bestimmungen im Soleil'schen Instrumente:

$$\begin{array}{r} 1,29247 \text{ p.C. S.} \\ - 1,22479 \text{ " " } \\ \hline = 0,06768 \text{ " " } \end{array}$$

b) bei den Bestimmungen im Mitscherlich'schen Instrumente:

$$\begin{array}{r} 0,50407^{\circ} \text{ M.} \\ - 0,47768 \text{ " } \\ \hline = 0,02639 \text{ " } \end{array}$$

so beträgt die Verminderung der Drehung von einem Gramm Fruchtzucker bei Erhöhung der Temperatur um  $2,5^{\circ} \text{ C.}$

$$\begin{array}{l} 0,06768 \text{ p.C. S.} \\ 0,02639^{\circ} \text{ M.;} \end{array}$$

also für ein Gramm Fruchtzucker bei Erhöhung der Temperatur um  $1^{\circ} \text{ C.}$ :

$$\begin{array}{l} 0,02707 \text{ p.C. S.} \\ 0,001055^{\circ} \text{ M.} \end{array}$$

### Schlussbemerkungen.

Auf das Resultat der Berechnung hat es keinen Einfluss, ob man mit dem Mitscherlich'schen Instrumente zur Grenze von blau und violett oder zu halb blau halb roth ohne oder mit dem Brennglase polarisirt.

Herr Dr. Pohl hat bei seinen Versuchen die Grenze von blau und violett zum Grunde gelegt, oder nach Einschaltung eines das Sehfeld senkrecht halbirenden Glimmerblättchens hinter dem Polarisator ohne Zuckerlösung den Analysator des Instruments bis das Glimmerblättchen blauviolett war, gedreht und hierauf nach Einschaltung der Zuckerlösung den Analysator weiter bis zu derselben Färbung des Glimmerblättchens gedreht, wobei die Grade der zweiten Drehung mit den Graden der Drehung ohne Glimmerblättchen bis zur Grenze von blau und violett übereinstimmten.

Bei beiden Drehungsarten polarisirte eine Rohrzuckerlösung, die in 100 C.C. 27,6525 Grm. Zucker enthielt:  $36,87^{\circ} \text{ M.}$

Die Drehung für halb blau halb roth ist ohne und mit dem Brennglase  $39^{\circ} \text{ M.}$

Beide zuerst genannten Arten der Drehung müssen sich also zu der Drehung zu halb blau halb roth, wie  $36,87^\circ : 39^\circ$ , verhalten.

Pohl giebt die Linkspolarisation einer Fruchtzuckerlösung, die bei  $17,5^\circ$  C. 29,107 Grm. Fruchtzucker enthält bei  $15^\circ$  C. zu  $12,756^\circ$  M., an:  $36,87 : 39 = 12,756 : 13,497$ .

Ich habe die Polarisation zu halb blau halb roth ohne Brennglas zu  $13,5^\circ$  M. gefunden.

Pohl giebt die Linkspolarisation einer Fruchtzuckerlösung, die bei  $17,5^\circ$  C. 16,756 Grm. Fruchtzucker enthält bei  $15^\circ$  C. zu  $7,345^\circ$  M. an:  $36,87 : 39 = 7,345 : 7,769$ .

Ich habe diese Polarisation zu halb blau halb roth, ohne Brennglas zu  $7,77$  bestimmt.

Ohne Brennglas habe ich also Linkspolarisationen erhalten, die völlig mit denen von Pohl übereinstimmen.

Zum Gebrauch des Brennglases wurde ich durch das Soleil'sche Instrument geführt. Verhalten sich die Polarisationen im Mitscherlich'schen Instrumente zu halb blau halb roth, mit und ohne Brennglas zu denen im Soleil'schen Instrumente wie  $39 : 100$ , so geben  $7,769^\circ$  M.  $19,9$  p.C. S. und  $13,497^\circ$  M.  $34,61$  p.C. S.

Die Polarisationen im Soleil'schen Instrument waren  $21,67$  p.C. S. und  $37,64$  p.C. S.  $37,64$  p.C. S. und  $21,67$  p.C. S. geben in dem Verhältniss, wie  $100 : 39$ , für das Mitscherlich'sche Instrument  $14,68^\circ$  M. und  $8,45^\circ$  M.; also genau die mit dem Brennglase bestimmten Polarisationen.

Also auch nur unter Anwendung des Brennglases giebt das Mitscherlich'sche Instrument bei der Linksdrehung zu halb blau halb roth mit dem Soleil'schen Instrumente gleichlaufende Drehungen.

Da nun alle Polarisationen, sowohl die Rechts- als die Linkspolarisationen, im Mitscherlich'schen Instrumente sich bei Anwendung des Brennglases zu denen im Soleil'schen Instrumente wie  $39 : 100$  verhalten, und sich ferner die Polarisationen im Mitscherlich'schen Instrumente mit der Blendung mit dem Brennglase zu halb blau halb roth sehr genau einstellen lassen, so ist das Mitscherlich'sche Instrument mit obiger Einrichtung höchst brauchbar zu Versuchen in alle Arten von Polari-

sationen. Es empfiehlt sich dasselbe ferner durch seinen geringen Preis, seine einfache Zurichtung, bei der jeder eintretende Mangel vom Besitzer selbst beseitigt werden kann, und dadurch, dass man durch Anwendung des von Pohl angegebenen Glimmerblättchens und der von mir angegebenen Blendung mit dem Brennglase den Zucker- gehalt mit demselben Instrumente auf vier verschiedene Weisen bestimmen kann.

## LI. Notizen.

### 1) *Alloxan und saure schwefligsaure Alkalien.*

Die Verbindungen des Alloxans mit sauren schweflig- sauren Alkalien hat Dr. Wuth (Ann. d. Chem. u. Pharm. CVIII, 41) untersucht und darüber Folgendes mitgetheilt:

Die *Verbindung mit dem Kalisalz*,  $C_8H_3N_2O_9 + K\ddot{S}_2 + 2\dot{H}$ , erhält man durch Eintragen von Alloxan in die gelind er- wärmte concentrirte Lösung des sauren schwefligsauren Kalis bis zur Sättigung. Das Filtrat setzt bald grosse Krystalle der Verbindung ab, die schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser sich lösen und bei  $100^\circ$  unter Verlust des Krystallwassers sich röthen.

Die *Verbindung mit dem Natronsalz*,  $C_8H_3N_2O_9 + Na\ddot{S}_2 + 3\dot{H}$ , wie die vorige gewonnen, bildet leichter lösliche grosse Krystalle, deren Wassergehalt unter  $100^\circ$  weggeht, indem sie sich ebenfalls röthen.

Die *Verbindung mit dem Ammoniaksalz*,  $C_8H_3N_2O_9 + NH_4\ddot{S}_2 + 2\dot{H}$ , ist noch leichter löslich als die beiden vorigen, und kann kalt bereitet werden.

Mit andern Metallen liessen sich durch Fällung keine Verbindungen gewinnen, in denen Alloxan mit enthalten gewesen wäre.

Die Verbindung des Alloxans mit schwefliger Säure, welche Gregory in Form grosser verwitternder Krystalle

erhielt (s. dies. Journ. XXXIII, 280) gelang dem Verf. darzustellen nicht. Er erhielt vielmehr bei gewöhnlicher Temperatur Alloxan wieder aus der Lösung, bei höherer Temperatur Alloxantin. Dagegen ist die Kaliverbindung Gregory's höchst wahrscheinlich die oben beschriebene.

Alloxantin scheint keine Verbindungen mit den sauren schwefligsauren Alkalien zu geben, mit der heissen Lösung des Ammoniaksalzes liefert es Krystalle von dialursaurem Ammoniak.

2) *Harnoxyd, ein normaler Bestandtheil des Thierkörpers.  
Sarkin und Hypoxanthin identisch.*

Die zuerst von Marcet unter dem Namen Xanthioxyd erwähnte, von deutschen Chemikern Harnoxyd oder harnige Säure genannte Substanz hat Scherer (Ann. d. Chem. u. Pharm. CVII, 314) als einen normalen Bestandtheil des thierischen Körpers erkannt. Er fand sie nämlich im Harn des Menschen, in der Milz, Pancreas, Leber und im Hirn des Ochsens, in der Thymus des Kalbes und im Muskelfleisch von Pferd, Ochs und Fisch. In krankhaften Zuständen fand sie sich bei Milztumor in der Milz, bei acuter gelber Atrophie in der Leber.

Die Eigenschaften und Zusammensetzung stimmten mit dem von Liebig und Wöhler beschriebenen und analysirten Harnoxyd überein.

Das von Strecker beschriebene Sarkin (s. dies. Journ. LXXII, 116) ist identisch mit dem Hypoxanthin des Verf. Die Differenz in der Angabe der Löslichkeit und dem Verhalten gegen Salzsäure rührten davon her, dass dem Hypoxanthin des Verf. etwas Harnoxyd beigemischt war. Dieses war aus Milz dargestellt und es ist vermöge der Aehnlichkeit in den Eigenschaften beider Körper eine genaue Trennung derselben schwierig. Die Analyse dagegen war mit reinem Hypoxanthin aus Muskelsubstanz angestellt.

## 3) Ueber das Arbutin.

Das von Kawalier zuerst dargestellte Arbutin (s. dies. Journ. LVIII, 195) hat Strecker (Ann. d. Chem. u. Pharm. CVII, 228) von Neuem untersucht und ist in Bezug auf seine Spaltungsproducte zu andern Resultaten gelangt.

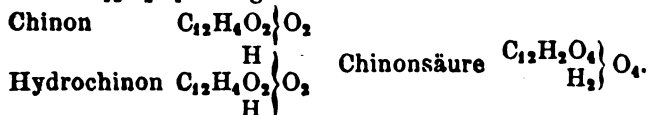
Die Methode der Darstellung war dieselbe, wie sie Kawalier befolgte, und die Eigenschaften und procentige Zusammensetzung des Arbutins stimmten ebenfalls überein. Aber Strecker giebt eine andere Formel wegen der andern Spaltungsproducte. Nach ihm ist krystallisirtes Arbutin =  $C_{24}H_{16}O_{14} + H$ .

Wenn Arbutin mit verdünnter Schwefelsäure gekocht wird, so bekommt die Lösung die Fähigkeit, alkalische Kupferoxydlösung zu reduciren, was sie vorher nicht thut. Schüttelt man die Lösung mit Aether, so zieht dieser eine krystallisirbare Substanz mit den Eigenschaften des Arctuvins aus. Diese Substanz ist indessen nichts anderes als *Hydrochinon*. Damit stimmten die Analyse und alle Eigenschaften überein.

		Berechnet $C_{12}H_6O_4$ .
C	65,3	65,5
H	5,5	5,5

Das Arbutin spaltet sich demnach in Zucker und Hydrochinon:  $C_{24}H_{16}O_{14} + 2H = C_{12}H_6O_4 + C_{12}H_{10}O_{12}$ . Es entspricht also dem Salicin und das Hydrochinon dem Saligenin. Obwohl beide Gruppen sich durch eine Differenz von  $C_2H_2$  von einander unterscheiden, scheinen sie doch keine Homologa. Denn das aus dem Hydrochinon entstehende Chinon steht in keiner chemischen Parallele mit dem aus dem Saligenin auf ähnliche Art entstehenden Salicylwasserstoff.

Der Verf. meint, dass im Hydrochinon das zweiatomige Radical  $C_{12}H_4O_2$  enthalten sei, welches durch Wasserstoffverlust und Aufnahme von Sauerstoff in das zweiatomige Säureradical  $C_{12}H_2O_4$  übergeht.



Durch Braunstein und Schwefelsäure geht das Hydrochinon in Chinon und Ameisensäure über; durch Chlorgas und Wasser in die gelben Krystalle des gechlorten Chinons. Mit Brom bildet es theils flüssige, theils krystallisirte Verbindungen.

Salpetersäure verwandelt das Arbutin in goldglänzende Nadeln, die in Alkohol und Wasser, wenig in Aether sich lösen und mit Kali roth sich färben. Dieser Nitrokörper spaltet sich durch Kochen mit Säuren in Zucker und einen in Aether leicht löslichen krystallisirbaren Stoff, der sich in Ammoniak mit purpurvioletter Farbe löst.

---

#### 4) *Empfindliches Reagens auf Cinchonin.*

Als sehr gutes Reagens auf Cinchonin, welehes zugleich scharfes Unterscheidungsmittel von Chinin ist, empfiehlt J. W. Bill (Sillim. Journ. Juli 1858) das Kaliumeisencyanür.

Wenn ein Chininsalz mit Blutlaugensalz versetzt wird, so entsteht bei Ueberschuss des erstern ein gelblich weisser wolckiger Niederschlag, der sich in der Wärme und leicht im Ueberschuss des Fällungsmittels löst, ohne dass ferner eine Veränderung eintritt. Wird aber ein Cinchoninsalz mit demselben Reagens vermischt, gleichgültig ob im Ueberschuss oder nicht, ob in verdünater oder concentrirter Lösung, so entsteht ein gelblich weisser käsiger Niederschlag, der in gelinder Wärme sich löst und beim Erkalten in Gestalt goldgelber glänzender Krystalle wieder ausscheidet. Diese Krystalle sind flache keilförmige, über einander geschichtete Platten, welche im Ueberschuss von Kaliumeisencyanür nicht löslich sind und von Mineralsäuren im Kochen zerlegt werden. Daher man bei Anstellung der Reaction Ueberschuss von letztern und zu starkes Erwärmen vermeiden muss.

Kein anderes Alkaloid zeigt dasselbe Verhalten.

# **REGISTER**

**ÜBER DIE DREI BÄNDE DES JAHRGANGES**

**1858.**

---

**JOURNAL FÜR PRAKTISCHE CHEMIE.**

**BAND LXXIII—LXXV.**

---





## A.

Die römischen Zahlen bezeichnen den Band, die arabischen die Seite, das Zeichen :: bedeutet das Verhalten des angeführten Körpers zu . . . .

- Abel, F. A., krystallisirtes Zinnoxid, LXXIII, 63.
- Absorptionsfähigkeit* des Ackerbodens für Düngerbestandtheile (v. Liebig) LXXIII, 351.
- Acetamid* :: Phosphorchlorid (Henke) LXXV, 202; aus essigsaurem Ammoniak (Kündig) LXXIV, 128.
- Acetenamin* und analoge Basen, Zusammensetzung ders. (Cloëz) LXXIV, 84.
- Acichloride* des Chrom, Wolfram, Molybdän (Geuther) LXXIV, 381.
- Ackerkrume*, einige Eigenschaften ders. (v. Liebig) LXXIII, 351.
- Adipinsäure* (Wirz) LXXIII, 266.
- Acpfelsäure*, Oxydationsproduct ders. (Malonsäure) (Dessaigues) LXXV, 180; ration. Zusammensetzung ders. (Gibbs) LXXIV, 97.
- Aequivalente* des Aluminiums (Tissier) LXXIV, 437; des Cers (Bunsen) LXXIII, 201; des Lanthans (Holzmann) LXXV, 352; der Milchsäure (Würtz) LXXIV, 479; des Siliciums (Marignac) LXXIV, 161; des Tellurs (v. Hauer) LXXIII, 98; des Baryums, Strontiums und Bleis (Marignac) LXXIV, 209.
- Aether*, cyanursaurer (Habich) LXXIV, 74; der Isonitrophensäure (Fritzsche) LXXV, 279; der Platinblausäure, s. Platincyanäthyl; der Zuckersäure (Heintz) LXXIV, 474; neue Verb. mit Schwefelsäure (Jacquemin u. Bodardt) LXXIV, 442.
- Aethyläther*, Verb. dess. mit Quecksilberjodid (Loir) LXXV, 249.
- Aethyl-Amyläther*, Darstellung dess. (Guthrie) LXXIII, 61.
- Aethylendiamin* s. Formenamin.
- Aethyl-Kreosotverbindungen*, (Hlasiwetz) LXXV, 14.
- Aethylhydroxychlorür* (Lieben) LXXIII, 466.
- Ahornzucker* (Berthelot) LXXIV, 494.
- Alanin*, rationelle Zusammensetzung dess. (Gibbs) LXXIV, 93.
- Albumin*, Bestimmung dess. mit Chamäleon (Monier) LXXIII, 479; der Hühnerei (Mayer u. Rochleder) LXXIV, 406; s. a. Eiweiss.
- Aldehyd*, Constitution dess. (Geuther) LXXIV, 186; :: Chlorwasserstoff (Lieben) LXXIII, 465.

- Aldehydsäure**, wahrscheinl. Existenz ders. (Sokolof) LXXV, 311.
- Alkali** u. Eisenoxydulsalz als Reductionsmittel (Hempel) LXXV, 352.
- Alkalien** :: Schwefelcyanäthyl (Brüning) LXXIII, 180; arsenigs. :: Luft (Croft) LXXIV, 253; saure schweflgs. :: Allozan (Wuth) LXXV, 481.
- Alkaloide** s. Chinin, Cinchonin, Strychnin etc.; s. die der Chinarinden, LXXIV, 411; der *Nux vomica* (Schützenberger) LXXIV, 510; :: Fluorkieselalkohol (Knop) LXXIV, 61.
- Alkohol** :: Fluorkiesel (neue Verb. des letztern) (Knop) LXXIV, 41.
- Alkohole**, Synthese ders. (Berthelot) LXXIV, 499.
- Alkoholradicale**, dessen Verb. mit Rhodan :: Ammoniak (Kremer) LXXIII, 365.
- Allyltribromür** :: Ammoniak (neue Base) (Simpson) LXXIV, 187.
- Allozan** :: Cyanammonium (Rosing u. Schischkoff) LXXV, 52; :: sauren schweflgs. Alkalien (Wuth) LXXV, 481.
- Aluminium**, Aequivalent dess. (Tissier) LXXIV, 437; Erzeugung u. Verarbeitung dess. in Frankreich (Schrötter) LXXIII, 499; krystall. Verb. dess. mit Chrom (Wöhler) LXXV, 252; dessen Verb. mit Jod, Brom u. Chlor (Weber) LXXIV, 165.
- Algodonit**, neues Mineral (Field) LXXIII, 381.
- Ameisensäure**, Bestimmung ders. mittelst Chamäleon (Péan de St. Gilles) LXXIII, 475; Bildung aus Kohlenoxyd (Berthelot) LXXIV, 500; aus diabet. Harn (Klinger) LXXIV, 447.
- Amidsäuren** (Cahours) LXXIV, 223.
- Ammoniak**, Absorption dess. durch die Ackererde (v. Liebig) LXXIII, 351; :: Allyltribromür (neue Base) (Simpson) LXXIV, 187; bernsteinsaures u. borsaures, stauoskop. Beobachtungen mit deas. (v. Kobell) LXXIII, 386 u. 388; :: Carminsäure (Schützenberger) LXXIV, 444; :: Chlorbenzol (Engelhardt) LXXV, 373; :: Kiesel-fluoralkohol (Knop) LXXIV, 58; :: Pyrogallussäure (Pyrogallein) (Rosing) LXXV, 186; salpeters. :: bas.-salpeters. Wismuthoxyd (Löwe) LXXIV, 341; :: Wasserstoffsuperoxyd (Schönbein) LXXV, 99; :: den Verb. des Rhodans mit den Alkoholradicalen (Kremer) LXXIII, 365; :: Uebermangansäure (Schönbein) LXXV, 99.
- Ammoniak-Derivate**, neue Reihe ders. (Frankland) LXXIII, 35.
- Ammoniakgehalt** der Runkelrüben (Hesse) LXXIII, 113.
- Ammonium-Quecksilberverbindungen** (Schmieder) LXXV, 129.
- Ammonsalze** :: Gesteinen u. Erdarten (Dietrich) LXXIV, 129.
- Amyl-Aethyläther**, Darstellung dess. (Guthrie) LXXIII, 61.
- Amylalkohol** unter jenen Bedingungen, unter welchen Aethylalkohol Knallsäure bildet (Gilm) LXXV, 49.
- Amylglykol** (Würtz) LXXIII, 257; :: Salpetersäure (v. Dema.) LXXIV, 483.
- Anchoinsäure**, aus dem chines. Wachse (Buckton) LXXIII, 37.
- Anemonsäure** aus *Ranunculus sceler.* (Erdmann) LXXV, 209.
- Anilid**, neues, der Salicylsäure (Schischkoff) LXXIII, 180.

- Anilin*, kieselflusssaures (Knop) LXXIV, 55.
- Anilotinsäure* = Nitrosalicylsäure (Strecker u. Werther) LXXIV, 181.
- Anissäure* u. Nitroanissäure u. deren Salze (Engelhardt) LXXIV, 417.
- Anthranilsäure*, ration. Zusammensetzung ders. (Gibbs) LXXIV, 95.
- Antimon* :: ozonisirtem Sauerstoff (Schönbein) LXXV, 74; u. Zinn, Trennung von Arsen (Bunsen) LXXIV, 355.
- Antimonbasen* (Hofmann) LXXIII, 62.
- Antimonchlorid*, über das durch Elektrolyse dess. sich ausscheidende Metall (Böttger) LXXIII, 484.
- Antimonoxyd*, oxals., u. Doppelsalz dess. (Souchay u. Lenssen) LXXIV, 168.
- Antimonselenid* u. Antimonselennatrium (Hofacker) LXXV, 358.
- Antimonwasserstoff* :: Schwefelkohlenstoff (Schiel) LXXIII, 189.
- Apatit*, norwegischer (Völcker) LXXV, 384.
- Apparat* zur Bestimmung des spec. Gewichts (Schiff) LXXV, 380; zum Vorräthighalten von gereinigtem Chlorgas (Genth) LXXV, 462.
- Arbutin*, Hydrochinon, ein Spaltungsprod. dess. (Strecker) LXXV, 483 u. Arctuin = Hydrochinon (v. Dems.)
- Argent-Diammonium*, schwefelsaures :: Chlorbenzol (Engelhardt) LXXIV, 426.
- Arsen*, Trennung von Antimon und Zinn (Bunsen) LXXIV, 355; :: ozonisirtem Sauerstoff (Schönbein) LXXV, 73.
- Arsenbasen* (Hofmann) LXXIII, 62.
- Arsenige Säure*, Bestimmung ders. mit Chamäleon (Péan de St. Gilles) LXXIII, 473; (Bussy) LXXIII, 474; Leuchten der krystallisirten (Rose) LXXIII, 394; u. oxalsaures Kali (Souchay u. Lenssen) LXXIV, 170.
- Arsenigsäure Alkalien* :: Luft (Croft) LXXIV, 253.
- Arsenikgehalt* versch. Messingsorten (Loir) LXXV, 121.
- Arsensäure*, Verb. mit den Superoxyden s. Schönbein; -Nickelverbindungen, natürl. (Bergemann) LXXV, 239.
- Arsensäuregehalt* des natürlichen phosphors. Kupferoxyd (v. Dems.) LXXV, 383.
- Asparagin*, nicht in den Runkelrüben enthalten, LXXIV, 385; und Asparaginsäure, rationelle Zusammensetzung derselben (Gibbs) LXXIV, 98.
- Asphaltlager* in Tschetschna (Hermann) LXXIII, 232; (Fritzsche) LXXIII, 321.
- Atmosphäre*, Gegenwart des activen Sauerstoffs in ders. (Houzeau) LXXV, 110.
- Atmosphärische Wasser*, Jodgehalt ders. (Marchand) LXXIV, 77.
- Atomgewicht* s. Aequivalent.
- Atropin*, valerians., Darstellung dess. (Miette) LXXIII, 503.
- Auerbachit* (Hermann) LXXIII, 209.
- Augit*, krystallograph. u. chem. Beziehungen dess. zu Hornblende u. verwandten Mineralien (Rammelsberg) LXXIII, 418.

## B.

- Babo**, v., Glasventil, LXXIII, 119; Gefrieren des Quecksilbers in einem glühenden Tiegel, LXXIII, 118; u. Meissner, die das Kupferoxyd reducirenden Bestandtheile des Harzes, LXXIV, 129.
- Baikerit** (Hermann) LXXIII, 230.
- Ballik** s. Rochleder, Weinsäure u. Chloracetyl, LXXIV, 26.
- Barth**, L., s. Hlasiwetz, Buchentheer-Kreosot und Guajakharz, LXXV, 1.
- Baryt**, Verb. mit Mannit (Ubal dini) LXXIV, 223; Unfällbarkeit dess. durch Schwefelsäure in gewissen Fällen (Scheerer) LXXV, 113; schwefels., Löslichkeit dess. in salpetersaurem Ammoniak u. Chlorammonium (Mittenzwey) s. Erdmann, chem. Mittheilungen.
- Baryum**, Aequivalent dess. (Marignac) LXXIV, 209.
- Baryumverbindungen** :: Schwefelsäure (Bodart und Jacquemin) LXXV, 314.
- Baumwolle**, Färben der amorphen (Bolley) LXXIV, 381; Zerstörung ders. in gemischten Wollenzeugen (Böttger) LXXIII, 498; u. Seide, Nickeloxydulammoniak, ein Unterscheidungsmittel für dieselben (Schlossberger) LXXIII, 369.
- Baur**, A., Bereitung von Einfach-Schwefelkalium, LXXV, 246.
- Basalt**, Zersetzung dess. durch Wasser etc. s. Dietrich.
- Béchamp**, A., reines oder salzhaltiges Wasser :: Rohrzucker, LXXIV, 495.
- Benzamid** :: Phosphorchlorid (Henke) LXXV, 203; Entstehungsweise dess. (Engelhardt) LXXIV, 426.
- Benzeugenyl** (Cahours) LXXIII, 261.
- Benzin**, Verb. dess. mit Pikrinsäure (Fritzsche) LXXIII, 282.
- Benzoylderivate** des Chinin, Cinchonin u. Strychnin (Schützenberger) LXXV, 125.
- Benzoyl-Kreosotverbindung** (Hlasiwetz) LXXV, 14.
- Benzoëssäure**, Uebergang in Hippursäure (Hallwachs) LXXIV, 189. -Chloroform (Schischkoff u. Rosing) LXXIV, 82.
- Bezeichnungsweise**, chem., über eine Inconsequenz in ders. (Reindel) LXXIII, 100.
- Bergemann**, C., über einige Nickelerze, LXXV, 239; Arsensäuregehalt des natürl. phosphors. Kupferoxyds, LXXV, 363.
- Bergwachs** (Fritzsche) LXXIII, 321.
- Bernard**, Cl., Glykogensubstanz, LXXIII, 251.
- Bernsteinsäure**, Bildung ders. bei d. alkohol. Gällung (Pasteur) LXXIV, 512; Uebergang ders. in den Harn (Hallwachs) LXXIV, 249.
- Berthelot**, Tribromhydrin u. die damit isomeren Verbindungen, LXXIII, 78; Verb. der Weinsäure mit den zuckerartigen Substanzen, LXXIII, 157; Synthese des Holzgeistes, LXXIII, 461; Buttersäuretribromür LXXIV, 83; Trehalose, eine neue Zuckerart, Zucker des Ahorns, der Javapalme, des Sorghum, des Johannisbrodbaum, LXXIV, 491; Synthese der Kohlenwasserstoffe, LXXIV, 499.

- Bertholletia excelsa*, krystallis. Caseinverbindung aus ders. (Maschke) LXXIV, 436.
- Biäthylcyanursäure* s. Cyanuräther.
- Bilder*, Darstellung mit Jod und Guajak (Jonas) LXXV, 244; Erzeugung ders. durch Licht s. Niépce, Magnus.
- Bill, J. W., empfindliches Reagens auf Cinchonin, LXXV, 484.
- Binitrammonyl*, essigs. (Schischkoff u. Rosing) LXXIII, 163.
- Bioxystrychnin* (Schützenberger) LXXV, 123.
- Bismuthit* (Genth) LXXIII, 208.
- Bittermandelöl* :: Sauerstoff (Schönbein) LXXIV, 328 u. LXXV, 73.
- Blätterschiefer*, Destillationsproducte dess., s. Braunkohle.
- Bleckerode, Platinerz von Borneo, LXXIV, 361.
- Bleckrode, Silber im Meerwasser, LXXV, 256.
- Blei*, Aequivalent dess. (Marignac) LXXIV, 216; :: ozonisirten Sauerstoff (Schönbein) LXXV, 75; s. auch Mennigebildung.
- Bleioxyd*, bas.-essigs. Bildung von Bleisuperoxyd aus dems. (Schönbein) LXXV, 88; Darstellung dess. (Rochleder) LXXIV, 28; schwefels., Löslichkeit in unterschweflgs. Natron (Löwe) LXXIV, 348.
- Bleisalze*, Zersetzung durch den elektr. Strom (Despretz) LXXIII, 79.
- Bleisuperoxyd*, Verb. dess. mit Arsensäure, Essigsäure, Phosphorsäure, Weinsäure (Schönbein) LXXIV, 315; Bildung dess. aus bas.-essigs. Bleioxyd (v. Dems.) LXXV, 88; neue Bereitungsweise dess. (Böttger) LXXIII, 492.
- Bloxam, L., Fleischflüssigkeit des Rindes, LXXIII, 60.
- Blut*, Zuckergehalt dess. (Sanson) LXXIII, 250; einiger Crustaceen u. Molusken (Witting) LXXIII, 121.
- Blutkörperchen* u. Eisenoxydsalze :: gebundenem Sauerstoff (Schönbein) LXXV, 78.
- Blattgrün*, Fluorescenz dess. (Erdmann) LXXV, 213.
- Bobicrre, A., Bestimmung des Stickstoffs im Guano, LXXIII, 504; Raffination des Zuckers, LXXV, 318.
- Bodart u. Gobin, Darstellung des Calciums, LXXIV, 438; u. Jacquemin, neue Verbindung der Schwefelsäure mit Aether, LXXIV, 442; Schwefelsäure :: Verb. von Baryum, Strontium, Calcium, LXXV, 314.
- Böttger, Elektrolyse des Antimonchlorids, Gewinnung von Kupferoxydhydrat, Bleisuperoxyd u. Wismuthsuperoxyd, Entstehung der Untersalpetersäure u. Salpetersäure, Färben des Zinks, Chlor :: äther. Oelen, Zerstörung von Baumwolle und Seide in gemischten Wollenzeugen, LXXIII, 484.
- Boghead-Kohle*, Destillationsprod. ders. (Williams) LXXIV, 253.
- Bolley, Löslichkeit der Silicate alkalischer Erden, LXXIV, 248; gechlortes Paraffin, LXXIV, 250; neue Verb. von Kalium, Eisen, Kupfer u. Cyan, LXXIV, 256; Färben der amorphen Baumwolle, LXXIV, 381; Laurostearin u. Laurinsäure, LXXIV, 448.
- Bor* :: Stickstoff u. seinen Oxyden (Wöhler u. Deville) LXXIII, 255.

- Borax* :: Eisenoxyd (Scheerer) LXXV, 170.  
*Borsäure* :: Weinsäure (Rose) LXXIII, 166; u. deren Salze, Reactionen ders. (Tissier) LXXIV, 246.  
 Bouis, J., u. Pimentel, Talg der *Brindonia indica*, LXXIII, 176.  
*Braunkohle* u. Torf, Destillationsproducte ders. (Vohl) LXXV, 269.  
*Brennmaterial* zu Löthrohrversuchen (Pisani) LXXV, 118.  
*Brindonia indica*, Talg ders. (Bouis u. Pimentel) LXXIII, 176.  
 Brücke, E., reducirende Eigenschaften des Harns gesunder Menschen, LXXIV, 108; Zuckergehalt des norm. Harns, LXXIV, 115.  
 Brüning, A., einige Salze der Milchsäure, LXXIII, 151; Nelkensäure u. Camphen des Nelkenöls, LXXIII, 156; Alkalien :: Schwefelcyanäthylen, LXXIII, 180; Kali :: Jodoform, LXXIII, 181; Teträthylharnstoff, LXXIII, 182; das bei der Milchsäuregährung entstehende Gummi, LXXIII, 183.  
*Brom*, Trennung desselben von Chlor u. Jod (Field) LXXIII, 404; :: elektrisch. Strom bei Gegenwart von Wasser (Riche) LXXIV, 254; :: Jodacetyl (Simpson) LXXIII, 383.  
*Bromaluminium* (Weber) LXXIV, 165.  
*Bromopropyl-Ammonium*, Chlorür dess. (Simpson) LXXIV, 188.  
*Bromkähum* :: Manganoxyden (Hempel) LXXV, 383.  
*Bromsilber*, chilenisches (Field) LXXIII, 409.  
*Bronze*, Arsenikgehalt verschiedener Sorten ders. (Loir) LXXV, 121.  
 Brunner, Milchprüfung, LXXIII, 320.  
 Brush, G. J., Mineralogische Mittheilungen, (Giesckit, Pyrophyllit, Unionit, Danbury-Feldspathe), LXXV, 453.  
*Buchentheer-Krescol* (Hlasiwetz) LXXV, 1.  
 Buckton, G. B., Oxydationsproducte des chines. Wachses, LXXIII, 36; Quecksilbermethylen, LXXIV, 383.  
 Bunsen, R., Cer, Verb. u. Aequiv. dess. LXXIII, 200; Unterscheidung u. Trennung des Arsens von Antimon u. Zinn, LXXIV, 355; u. Schischkoff, chem. Theorie des Schiesspulvers, LXXV, 224.  
 Bussy, Bestimmung der arsenigen Säure mittelst Chamäleon, LXXIII, 474.  
*Butter*, Bestimmung ders. mit Chamäleon (Monier) LXXIII, 479.  
*Buttergehalt* der Milch, Bestimmung ders. (Brunner) LXXIII, 320.  
*Buttersäure* aus diabet. Harn (Klinger) LXXIV, 448.  
*Buttersäuretribromür* (Berthelot) LXXIV, 83.  
*Butylmilchsäure* (Würtz) LXXIV, 483.  
*Butyramid* :: Phosphorchlorid (Henke) LXXV, 203.

## C.

- Cadmium* :: ozonisirtem Sauerstoff (Schönbein) LXXV, 75; schwefels., staurosk. Beobachtungen mit dems. (v. Kobell) LXXIII, 36; Trennung dess. von Zink mittelst Schwefelwasserstoff (Grundmann) LXXIII, 241.  
*Cadmiumverbindungen* (Schiff) LXXIII, 363.

- Cahours, A., neue Derivate des Nelkenöls, LXXIII, 259; Amid-  
säuren, LXXIV, 223.
- Calcium, Darstellung dess. (Gobin u. Bodart) LXXIV, 438.
- Calombereitung auf nassem Wege (Stein) LXXIII, 316.
- Calvi, M. de, u. Favrot, neuer Fall einer Vergiftung durch Ein-  
athmung von Terpentindämpfen, LXXV, 119.
- Camphen des Nelkenöls (Brünnig) LXXIII, 156.
- Cantonit (Genth) LXXIII, 204.
- Caprylaldehyd u. Caprylalkohol (Dachauer) LXXV, 248.
- Carbolsäure, Gewinnung ders. aus Theer (Vohl) LXXV, 296.
- Carbonaphthalid (Zinin) LXXIV, 379.
- Carius, Chloride des Schwefels, LXXIV, 463; Krystallform einiger  
Cer- u. Lanthansalze, LXXV, 352.
- Carminsäureamid s. Cochenille.
- Carminspath (Sandberger) LXXIV, 124.
- Carrotit (Genth) LXXIII, 205.
- Casein, Bestimmung dess. mit Chamäleon (Monier) LXXIII, 479.
- Caseinverbindung, krystallisirte (Maschke) LXXIV, 436.
- Cassius'scher Purpur, eine demselben analoge Silberverbindung  
(Schulz) LXXIII, 317.
- Casselmann, A., Frangulin LXXIII, 153.
- Cuminsäure aus Cicuta-Oel (Trapp) LXXIV, 428.
- Cellulose :: Schweizer'schen Reagens (Schlossberger) LXXIII,  
372.
- Cer, einige Salze dess. (Holzmann) LXXV, 321; über Krystallform  
ders. (Carius) LXXV, 352.
- Cerverbindungen u. Aequiv. des Cers (Vogler u. Jegel) s. Bunsen,  
LXXIII, 200.
- Cerebrin, Bestandtheil des Gehirns (Müller) LXXIII, 104.
- Chalcodit (Shepard) LXXIV, 155.
- Chamäleon, zur Bestimmung mehrerer Mineralsäuren u. organ. Verb.  
(Péan de St. Gilles) LXXIII, 470; Titrirung dess. (v. Dem.)  
LXXIII, 474; volum. Bestimmung der Milch u. des Mehles mittelst  
dess. (Monier) LXXIII, 478; Oxydat. des Leucins u. einiger Säuren  
der Reihe  $C_nH_nO_4$  (Neubauer) LXXIV, 369; zur Bestimmung des  
Schwefels (Cloëz u. Guignet) LXXV, 175; (Péan de St. Gilles)  
LXXV, 178; :: einigen organ. Substanzen (Cloëz u. Guignet)  
LXXV, 177.
- Chancel, G., Anwendung der unterschwefl. Salze in der Anal.,  
sowie besonders zur Trennung der Thonerde vom Eisenoxyd,  
LXXIV, 471.
- Chinarinden-Alkaloide, Erkennungsmittel für dies. (Herapath) LXXIV,  
411; Reaction ders. (v. Dem.) LXXIV, 415.
- Chinarinden Neu Granada's, arzneilich wirksame (Karsten) LXXIV,  
66.
- Chinaroth (Rochleder) LXXIV, 410.



- Chinidin**, Chinin u. Cinchonin, Reactionen ders. (Herapath) LXXIV, 415.
- Chinin**, Benzoylderivate dess. (Schützenberger) LXXV, 125; Hydrat dess. (v. Dems.) LXXIV, 227; schwefels. Jodverbindung dess. (Herapath) LXXIV, 411; Oxydationsprod. dess. (Schützenberger) LXXV, 124; Schwefelsäurederivate dess. (v. Dems.) LXXV, 254.
- Chinolinverbindungen** (Williams) LXXIV, 380.
- Chitin** :: Schweizer'schen Reagens (Schlossberger) LXXIII, 374.
- Chlor** :: einigen ätherischen Oelen (Böttger) LXXIII, 498; :: elektrischen Strom bei Gegenwart von Wasser (Riche) LXXIV, 254; :: Paraffin (Bolley) LXXIV, 250; Trennung dess. von Brom u. Jod (Field) LXXIII, 404.
- Chloracetyl** :: Weinsäure (Ballik u. Rochleder) LXXIV, 26.
- Chloräthyl** :: wasserfreier Schwefelsäure (Williamson) LXXIII, 73.
- Chloraluminium**, Darstellung u. Eigenschaften dess. (Weber) LXXIV, 165; Dampfdichte dess. (Deville u. Troost) LXXIV, 203.
- Chloralid** (Kekulé) LXXIV, 192.
- Chlorbenzol** :: Ammoniak (Engelhardt) LXXV, 373.
- Chlorbenzoyl** .: Alkaloiden (Schützenberger) LXXV, 125; :: Phosphorchlorid (Schischkoff u. Rosing) LXXIV, 81; :: schwefels. Argent-Diammonium (Engelhardt) LXXIV, 426.
- Chlor-Brom-Silber**, aus Chile (Field) LXXIII, 409.
- Chlorcyan**, flüssiges (Henke) LXXV, 205.
- Chlorelayl**, Constitution dess. (Geuther) LXXIV, 186.
- Chlorgas**, gereinigtes, Apparat zum Vorräthighalten dess. (Geuth) LXXV, 462.
- Chlorkalium**, chroms., neue Bildungsweise (Geuther) LXXIV, 381.
- Chlorkohlenstoffverbindungen**, Umwandlung in Kohlenwasserstoff (Berthelot) LXXIV, 500.
- Chloroform** der Benzoësaure (Schischkoff u. Rosing) LXXIV, 82.
- Chlorsalicyl** (Couper) LXXIV, 485; (Drion) LXXIV, 488.
- Chlorschwefelverbindungen** (Carius) LXXIV, 463.
- Chlorsilber**, kryst., aus Chile (Field) LXXIII, 408.
- Chlorsilicium**, Dampfdichte dess. (Deville u. Troost) LXXIV, 204.
- Chlorwasserstoff** :: Aldehyd (Lieben) LXXIII, 465; :: Kupfer (Wöhler) LXXIV, 254; :: wasserfreier Schwefelsäure (Williamson) LXXIII, 73.
- Chlorzirkonium**, Dampfdichte dess. (Deville und Troost) LXXIV, 204.
- Cholesterin**, s. Müller, Bestandtheile des Gehirns.
- Cholsäure**, rationelle Zusammensetzung ders. (Gibbs) LXXIV, 91.
- Chrom**, kryst. Verb. dess. mit Aluminium (Wöhler) LXXV, 252.
- Chromacichlorid** (Geuther) LXXIV, 381.
- Chromsäure**, Verb. mit Quecksilberoxyd (v. Dems.) LXXIV, 508.
- Chromsalze**, einige Reactionen ders. (Pisani) LXXIII, 64.

- Chrysoberyll*, Darstellung dess. (Wöhler u. Deville) LXXIV, 159.
- Chrysophansäure* aus Rhabarbertinctur (Warren de la Rue und Müller) LXXIII, 443; Rumicin identisch mit dieser (v. Thann) LXXV, 247.
- Cicuta virosa*, äther. Oel dess. (Trapp) LXXIV, 428.
- Cinchonin*, identisch mit Huanokin (de Vrij) LXXIII, 256; schwefels. Jodverbind. dess. (Herapath) LXXIV, 411; :: salpetriger Säure (Schützenberger) LXXIV, 76; Benzoylderivate dess. (v. Dems.) LXXV, 125; Hydrat dess. (v. Dems.) LXXIV, 227; Schwefelsäure-derivate dess. (v. Dems.) LXXV, 254; Zersetzungsproducte dess. (Williams) LXXIV, 380; empfindliches Reagens auf dass. (Bill) LXXV, 484.
- Citronensäure*, Einfluss ders. bei gewissen chem. Reactionen (Spiller) LXXIII, 39; ration. Zusammensetzung ders. (Gibbs) LXXIV, 98.
- Citrus bigaradia*, Oel der Früchte von (Luca) LXXV, 187.
- Clark, T. E., Fichtelit, LXXIII, 247.
- Cloëz, S., Zusammensetzung des Formenamin, Acetenamin u. analogen Basen, LXXIV, 84; verschiedene Zustände des aus seinen Verbindungen ausgeschiedenen Schwefels, LXXIV, 205; Darstell. des Nickels, LXXIV, 439; u. Guignet, Bestimmung des Schwefels mittelst Chamäleon u. Verh. des letztern zu organ. Körpern, LXXV, 175.
- Cochenille*, ammoniakalische (Schützenberger) LXXIV, 444.
- Columbit* v. Bodenmais, Tantalsäure in dems. (Hermann) LXXV, 65.
- Columbite*, Trennung der Tantalsäure von den Säuren ders. (Oesten) LXXIII, 377; (Hermann) LXXIII, 503.
- Conchas praeparatae* (Schlossberger) LXXIII, 117.
- Coracit* (Genth) LXXIII, 206.
- Couper, Constitution u. Basicität der Salicylsäure, LXXIV, 495.
- Cramer, C., Verhalten des Kupferoxydammoniaks zur Pflanzenzellmembran, Stärke, zum Inulin, Zellenkern u. Pimordialschlauch, LXXIII, 1.
- Crocin* u. *Crocetin*, Farbstoffe aus chines. Gelbschoten (Mayer u. Rochleder) LXXIV, 3.
- Croft, H., Wassergehalt des oxals. Manganoxyduls, LXXIII, 59; Luft :: arsenigs. Alkalien, LXXIV, 253.
- Crotonöl* (Schlippe) LXXIII, 275.
- Crotonol* (v. Dems.) LXXIII, 279.
- Crotonsäure* (v. Dems.) LXXIII, 278.
- Crustaceen*, Blut einiger (Witting) LXXIII, 121.
- Cumeugenyli* (Cahours) LXXIII, 261.
- Cuminol* (Sieveking) LXXIV, 505.
- Cumol*, zweifach-benzoës. (Tüttscheff) LXXV, 370.
- Cyan-Kalium-Eisen-Kupferverbindungen*, neue (Bolley) LXXIV, 256.
- Cyanäthyl*, Verb. ders. mit Chloriden (Henke) LXXV, 204.
- Cyanammonium* :: Alloxan (Rosing u. Schischkoff) LXXV, 52.
- Cyanamyl*, Verb. dess. mit Chloriden (Henke) LXXV, 204.

- Cyankalium* :: Eisenvitriollösung (Fresenius) LXXIV, 252.  
*Cyanmethyl*, Verb. dess. mit Chloriden (Henke) LXXV, 203.  
*Cyanpropyl-Phosphorchlorür* (Henke) LXXV, 203.  
*Cyanphenyl*, gechlortes (Limpricht u. Uslar) LXXIV, 364.  
*Cyandibrompikrin* als Knallquecksilber (Kekulé) LXXIV, 173.  
*Cyanquecksilber*, Doppelverb. dess. (Geuther) LXXIV, 382.  
*Cyanuräther* (Habich) LXXIV, 74.  
*Cyanwasserstoffsäure* :: Chamäleon (Péan de St. Gilles) LXXIII, 472.  
*Cymen* im Cicuta-Oel (Trapp) LXXIV, 428; Cymen u. Cymenschwefelsäure (Sieveking) LXXIV, 506.  
*Cymophan*, Darstellung dess. (Wöhler u. Deville) LXXIV, 159.

## D.

- Dachauer, G., Caprylalkohol u. Caprylaldehyd, LXXV, 248.  
*Dampfdichte* einiger unorganischer Substanzen, neues Verfahren der Bestimmung ders. (Deville u. Troost) LXXIV, 201.  
*Danbury-Feldspathe* (Brush) LXXV, 456.  
Daubeny, Verfahren, den Zucker zu raffiniren, LXXV, 253.  
Debray, H., Wirkung eines Gemenges aus einem oxydirenden u. einem reducirenden Körper auf Metalle und ihre Oxyde, LXXIV, 218.  
Debus, H., Glycerinsäure und Verb. ders., LXXV, 299.  
Despretz, Stickstoff :: Eisen LXXIII, 256; Zersetzung einiger Salze, besonders der Bleisalze durch den elektrischen Strom. LXXIII, 79.  
Dessaigues, Malonsäure, ein Oxydationsproduct der Aepfelsäure. LXXV, 180.  
*Destillationsproducte* der Braunkohle und des Torfs (Vohl) LXXV, 289; des Guajakharzes (Hlasiwetz) LXXV, 1 resp. 23; der Boghead-Kohle (Williams) LXXIV, 253.  
Deville, H., u. Wöhler, Stickstoff :: Titan, LXXIII, 104; Stickstoff u. seine Oxyde :: Bor, LXXIII, 255; Stickstoffsilicium, LXXIII, 315; Darstellungsweise krystallisirter Mineralien, LXXIV, 157.  
Deville u. Troost, Dampfdichte einiger unorgan. Substanzen. LXXIV, 201.  
*Diäthylzinkamin* (Frankland) LXXIII, 36  
*Dibromnitroacetoneitril* aus Knallquecksilber (Kekulé) LXXIV, 173.  
*Didym*, Erkennungsmittel für dass. (Gladstone) LXXIII, 380.  
Dietrich, Th., Einwirkung von Wasser, Kohlensäure, Ammonsalzen etc. auf einige Gesteine u. Erdarten, LXXIV, 129.  
*Dihydrat* (Hermann) LXXIII, 218.  
Drion, Ch., Chlorsalicyl u. Salicylsäureäther, LXXIV, 488.  
*Düngerarten*, Bestimmung des Stickstoffs in dens. s. Guano.  
*Dufrenit* (Genth) LXXIII, 207.  
*Dulcitartrinsäure* (Berthelot) LXXIII, 159.

## E.

- Ebersbach, C., Valeral, Valeraldehyd u. Valeron, LXXV, 206.
- Ehät* (Hermann) LXXIII, 219.
- Eisen* u. Oxydulsalze dess., Einfluss auf gebundenen Sauerstoff (Schönbein) LXXV, 108; :: Stickstoff (Despretz) LXXIII, 256.
- Eisen-Zinnlegirung*, krystall. (Wöhler u. Deville) LXXIV, 161.
- Eisenchlorid* mit Schwefelsäure und Stärke zur Erkennung von Jod (Hempel) LXXIV, 123.
- Eisencyanverbindung* s. Bolley.
- Eisenitrosulfurete*, eine neue Classe von Salzen (Roussin) LXXIII, 252.
- Eisenoxyd* :: Boraxglas (Scheerer) LXXV, 170; Trennung von Thonerde (Chancel) LXXIV, 471.
- Eisenoxyde*. Zusammensetzung der rhomboëdrisch u. regulär krystallisirten natürlichen (Rammelsberg) LXXIV, 449.
- Eisenoxydoxydul*, Darstellung des krystall. (Wöhler u. Deville) LXXIV, 158.
- Eisenoxydul*, Prüfung von Mineralien auf dass. (Scheerer) LXXV, 168; oxals. (Souchay u. Lenssen) LXXIV, 170.
- Eisenoxydulsalze* u. Alkali als Reductionsmittel (Hempel) LXXV, 382; u. Blutkörperchen :: gebundenem Sauerstoff (Schönbein) LXXV, 78.
- Eisenvitriol*, stauroskop. Beobachtungen mit dems. (v. Kobell) LXXIII, 387.
- Eisenvitriollösung* :: Cyankalium (Fresenius) LXXIV, 252.
- Eiszapfen*, krystalloptisches Verhalten ders. (v. Kobell) LXXIII, 389.
- Eiweiss* s. a. Albumin.
- Eiweisslösungen* u. Eiweissdiffusion, Einfluss des galvan. Stroms auf dies. (v. Wittich) LXXIII, 18.
- Elektrischer Strom* :: Jod, Brom, Chlor bei Gegenwart von Wasser, (Riche) LXXIV, 254; s. a. galvan. Strom.
- Elektrolyse* des Antimonchlorids (Böttger) LXXIII, 484; des Cyankaliums (Linnemann) LXXIII, 415 u. LXXIV, 185; einiger Salze (Despretz) LXXV, 79.
- Emodin* (Warren de la Rue u. Müller) LXXIII, 445.
- Engelhardt, A., Anissäure u. Nitroanissäure u. deren Salze LXXIV, 417; Chlorbenzoyl :: schwefels. Argent-Diammonium, LXXIV, 426; Sulfobenzaminsäure, LXXV, 363; Ammoniak :: Chlorbenzol, LXXV, 373.
- Epidote* u. Idokrase, chem. Constitution ders. (Scheerer) LXXV, 167.
- Epistilbit* (Genth) LXXIII, 206; (How) LXXV, 461.
- Erdmann, O. L., Prüfung auf Jod bei Gegenwart organ. Substanzen, LXXIV, 355; scharfer Stoff von *Ramunculus sceler.*, Bildung von Kupferoxydul, Entwässerung der krystallis. Kleesäure, Fluorescenz des Blattgrün, Löslichkeit des schwefels. Baryts in salpe- Journ. f. prakt. Chemie. LXXV. 8.

- ters. Ammoniak u. Chlorammonium, Mühlsteinlava von Nieder Mendig, Hämatoxylin, LXXV, 209.  
*Eremacausie* bei  $-35^{\circ}$  C. (Phipson) LXXIII, 460.  
*Erythroglucitartrinsäure* (Berthelot) LXXIII, 159.  
*Essence de mandarine* s. Mandarinöl.  
*Essigsäure* aus diabet. Harn (Klinger) LXXIV, 448; Bildung von Glykolsäure aus ders. (Kekulé) LXXIV, 183; Umbildung in Methylalkohol (Friedel) LXXIV, 489; Verb. mit Superoxyden a Schönbein.  
*Euklas*, Vorkommen dess. im Ural (Hermann) LXXIII, 214.

## F.

- Färben* der amorphen Baumwolle (Bolley) LXXIV, 381.  
*Fäulniss* bei  $-35^{\circ}$  C. (Phipson) LXXIII, 460.  
*Farbe* zum Anstreichen s. Sorel.  
*Farbstoff* des Weines (Glénard) LXXV, 317; gelber, der Früchte von *Gardenia grandiflora* (Mayer) s. Rochleder LXXIV, 1.  
*Farbstoffe*, gelbe, der grünen Theile von *Thuja occidentalis* (Kawalier) s. Rochleder LXXIV, 8.  
*Faröekith* (How) LXXV, 460.  
*Favrot u. de Calvi*, Vergiftung durch Einathmung von Terpentinöldämpfen, LXXV, 119.  
*Fehling'sche Flüssigkeit* :: Harn (s. Brücke, LXXIV, 108 und v. Babo u. Meissner, LXXIV, 120.)  
*Fehling, H. v.*, Bestimmung des Zuckers, LXXIV, 371; neuer Kohlenwasserstoff aus Holztheer, LXXIV, 507.  
*Feldspathe* von Danbury (Brush) LXXV, 456.  
*Fichteit* (Clark) LXXIII, 247.  
*Field, F.*, Algodonit, ein neues Mineral, LXXIII, 382; Trennung des Jods, Broms u. Chlors, deren relative Verwandtschaft zum Silber u. Verb. ders. mit Silber, welche in Chile vorkommen. LXXIII, 404.  
*Fittig, R.*, Sulfobenzol- u. Sulfotoluolamid, LXXIV, 510.  
*Fleisch*, Fäulniss dess. bei  $-35^{\circ}$  C. (Phipson) LXXIII, 460.  
*Fleischflüssigkeit* des Rindes (Bloxam) LXXIII, 60.  
*Fleischmilchsäure*, Bildung derselben aus gewöhnlicher Milchsäure (Strecker) LXXIV, 127.  
*Fluorescenz* (Le Voir) LXXIII, 120; des Blattgrün (Erdmann) LXXV, 213.  
*Fluorkiesel*, neue Verb. dess. (Knop) LXXIV, 41.  
*Fluorkieselalkohol* :: Alkaloiden (v. Dems.) LXXIV, 61.  
*Fluorniob* (Rose) LXXV, 71.  
*Fluosilicate* u. Fluostannate, Isomorphismus ders. (Marignac) LXXIV, 161.  
*Fluostannate* u. Fluosilicate, Isomorphismus ders. (v. Dems.) LXXIV, 161.

- Flussspath*, riechender, aus Bayern (Schönbein) LXXIV, 325. -  
*Formenamin*, Zusammensetzung dess. und analoger Basen (Cloëz) LXXIV, 84.  
*Formonaphthalid* (Zinin) LXXIV, 379.  
*Frangulin* (Casselmann) LXXIII, 153.  
 Frankland, E., neue Reihe von Ammoniak-Derivaten, LXXIII, 35.  
 Frerichs, Th., u. Städeler, Vorkommen von Harnstoff, Taurin u. Scyllit in den Organen der Plagiostomen, LXXIII, 48.  
 Friedel, C., Umbildung der Essigsäure in Methylalkohol, LXXIV, 489.  
 Fritzsche, J., Verb. der Pikrinsäure mit Kohlenwasserstoffen, LXXIII, 281; Kohlenwasserstoff aus Holztheer u. Verb. ders. mit Pikrinsäure, LXXV, 281; Ozokerit, Neft-Gil u. Kir, LXXIII, 321; Salpetersäure :: Phensäure, LXXIII, 293 u. LXXV, 257.  
 Fresenius, R., neu erbohrte Schwefelquelle zu Homburg, LXXIII, 83; Löslichkeit des schwefelsauren Strontians, LXXIV, 251; Niederschlag durch Cyankalium in Eisenvitriollösung, LXXIV, 252; titirende Best. der Salpetersäure, LXXIV, 446.  
*Frondes Thujae*, gelbe Farbstoffe u. Gerbsäure ders. (Kawalier) s. Rochleder LXXIV, 8 u. 19.  
*Fruchtbildung* der Sommergerste, die dazu nöthigen unorgan. Stoffe (Fürst zu Salm-Horstmar) LXXIII, 193.  
*Fruchtzucker* s. Zucker.  
*Fuselöl* der Runkelrüben, schwerflüchtigste Bestandtheile desselben (Perrot) LXXIII, 174.

## G.

- Gadolinit*, Verh. dess. beim Glühen (Rose) LXXIII, 392.  
*Gährung*, alkoholische (Pasteur) LXXIII, 451; Bernsteinsäure als Product ders. (v. Dems.) LXXIII, 456 u. LXXIV, 512; Bildung von Glycerin bei ders. (v. Dems.) LXXIII, 506; Bildung der Bernsteinsäure, Nichtbildung von Milchsäure bei ders. (v. Dems.) LXXIV, 512; Entstehung verschied. Alkohole bei ders. (Maumené) LXXIV, 232; Gährung d. diabet. Harns, dabei entstehd. Säuren (Klinger) LXXIV, 447; der Milchsäure (Pasteur) LXXIII, 447; der Weinsäure (v. Dems.) LXXIII, 457.  
*Gahnit*, Darstellung dess. (Wöhler u. Deville) LXXIV, 159.  
*Galläpfel-Gerbstoff* (Kawalier) s. Rochleder, LXXIII, 57, LXXIV, 28 u. LXXIV, 399.  
*Galvanischer Strom*, Einfluss dess. auf Eiweisslösungen u. Eiweissdiffusion (v. Wittich) LXXIII, 18; s. a. Elektrolyse.  
*Gardenia grandiflora*, gelber Farbstoff der Früchte ders. (Mayer) s. Rochleder, LXXIV, 1.  
*Gasöl* s. Theer.  
*Gaultheriaöl* s. Couper, Salicylsäure.  
*Gehirn*, Bestandtheile dess. (Müller) LXXIV, 103.

- Gelbschoten*, chines., Farbstoff ders. (Mayer) s. Rochleder, LXXIV, 1.  
*Gentele*, J. G., knallsaure Salze, Mellon, Nitroprussidverbindungen, LXXIV, 193.  
*Genth*, F. A., Beiträge zur Mineralogie, LXXIII, 203; Verdampfung des destillirten Wassers auf polirten Flächen, LXXV, 237; Apparat zum Vorräthighalten von gereinigtem Chlorgas, LXXV, 262.  
*Geuther*, A., Constitution des Aldehyds u. Chlorelays, LXXIV, 186; neue Bildungsweise der Acichloride des Chrom, Wolfram, Molybdän u. des chroms. Chlorkaliums, LXXIV, 382; Verb. der Chromsäure mit Quecksilberoxyd, LXXIV, 508.  
*Gerbsäure* der *Frondes Thujae* (Kawalier) s. Rochleder, LXXIV, 19.  
*Gerbstoff* der Galläpfel (Kawalier) s. Rochleder, LXXIII, 57, LXXIV, 28 u. LXXIV, 399.  
*Gerste*, die zur Fruchtbildung ders. nothwendigen unorgan. Stoffe (Fürst zu Salm-Horstmar) LXXIII, 193.  
*Gewicht*, specif., Methode zur Bestimmung dess. (Schiff) LXXV, 380; s. auch Dampfdichte.  
*Gibbs*, W., rationelle Zusammensetzung einiger organ. Verbindungen LXXIV, 89.  
*Giesekit* (Brush) LXXV, 453.  
*Gilm*, H. v., s. Guajacen; Verb. des Amylalkohols unter jenen Beding., unter welchen Aethylalkohol Knallsäure liefert, LXXV, 49.  
*Gladstone*, J. H., Erkennungsmittel für Didym, LXXIII, 380.  
*Glasventil* (v. Babo) LXXIII, 119.  
*Glaubersalzlösung*, übersättigte, Krystallisation ders. (Schiff) LXXIV, 73.  
*Glénard*, Farbstoff des Weines, LXXV, 317.  
*Glümmer*, Zersetzung durch Wasser etc. s. Dietrich.  
*Gluten* :: Chamäleon (Monier) LXXIII, 478.  
*Glycerin*, Bildung dess. bei der alkohol. Gährung (Pasteur) LXXIII, 506; :: Salpetersäure (Debus) LXXV, 299; (Sokolof) LXXV, 302.  
*Glycerinsäure* u. Verb. ders. (Debus) LXXV, 299; (Sokolof) LXXV, 305.  
*Glycogensubstanz* (Pelouze) LXXIII, 249; (Bernard) LXXIII, 331.  
*Glykose*, Existenz ders. im thierischen Organismus (Poiseuille u. Lefort) LXXIII, 467.  
*Glykocitrinsäure* (Berthelot) LXXIII, 160.  
*Glykokoll*, rationelle Zusammensetzung dess. (Gibbs) LXXIV, 83.  
*Glykolsäure* aus Essigsäure (Kokulé) LXXIV, 183.  
*Gneiss*, Zersetzung durch Wasser etc. s. Dietrich.  
*Gobin* u. Bodart, Darstellung des Calciums, LXXIV, 438.  
*Gösmann*, neue Zuckerpflanze, LXXIII, 508.  
*Gold*, Flüchtigkeit dess. unter versch. Umständen (Napier) LXXIII, 376.  
*Goldpurpur*, eine dems. analoge Silberverb. (Schulz) LXXIII, 317.  
*Guanin* :: Oxydationsmitteln (Kerner) LXXIII, 45; Verb. dess. (v. Dems.) LXXIII, 47.

- Guano*, Bestimmung des Stickstoffs in dems. (Bobbierre) LXXIII, 504; von d. Inseln d. caraischen Meeres (Taylor) LXXIV, 147.
- Guajacen* (Guajol) (v. Gilm) s. Hlasiwetz LXXV, 39.
- Guajacyläge Säure* oder Guajakol (v. Dens.) LXXV, 23.
- Guajak* u. Jod, Darstell. von Bildern mit dens. (Jonas) LXXV, 244.
- Guajakharz*, Destillationsprod. dess. (v. Gilm) s. Hlasiwetz LXXV, 1 resp. 23.
- Guignet, Er.*, u. Cloëz, Bestimmung des Schwefels mittelst Chamäleon u. Verh. des letzteren zu organ. Körpern, LXXV, 175.
- Gummi*, das bei der Milchsäuregährung entstehende (Brüning) LXXIII, 183.
- Guthrie*, Darstellung des Amyl-Aethyläthers, LXXIII, 61.
- Gusseisen* s. Roheisen.
- Grauwacke*, Zersetzung durch Wasser etc. s. Dietrich.
- Grundmann, R.*, Trennung des Kupfers u. Cadmiums vom Zink durch Schwefelwasserstoff, LXXIII, 241.

## H.

- Habich*, Cyanuräther, LXXIV, 74.
- Hämatoxylin*, Krystallform, Zusammensetzung u. Verh. zu Salzlösungen (Hesse) s. Erdmann, LXXV, 2.
- Hagen, R.*, Nachweisbarkeit des Strychnins, LXXIII, 58; O. Hagen und Magnus, Anwendung des salpeters. Uranoxyds in der Photographie, LXXIV, 67.
- Hallwachs, W.*, Ursprung der Hippursäure im Harn der Pflanzenfresser, LXXIV, 189; Uebergang der Bernsteinsäure in den Harn, LXXIV, 249.
- Harrist* (Genth) LXXIII, 204.
- Harn*, Auffindung des Jods in dems. (Löwe) LXXIV, 353 u. (Erdmann) LXXIV, 355; der Pflanzenfresser, Ursprung der Hippursäure in dems. (Hallwachs) LXXIV, 189; Uebergang der Bernsteins. in dems. (v. Dens.) LXXIV, 249; Bestimmung des Zuckers in dems. (v. Fehling) LXXIV, 371; (Werther) LXXIV. 375; die das Kupfer reducirenden Bestandtheile dess. (v. Babo u. Meissner) LXXIV, 120; normaler, reducirende Eigenschaften dess. (Brücke) LXXIV, 108; Vorkommen von Zucker in dems. (v. Dens.) LXXIV, 115; indigobildende Substanz dess. (v. Dens.) LXXIV, 112; Vorkommen von Indigoblau in dems. (Schunck) LXXV, 376; diabetischer, Säuren dess. (Klinger) LXXIV, 447.
- Harnoxyd*, normaler Bestandtheil des Thierkörpers (Scherer) LXXV, 482.
- Harnsäure*, Nachweisung ders. (Städeler u. Frerichs) LXXIII, 51.
- Harnstoff*, kieselfluss. (Knop) LXXIV, 49; Vorkommen dess. in den Organen der Plagiostomen (Städeler u. Frerichs) LXXIII, 48.
- Harnzucker* s. Zucker u. Harn.



- Hauer, K. Ritter v., Kaliumtellurbromid u. Aequiv. des Tellurs, LXXIII, 98; Mangan Kaliverb., essig-salpeters. Strontian, Löslichkeitsverh. der schwefels. Doppelsalze von Kobalt, Nickel, Kali u. Ammon, LXXIV, 431.
- Haw, H., Hydroborocalcit, LXXIII, 382.
- Hefe* s. Milchsäurehefe.
- Heintz, neue Verb. der Zuckersäure, LXXIV, 474.
- Hempel, C. W., Eisenoxydulsalz u. Alkali als Reductionsmittel, LXXV, 382; Manganoxyde :: Jod- u. Bromkalium, LXXV, 383; Nachweis geringer Mengen löslicher Jodmetalle, LXXIV, 123; volumin. Bestimmung des Quecksilbers, LXXV, 382.
- Henke, W., Phosphorchlorid :: Amiden u. Verb. der Nitrile mit Chloriden, LXXV, 202.
- Herapath, W., Erkennungsmittel für die Chinarinden-Alkaloide, LXXIV, 411; Reaction ders. LXXIV, 415.
- Heptylen* u. *Hexylen* (Williams) LXXIV, 253.
- Hermann, R., einige neue Mineralien, LXXIII, 209; Heteromerie u. heteromere Mineralien, LXXIV, 256; systematische Eintheilung der Mineralien nach den Principien der Heteromerie, LXXV, 385; Trennung der Tantalsäure von den Säuren des Niobiums, LXXIII, 503; Trennung der Tantalsäure von den Säuren des Niobiums u. Bemerkungen über die Pelopsäure, LXXV, 62; über Nefstedegil, Baikerit u. Asphalt, LXXIII, 220; über Phosphorochalcit u. Eblit, LXXIII, 215; Wismutherze u. Wismuthoxysulfuret, LXXV, 448.
- Hesse, O., Ammoniakgehalt der Runkelrüben, LXXIII, 113; Hämatoxylin, sowie Mühlsteinlava von Nieder-Mendig s. Erdmann, chem. Mittheilungen.
- Heteromerie* u. heteromere Mineralien (Hermann) LXXIV, 256; systematische Eintheilung der Mineralien nach ders. (v. Doms) LXXV, 385.
- Hlasiwetz, H., Buchentheer-Kreosot u. Destillationsprod. des Gajakharzes, LXXV, 1.
- Hippursäure*, Bildung ders. im menschl. Organismus (Weissmann) LXXIV, 106; Ursprung ders. im Harn der Pflanzenfresser (Hallwachs) LXXIV, 189; Ausscheidung durch den Harn (v. Doms) LXXIV, 249; ration. Zusammensetzung ders. (Gibbs) LXXIV, 90.
- Hitchcockit* (Genth) LXXIII, 207.
- Hobson, J. T., neue organ. schwefelhaltige Säure, LXXIII, 441.
- Hofacker, G., Natriumselenantimoniat, LXXV, 358.
- Hofmann, A. W., Phosphor-, Arsen- u. Antimonbasen, LXXIII, 62; Nitrophenol, LXXIII, 76.
- Holländische Flüssigkeit*, Stellung ders. zu den Aethylverbindungen (Würtz) LXXIII, 32.
- Holzgeist* s. Methylalkohol; Synthese dess. (Berthelot) LXXIII, 461.
- Holzkohle* zur Reinigung des Wasserstoffgases u. der Kohlensäure (Stenhouse) LXXIV, 247.
- Holzmann, einige Salze des Cers u. Lanthans, LXXV, 321.

- Holztheer*, Kohlenwasserstoff aus dems. u. seine Verb. mit Pikrins. (Fritzsche) LXXV, 281; neuer Kohlenstoff aus dems. (v. Fehling) LXXIV, 507.
- Honigstein*, neues Vorkommen (Ouchakoff) LXXIV, 436.
- Hornblende*, krystallograph. u. chem. Beziehungen ders. zu Augit (Rammelsberg) LXXIII, 418.
- Houzeau, A., Gegenwart des activen Sauerstoffs in der Atmosphäre. LXXV, 110.
- How, Zeolithe, LXXV, 460.
- Huanokin* = Cinchonin (de Vry) LXXIII, 256.
- Hunt, T. S., zur Kenntniss der Ophiolithe, LXXIV, 151; Ophiolithe, LXXV, 457.
- Hutchings, L., schwefels. Phenylchlorid, LXXIII, 60.
- Hydrobenzamid*, Entstehung aus Ammoniak u. Chlorbenzol (Engelhardt) LXXV, 375.
- Hydroborocalcit* (Haw) LXXIII, 382.
- Hydrochinon* = Arctuin (Strecker) LXXV, 483.
- Hyochoisäure*, rationelle Zusammensetzung ders. (Gibbs) LXXIV, 91.
- Hypoanthin* identisch mit Sarkin (Scherer) LXXV, 482.

## I.

- Jackson, Ch. T., Zucker aus *Sorghum saccharatum*, LXXIV, 444.
- Jacquemin, E., Wirkung von Wasserdampf u. Kohlenoxyd auf einige Sulfate, LXXIV, 441; u. Bodart, neue Verb. des Aethers mit Schwefelsäure, LXXIV, 442; Schwefelsäure :: Verb. von Baryum, Strontium u. Calcium, LXXV, 314.
- Idokrase* u. Epidote, chem. Constitution ders. (Scheerer) LXXV, 167.
- Jegel u. Vogler s. Bunsen, Cerverbindungen, LXXIII, 200.
- Igasurin*, kein homogenes Product (Schützenberger) LXXIV, 510; Oxydationsproducte dess. (v. Dems.) LXXV, 125.
- Indican* (Schunck) LXXIII, 271; :: Alkalien (Indicanin) (v. Dems.) LXXIV, 99.
- Indisulvin* (v. Dems.) LXXIII, 273; LXXIV, 174.
- Indisufusin* (v. Dems.) LXXIII, 272; LXXIV, 176.
- Indigblau*, Bildung dess. (v. Dems.) LXXIII, 268; LXXIV, 99; LXXIV, 174; Vorkommen dess. im Urin (v. Dems.) LXXV, 376.
- Indiglucin* (v. Dems.) LXXIV, 178.
- Indigobildende* Substanz des Harns (Brücke) LXXIV, 112.
- Indigolösung*, Entbläuung ders. durch saure Sulfit (Schönbein) LXXV, 83.
- Indihumin* (Schunck) LXXIV, 175.
- Indiretin* (v. Dems.) LXXIV, 177.
- Indirubin* (v. Dems.) LXXIII, 273.
- Inosit*, zur Geschichte dess. (Vohl) LXXIV, 125.

- Inulin* zu Kupferoxydammoniak (Cramer) LXXIII, 16; :: Schweizer'schen Reagens (Schlossberger) LXXIII, 373.
- Jod* :: elektrischen Strom bei Gegenwart von Wasser (Riche) LXXIV, 254; u. Guajak, Darstellung von Bildern mit denselben (Jonas) LXXV, 244; u. Jodkalium :: Doppelcyanüren (Mohr) LXXIII, 187; Prüfung auf dass. bei Gegenwart von organ. Substanzen (Löwe) LXXIV, 353 u. (Erdmann) LXXIV, 355; u. Jodwasserstoffsäure, Bestimmung ders. mit Chamäleon (Péan de St. Gilles) LXXIII, 472; Trennung von Brom u. Chlor (Field) LXXIII, 404.
- Jodacetyl* :: Brom (Simpson) LXXIII, 383.
- Jodäthyl* :: Silbersalzen einiger unorgan. Säuren (Nason) LXXIII, 164.
- Jodaluminium* (Weber) LXXIV, 165.
- Jodcalcium* zur Darstellung des Calciums (Gobin und Bodart) LXXIV, 438.
- Jodchinin* u. Jodcinchonin, schwefels. (Herapath) LXXIV, 411.
- Jodgehalt* atmosphär. Wasser (Marchand) LXXIV, 77; der Fucusarten (Witting) LXXIII, 132.
- Jodkalium* :: Manganoxyden (Hempel) LXXV, 383.
- Jodmetalle*, lösliche, Nachweis geringer Mengen (v. Dems.) LXXIV, 123.
- Jodoform* :: Kali (Brüning) LXXIII, 181.
- Jodquecksilber* s. Quecksilberjodid.
- Jodsäure*, Verb. ders. mit Cer und Lanthan (Holzmann) LXXV, 341; (Carius) LXXV, 349.
- Jodsilber*, krystall., aus Chile (Field) LXXIII, 409.
- Jonas, L. E., Bilder mittelst Jod u. Guajak darzustellen, LXXV, 244.
- Isomorphismus* der Fluosilicate u. Fluostannate (Marignac) LXXIV, 161.
- Isonitrophensäure* (Fritzsche) LXXV, 257; Salze ders., LXXV, 266.

## K.

- Kali*, Absorption dess. durch die Ackererde (v. Liebig) LXXIII, 351; chroms., staurosokop. Beobachtungen mit dems. (v. Kobell) LXXIII, 385; :: Jodoform (Brüning) LXXIII, 181; übermangans., zur Bestimmung von Mineralsäuren u. organ. Verbindungen (Péan de St. Gilles) LXXIII, 470; Titirung dess. (v. Dems.) LXXIII, 474; volum. Analyse der Milch u. des Mehles mit dems. (Mouier) LXXIII, 478; Oxydation des Leucins u. einiger Säuren der Reihe  $C_nH_nO$ , durch dass. (Neubauer) LXXIV, 369; zur Bestimmung des Schwefels (Cloëz u. Guignet) LXXV, 175; (Péan de St. Gilles) LXXV, 178; :: einigen organ. Körpern (Cloëz u. Guignet) LXXV, 177.
- Kali-Cer-Doppelsalz* (Holzmann) LXXV, 324.
- Kali-Kreosotverbindungen* u. Verh. ders. zu Salzlösungen (Hlasiwetz) LXXV, 2.

- Kali-Manganoxydul*, schwefels., mit 4 Aeq. Wasser (v. Hauer) LXXIV, 431.
- Kaliglimmer*, Zersetzung durch Wasser etc. s. Dietrich.
- Kalisalze* :: Ackerkrume (v. Liebig) LXXIII, 351.
- Kalium*, elektrolyt. Abscheidung dess. aus Cyankalium (Linnemann) LXXIII, 415 u. LXXIV, 185; Phosphorescenz dess. (v. Doms.) LXXV, 128.
- Kaliumcyanverbindung* s. Bolley.
- Kaliumeisencyanür* :: Jod u. Jodkalium (Mohr) LXXIII, 187.
- Kaliumtellurbromid* (v. Hauer) LXXIII, 98.
- Karsten, H., arzneilich wirksame Chinarinden Neu-Granadas, LXXIV, 66.
- Kalk*, Verb. mit Mannit (Uhdalini) LXXIV, 221; fettsaurer, Zersetzungsproducte dess. (Petersen) LXXIII, 72.
- Kalkverbindungen* :: Schwefelsäure (Bodart u. Jacquemin) LXXV, 316.
- Karekmit* (Hermann) LXXV, 448.
- Kawalier s. Rochleder, Galläpfel-Gerbstoff, LXXIII, 57, LXXIV, 28 u. LXXIV, 399; gelbe Farbstoffe der grünen Theile von *Thuja occidentalis*, LXXIV, 8; Gerbsäure der *Fronde Thujae*, LXXIV, 19.
- Kekulé, A., Constitution des Knallquecksilbers, LXXIV, 171; Glykolsäure aus Essigsäure, LXXIV, 183; Chloralid, LXXIV, 192.
- Keller, T., Bestandtheile des Scammoniums, LXXIII, 147.
- Kerner, G., Guanin :: Oxydationsmitteln, LXXIII, 45; Verb. des Guanins, LXXIII, 47.
- Kessler, L., Darstellung des Uranoxyds, LXXIII, 483.
- Kiefer, L., einige Reactionen des Morphiums, LXXIII, 55.
- Kieselflussssäure* Verb., einige neue (Knop) LXXIV, 41.
- Kieschwasserstoff* s. Siliciumwasserstoff.
- Kir* (Fritzsche) LXXIII, 321.
- Kleesäure*, Entwässerung der krystallisirten (Erdmann) LXXV, 213.
- Klinger, A., Säuren des diabetischen Harns, LXXIV, 447.
- Knallquecksilber*, Constitution dess. (Kekulé) LXXIV, 171.
- Knallsaure Salze* (Gentele) LXXIV, 193.
- Knochenkohle* s. Thierkohle.
- Knop, W., einige neue Verb. des Fluorkiesels, LXXIV, 41.
- Kobalt*, Bestimmung dess. (Terreil) LXXIII, 481.
- Kobalt-Kali-* u. *Kobalt-Ammon-Doppelsalze*, schwefels., Löslichkeit ders. (v. Hauer) LXXIV, 433.
- Kobaltsalze*, einige Reactionen ders. (Pisani) LXXIII, 64.
- Kobell, F. v., stauroskopische Beobachtungen, LXXIII, 385.
- König, Chr., Bildung von Kupferoxydul s. Erdmann, chem. Mittheilungen.
- Kohle* s. Boghead-Kohle, Braunkohle, Holzkohle, Steinkohle, Thierkohle.

- Kohlenoxyd* u. Kohlensäure, reducirende Wirkung beider zusammen. (Debray) LXXIV, 218; u. Wasserdampf :: Sulfaten (Jacquemin) LXXIV, 441.
- Kohlensäure* :: Gesteinen u. Erdarten (Dietrich) LXXIV, 129; Reinigung ders. durch Holzkohle (Stenhouse) LXXIV, 247.
- Kohlensäuregehalt* der Zimmerluft (Roscoe) LXXIII, 398.
- Kohlenwasserstoff*,  $C_{22}H_{10}$ , Verb. dess. mit Pikrinsäure (Fritzsche) LXXIII, 286; aus Holztheer, Verb. dess. mit Pikrinsäure (v. Dems.) LXXV, 231; neuer, aus Holztheer (v. Fehling) LXXIV, 507.
- Kohlenwasserstoffe*, Verb. ders. mit Pikrinsäure (Fritzsche) LXXIII, 282; Synthese ders. (Berthelot) LXXIV, 499.
- Korksäure* (Wirz) LXXIII, 265.
- Korund*, Darstellung dess. (Wöhler u. Deville) LXXIV, 157.
- Kündig, Acetamid aus essigs. Ammoniak, LXXIV, 128.
- Kupfer*, Trennung dess. von Zink durch Schwefelwasserstoff (Grundmann) LXXIII, 241; :: oxonisirten Sauerstoff (Schönbein) LXXV, 75; :: Chlorwasserstoff (Wöhler) LXXIV, 254.
- Kupfercyanverbindungen* s. Bolley.
- Kupferglimmer* von Altenau (Ramdohr) LXXIII, 192.
- Kupferlösung* nach Fehling, Reduction ders. durch verschiedene Substanzen (Schiff) LXXIII, 314; (v. Fehling) LXXIV, 371; (Werther) LXXIV, 373.
- Kupferoxyd* :: Harnbestandtheilen s. Brücke u. v. Babo.
- Kupferoxyd*, natürl. phosphors., Arsenikgehalt dess. (Bergemann) LXXV, 383.
- Kupferoxydammoniak* zur Pflanzenzellmembran, Stärke, Inulin, Zellkern u. zum Primordialschlauch (Cramer) LXXIII, 1; einige neue Thatsachen über dass. (Schlossberger) LXXIII, 371.
- Kupferoxydhydrat*, Gewinnung eines sich nicht leicht zersetzenden. (Böttger) LXXIII, 494.
- Kupferoxydul*, Bildung dess. bei Levol's Kupferprobe (König) s. Erdmann, chem. Mittheilungen.
- Krähenaugen* s. Alkaloide der *Nux vomica*.
- Kremer, A., Ammoniak :: den Verb. des Rhodans mit den Alkoholradicalen, LXXIII, 365.
- Kreosot* aus Buchentheer, Verb. dess. mit Kalium, Natrium u. andere Basen (Hlasiwetz) LXXV, 1; Gewinnung dess. aus Theer (Vohl) LXXV, 296.
- Krümelzucker* s. Zucker.
- Krystalle*, heteromere, s. Heteromerie.
- Krystallform* einiger Cer- u. Lanthansalze (Carius) LXXV, 352.
- Krystallisation* übersättigter Lösungen (Schiff) LXXIV, 73.

## L.

- Lactotartrinsäure* (Berthelot) LXXIII, 159.
- Lanthan*, Aequiv. u. einige Salze dess. (Holzmann) LXXV, 343; Krystallform ders. (Carius) LXXV, 352.

- Lanthanit* (Genth) LXXIII, 208.
- Laumontit* (How) LXXV, 462.
- Laurinsäure* u. Laurostearin (Bolley) LXXIV, 448.
- Leber*, Glykogensubstanz ders., Darstellung u. Erkennung (Bernard) LXXIII, 251; Gehalt dieser u. anderer thierischer Organe an Glykose (Poiseuille u. Lefort) LXXIII, 467.
- Leder*, Leimgewinnung aus dems. (Stenhouse) LXXIII, 185.
- Lefort, J., u. Poiseuille, Existenz der Glykose im thierischen Organismus, LXXIII, 467.
- Legumin* :: Chamäleon s. Monier; Phosphorgehalt dess. (Völcker) LXXV, 320.
- Lehmboden* :: Wasser etc. s. Dietrich.
- Leimgewinnung* aus Leder (Stenhouse) LXXIII, 185.
- Leinen*, Zerstörung dess. in gemischten Wollenzeugen (Böttger) LXXIII, 498.
- Lenssen, E., u. Souchay, oxals. Salze der schweren Metalloxyde LXXIII, 42 u. LXXIV, 167.
- Lepargylsäure* (Wirz) LXXIII, 264.
- Le Voir, C., Fluorescenz, LXXIII, 120.
- Leucin* :: Fehling'schen Flüssigkeit (Schiff) LXXIII, 314; ration. Zusammensetzung dess. (Gibbs) LXXIV, 94; als Zersetzungsprod. des Indigblaus (Schunck) LXXIV, 178; Oxydation durch Chamäleon (Neubauer) LXXIV, 369.
- Licht*, Erzeugung von Bildern durch dass., s. Jonas, Magnus, Niépce; neue Wirkung dess. (Niépce) LXXIV, 233.
- Lichterscheinung* gewisser Substanzen beim Erhitzen (Rose) LXXIII, 390.
- Lieben, A., Aldehyd :: Chlorwasserstoff, LXXIII, 465.
- Liebig, J. v., einige Eigenschaften der Ackerkrume, LXXIII, 351.
- Limpricht u. Uslar, Verb. der Sulfbenzoesäure, LXXIV, 362.
- Linkspolarisation* s. Michaëlis, LXXV, 464.
- Linnäit* (Genth) LXXIII, 205.
- Linnemann, E., elektrolytische Abscheidung des Kaliums, LXXIII, 415 u. LXXIV, 185; Phosphorescenz des Kaliums und Natriums, LXXV, 128.
- Lipinsäure* (Wirz) LXXIII, 267.
- Lithion*, Trennung von Magnesia (Mallet) LXXIII, 188.
- Loutsoudie, Reinigung des Olivenöls mit Schwefelkohlenstoff, LXXV, 121.
- Loir, A., Verb. des Sulfähthyls, Aethyl- u. Methyläthers mit Quecksilberjodid, LXXV, 249; Arsenikgehalt verschiedener Messing-sorten, LXXV, 121.
- Löwenthal, J., empfindliches Reagens auf Traubenzucker, LXXIII, 71; Ozon-Wasserstoff, LXXIII, 116.
- Löwe, J., bas.-salpeters. Wismuthoxyd :: salpeters. Ammoniak, LXXIV, 341; quant. Bestimmung des Wismuthoxyds, 344; Trennung

- des Wismuthoxyds vom Bleioxyde, 345; Trennung des Wismuths von Kupfer-, Blei- u. Cadmiumoxyd, 346; Löslichkeit des schwefels. Bleioxyds in unterschweflign. Natron, 348; qual. Trennung des Quecksilber-, Blei-, Wismuth- u. Cadmiumoxyds, 349; Prüfung auf Jod durch Stärke u. salpetrige Salpetersäure bei Anwesenheit organ. Substanzen, 353.
- Löslichkeit* des schwefels. Baryts in salpeters. Ammon u. Chlorammonium (Mittenzwey) s. Erdmann, chem. Mittheilungen, LXXV, 214; des schwefels. Bleioxyds in unterschweflign. Natron (Löwe) LXXIV, 348; verschiedener Gesteine etc. s. Dietrich; der Silicate alkalischer Erden (Bolley) LXXIV, 248; des schwefelsauren Strontians (Fresenius) LXXIV, 251.
- Löslichkeitsverh.* der schwefels. Doppelsalze von Kobalt, Nickel, Kali u. Ammon (v. Hauer) LXXIV, 433.
- Löthrohrversuche*, Brennmaterial zu dens. (Pisani) LXXV, 118.
- Luca, S. de, Mandarinöl, LXXV, 187.
- Luft* der Wohnhäuser, chem. Versuche über dies. (Roscoe) LXXIII, 395; atmosphärische, Zersetzung ders. durch Inductionselektricität (Böttger) LXXIII, 494; :: arsenigs. Alkalien (Croft) LXXIV, 733

## M.

- Magnesia*, saure schwefels. (Schiff) LXXIV, 75; Trennung vom Lithion (Mallet) LXXIII, 188.
- Magnesia-Cer-Doppelsalz* (Holzmann) LXXV, 330.
- Magnesia-Lanthan-Doppelsalz* (v. Doms.) LXXV, 350.
- Magnesium-Siliciumlegirung* (Wöhler) LXXV, 358.
- Magneteisen* s. Eisenoxyde (Rammelsberg) LXXIV, 449.
- Magnus u. Hagen, Anwendung des salpetersauren Uranoxydes in der Photographie, LXXIV, 67.
- Mallet, J. W., Trennung der Magnesia vom Lithion, LXXIII, 188; Vorkommen des Schrötterits, LXXV, 459.
- Malonsäure*, Oxydationsprod. der Aepfelsäure (Dessaignes) LXXV, 180.
- Mandarinöl* (Luca) LXXV, 187.
- Mangan*, Bestimmung dess. (Terreil) LXXIII, 481.
- Mangan-Siliciumverbindung* (Wöhler) LXXIV, 79.
- Manganoxyd-Kali*, oxals. (Souhay u. Lenssen) LXXIV, 170.
- Manganoxyde* :: Jod- u. Bromkalium (Hempel) LXXV, 383.
- Manganoxydul*, oxals., Wassergehalt dess. (Croft) LXXIII, 59.
- Manganoxydul-Kali*, schwefels., mit 4 Aeq. Wasser (v. Hauer) LXXIV, 431.
- Mangansuperoxyd*, Verb. dess. mit Essigsäure (Schönbein) LXXIV, 319.
- Mannit*, im Zuckertang (Witting) LXXIII, 138; Verb. dess. mit Kalk, Baryt u. Strontian (Ubal dini) LXXIV, 221.
- Marchand, Jodgehalt atmosphärischer Wasser, LXXIV, 77.

- Marignac, C., Aequivalente des Baryums, Strontiums, Bleis, LXXIV, 209; Isomorphismus d. Fluosilicate u. Fluostannate u. Atomgewicht des Siliciums, LXXIV, 161.
- Marsh, Pimelinsäure u. ihre Verbindungen, LXXIII, 149.
- Maschke, O., krystallisirte Caseinverbindung, LXXIV, 436.
- Maumené, alkoholische Gährung, LXXIV, 232.
- Mayer, L., Albumin der Hühnereier, LXXIV, 406; gelber Farbstoff der Früchte von *Gardenia grandiflora* s. Rochleder, LXXIV, 1.
- Meerwasser, Silber in dems. (Bleekrode) LXXV, 256.
- Mehlsorten, Analyse ders. mit Chamäleon (Monier) LXXIII, 479.
- Meissner u. v. Babo, die das Kupferoxyd reducirenden Bestandtheile des Harns. LXXIV, 120.
- Melamin, Zersetzungsprod. dess. (Gentele) LXXIV, 197.
- Mellon, Entstehung dess. (v. Dems.) LXXIV, 198; Zersetzungsprod. (v. Dems.) LXXV, 196.
- Mène, Ch., neue Bestimmung des Silbers, LXXIII, 115; Trocknen u. Wägen der Niederschläge bei analyt. Versuchen, LXXIV, 445.
- Mennigbildung auf nassem Wege (Schönbein) LXXIV, 323.
- Merck, Veratrinsäure u. Veratrol, LXXIV, 503.
- Mercurammoniumverbindungen (Schmieder) LXXV, 129.
- Mesolith (How) LXXV, 460.
- Messing, Arsenikgehalt versch. Sorten dess. (Loir) LXXV, 121.
- Metalle u. ihre Oxyde, Wirkung eines Gemenges aus einem oxydiren- den u. einem reducirenden Körper auf dies. (Debray) LXXIV, 218; :: ozonisirtem Sauerstoff (Schönbein) LXXV, 73.
- Meteorstein, ein bei Mainz gefundener (Seelheim) LXXIII, 235.
- Methyläther, Verb. dess. mit Quecksilberjodid (Loir) LXXV, 249.
- Methylalkohol aus Essigsäure (Friedel) LXXIV, 489.
- Methyldithionsäure u. ihre Salze (Hobson) LXXIII, 441.
- Methylönanthol (Dachauer) LXXV, 248.
- Methyloxyd, salicyls., :: Phosphorchlorid (Couper) LXXIV, 485.
- Michaëlis, Fr., Beschaffenheit der im Sommer 1857 gewachsenen Runkelrüben, LXXIV, 385; Rechts- u. Linkspolarisation mit den Instrumenten von Mitscherlich u. Soleil, LXXV, 404.
- Miette, Darstellung des valerians. Atropins, LXXIII, 503.
- Milch, Prüfung ders. (Brunner) LXXIII, 320; volum. Analyse ders. mit Chamäleon (Monier) LXXIII, 478.
- Milchsäure, Constitution u. Aequiv. ders. (Würtz) LXXIV, 479; eine neue (v. Dems.) LXXIV, 483; ration. Zusammensetzung ders. (Gibbs) LXXIV, 95; durch Oxydation des Propylglykols (Würtz) LXXIII, 174; einige Salze ders. (Brüning) LXXIII, 151; Umwandlung der gewöhnl. in die aus Fleisch gewonnene (Strecker) LXXIV, 126; Nichtbildung ders. bei der alkohol. Gährung (Pasteur) LXXIV, 512.
- Milchsäuregährung, das dabei entstehende Gummi (Brüning) LXXIII, 183; Entstehung der Milchsäure-Hefe bei ders. (Pasteur) LXXIII, 447.



- Milchzucker* :: Fehling'schen Kupferlösung (Schiff) LXXIII, 314.  
*Mineralien*, heteromere, s. Hermann; systematische Eintheilung ders.  
 nach den Principien der Heteromerie (Hermann) LXXV, 385.  
*Mineralquelle*, neue, zu Homburg (Fresenius) LXXIII, 83.  
*Mineralwasser* von Tunbridge (Thomson) LXXIII, 375.  
 Mitscherlich, Mykose, Zucker des Mutterkorns, LXXIII, 65;  
 Polarisationsinstrument dess. s. Michaëlis.  
 Mittenzwey, Löslichkeit des Schwefels. Baryt s. Erdmann, chem.  
 Mittheilungen.  
 Mohr, C., Einfluss der Verdünnung bei gewissen Titrirbestimmun-  
 gen, LXXIII, 186.  
*Molusken*, Blut einiger (Witting) LXXIII, 121.  
*Molybdän*, Stickstoffverb. dess. (Wöhler) LXXIV, 80.  
*Molybdänacichlorid* (Geuther) LXXIV, 381.  
 Monier, E., volum. Analyse der Milch u. des Mehles mit Chamälea.  
 LXXIII, 478.  
*Morphium*, einige Reactionen dess. (Kieffer) LXXIII, 55.  
 Mucklé, A. u. Wöhler, Platingehalt der Platinrückstände, LXXIII,  
 318.  
*Mühlsteinlava* von Nieder-Mendig (Hesse) s. Erdmann, chem. Mit-  
 theilungen.  
 Müller, H., u. Warren de la Rue, einige Bestandtheile der Rha-  
 barberwurzel, LXXIII, 443.  
 Müller, W., Bestandtheile des Gehirns, LXXIV, 103.  
*Murexidreaction* (Schiff) LXXIII, 315.  
*Mykose*, Zucker des Mutterkorns (Mitscherlich) LXXIII, 65.

## N.

- Nachbaur, C., Pyroguajacin; Sulfophloretinsäure, LXXV, 45; s. a.  
 Hlasiwetz.  
*Nadelerz* von Bersowsk (Hermann) LXXV, 432.  
 Napier, J., Flüchtigkeit des Goldes unter verschiedenen Umständen.  
 LXXIII, 376.  
*Naphtalidam* :: salpetriger Säure (Naphtulmin) (Schützenberger  
 u. Willm) LXXIV, 75.  
*Naphtalidin*, Abkömmlinge dess. (Zinin) LXXIV, 376.  
*Naphtalin*, Verb. dess. mit Pikrinsäure (Fritzsche) LXXIII, 265;  
 neues Alkaloid aus dems. (Phtalamin) (Schützenberger und  
 Willm) LXXV, 117.  
 Nason, B., Jodäthyl :: Silbersalzen einiger unorgan. Säuren, LXXIII,  
 184.  
*Natrium*, Phosphorescenz dess. (Linnemann) LXXV, 128.  
*Natriumselenantimonat* (Hofacker) LXXV, 358.  
*Natroborocalcit* (Haw) LXXIII, 383.  
*Natron*, phosphors., stauroskop. Beobachtungen mit dems. (v. Kobell)  
 LXXIII, 388; salpeters., Verb. dess. mit salpeters. Silber (Rose)

- LXXIII, 114; schwefels., Krystallisation übersättigter Lösungen dess. (Schiff) LXXIV, 73; unterschweflgs. :: schwefels. Bleioxyd (Löwe) LXXIV, 348.
- Nefstedegil* (Hermann) LXXIII, 220.
- Nest-Gil* (Fritzsche) LXXIII, 321.
- Nelkenöl*, neue Derivate dess. (Cahours) LXXIII, 259.
- Nelkensäure* u. Camphen des Nelkenöls (Brüning) LXXIII, 156.
- Neubauer, C., Oxydation des Leucins u. einiger Säuren der Reihe  $C_nH_nO_4$  durch Chamäleon, LXXIV, 369.
- Nickel*, Bestimmung dess. (Terreil) LXXIII, 481; Darstellung dess. (Cloëz) LXXIV, 439.
- Nickel-Ammon-* u. *Nickel-Kali-Doppelsalze*, schwefels., Löslichkeit ders. (v. Hauer) LXXIV, 433.
- Nickelarsenikglanz* (Bergemann) LXXV, 239.
- Nickel-Cer-Doppelsalz* (Holzmann) LXXV, 335.
- Nicklès, J., Reinigung der fluorhaltigen Schwefelsäure, LXXV, 190.
- Nickelxydul*, natürliches (Bergemann) LXXV, 239.
- Nickeloxydulammoniak*, ein Unterscheidungsmittel von Seide u. Baumwolle (Schlossberger) LXXIII, 369.
- Nickelsalze*, einige Reactionen ders. (Pisani) LXXIII, 64.
- Nicotin*, Bestimmung dess. im Tabak (Schiel) LXXIV, 127.
- Niépcé de St.-Victor, neue Wirkung des Lichts, LXXIV, 233.
- Niob* (Rose) LXXIV, 458.
- Niobchlorid* (v. Doms.) LXXIV, 461.
- Niobiumsäuren*, Trennung ders. v. der Tantalssäure (Oesten) LXXIII, 377; (Hermann) LXXIII, 503 u. LXXV, 62.
- Niobfluorid* (Rose) LXXV, 71.
- Niob-Schwefelverbindung* (v. Doms.) LXXV, 69.
- Nitroanissäure*, Salze ders. u. Verh. ders. zu Schwefelsäure (Engelhardt) LXXIV, 422.
- Nitroessigsäurereihe*, Verb. ders. (Schischkoff u. Rosing) LXXIII, 162.
- Nitroform* (Schischkoff) LXXIV, 230.
- Nitrofrangulinsäure* (Casselmann) LXXIII, 154.
- Nitrophenol* (Hofmann) LXXIII, 76.
- Nitrophensäure* (Fritzsche) LXXIII, 296.
- Nitroprussidverbindungen*, Zusammens. ders. (Gentele) LXXIV, 199.
- Nitrosäure* = Anilotinsäure (Strecker) LXXIV, 181; s. auch Werther.
- Nitrosulfurete*, neue Classe von Salzen (Roussin) LXXIII, 252.
- Nucin* (Vogel u. Reischauer) LXXIII, 319.
- Nux vomica* s. Alkaloide.

## O.

- Öel*, durch Destillation der Boghead-Kohle (Williams) LXXIV, 253; von *Citrus bigaradia* (de Luca) LXXV, 187; von *Croton Tiglium*

- s. Schlippe, LXXIII, 275; des japan. Pfeffers s. Stenhouse, Xanthoxylin; aus *Ranunculus sceleratus* (Erdmann) LXXV, 211; aus der neutralen Kali-Kreosotverbindung abgeschiedenes, identisch mit guajacyliger Säure :: Basen, Chlor u. Brom (Hlasiwetz) LXXV, 15; äther., der Samen des Wasserschieferlings (Trapp) LXXIV, 428.
- Oele*, Gewinnung ders. aus Theer (Vohl) LXXV, 292; ätherische. :: Chlor (Böttger) LXXIII, 498.
- Oelbildendes Gas* s. Kohlenwasserstoffe.
- Oesten, F., Trennung der Tantalssäure von den Säuren in den Columbiten, LXXIII, 377.
- Oleum lauri unguinosum*, Darstellung von Laurostearin u. Laurinsäure aus dems. (Bolley) LXXIV, 448.
- Ölvenöl*, Reinigung dess. durch Schwefelkohlenstoff (Loutsoudie) LXXV, 121.
- Ophiolithe*, zur Kenntniss ders. (Hunt) LXXIV, 151 u. LXXV, 457.
- Ouchakoff, A., Pelicanit, neues Mineral, LXXIV, 254; neues Vorkommen von Honigstein, LXXIV, 436.
- Oxalan*, aus Cyanammonium u. Alloxan (Rosing u. Schischkoff) LXXV, 53.
- Oxalsäure*, Bestimmung ders. mittelst Chamäleon (Péan de St. Gilles) LXXIII, 475; Entwässerung der krystallisirten (Erdmann) LXXV, 213; Verb. mit Quecksilber u. mit Silber, Verpuffung ders. durch Schlag (Gentele) LXXIV, 196; Verb. ders. mit den schweren Metalloxyden (Souhay u. Lessen) LXXIII, 42 u. LXXIV, 167.
- Oxanaphtalid* (Zinin) LXXIV, 379.
- Oxindicanin* u. Oxindicasin (Schunck) LXXIV, 101 u. 102.
- Oxychinin* u. Oxycinchonin (Schützenberger) LXXV, 124.
- Oxydierende* u. reducierende Mittel, Wirkung ders. s. Debray.
- Oxyguanin* (Kerner) LXXIII, 45.
- Oxystrychnin* (Schützenberger) LXXV, 123.
- Oxysulfuret* von Wismuth, natürl. (Hermann) LXXV, 452.
- Ozokerit* (Fritzsche) LXXIII, 321.
- Ozon-Wasserstoff* (Löwenthal) LXXIII, 116.
- Ozonisation* des gewöhnl. Sauerstoffs s. Schönbein.

## P.

- Paraffin* (Reichenbach) LXXIII, 111; gechlortes (Bolley) LXXIV, 250; Verarbeitung des Theers auf dass. (Vohl) LXXV, 295.
- Paranuss*, krystall. Caseinverb. aus den Kernen ders. (Maschke) LXXIV, 436.
- Pasteur, L., alkoholische Gährung, LXXIII, 451; Bildung von Glycerin bei der alkohol. Gährung, LXXIII, 506; Bernsteinsäure als Product der alkoholischen Gährung, LXXIII, 456; Bildung der Bernsteinsäure u. Nichtbildung von Milchsäure bei der alkohol.

- Gährung, LXXIII, 506; Gährung der Traubensäure, LXXIII, 459; Gährung der Weinsäure, LXXIII, 457; Milchsäuregährung, LXXIII, 447.
- Péan de St. Gilles, oxydirende Eigenschaften des übermangans. Kalis, LXXIII, 470; Titirung dess. LXXIII, 474; übermangans. Kali :: Sulfüren, Cyanüren u. zu Ammoniak, LXXV, 178.
- Pékanit*, neues Mineral (Ouchakoff) LXXIV, 254.
- Pelopsäure*, Bemerkungen über dies. (Hermann) LXXV, 66.
- Pelouze, E., Glykogensubstanz, LXXIII, 249.
- Perrot, A., schwerflüchtigste Bestandtheile des Runkelrübenfusels, LXXIII, 174.
- Perowskit* vom Kaiserstuhl (Seneca) LXXIII, 506.
- Petersen, T., Zersetzungsprod. des fetts. Kalkes, LXXIII, 72.
- Pflanzen*, Aufnahme der Phosphate durch dies. (Thénard) LXXIII, 360.
- Pflanzenbasen* s. Alkaloide; :: Chamäleon s. Monier.
- Pflanzenchemie*, Beiträge zu ders. (Witting) LXXIII, 132; s. a. Mi chaëlis, Runkelrüben.
- Pflanzenzellmembran* :: Kupferoxydammoniak (Cramer) LXXIII, 2.
- Phensäure* :: Salpetersäure (Fritzsche) LXXIII, 293 u. LXXV, 257.
- Phenylchlorid*, schwefels. (Hutchings) LXXIII, 60.
- Phipson, T. L., Fäulniss bei  $-35^{\circ}$  C., LXXIII, 460.
- Phosphate*, Aufnahme ders. durch die Pflanzen (Thénard) LXXIII, 360.
- Phosphatische Säure* :: Chamäleon (Péan de St. Gilles) LXXIII, 472.
- Phosphorbasen* (Hofmann) LXXIII, 62.
- Phosphorchlorid* :: Amiden u. Verb. der Nitrile mit Chloriden (Henke) LXXV, 202; :: Chlorbenzoyl (Schischkoff u. Rosing) LXXIV, 81; :: salicylsaurem Methyloxyd (Couper) LXXIV, 485.
- Phosphorescenz* des Kaliums u. Natriums (Linnemann) LXXV, 128.
- Phosphorgehalt* des Legumins (Völcker) LXXV, 320.
- Phosphorit*, Zersetzung durch Wasser etc. s. Dietrich.
- Phosphorochalcit* (Hermann) LXXIII, 215
- Phosphorsäure*, Absorption ders. durch die Ackererde (v. Liebig) LXXIII, 351; Verb. mit Superoxyden s. Schönbein.
- Phosphorsulfochlorid* (Carius) LXXIV, 470.
- Phosphorsuperchlorid* :: einigen Salzen (Schiff) LXXIV, 71.
- Photogen* s. Theer.
- Photographie* s. Jonas, Magnus, Niépce; Anwendung des salpeters. Uranoxydes in ders. (Hagen) s. Magnus, LXXIV, 67.
- Phthalmine*, neues Alkaloid aus Naphtalin (Schützenberger und Wilm) LXXV, 117.
- Pikrinsäure*, Verb. ders. mit Kohlenwasserstoffen (Fritzsche) LXXIII, 282; Verb. ders. mit einem Kohlenwasserstoff aus Holztheer (v. Doms.) LXXV, 281; (v. Fehling) LXXIV, 507.

- Pimelinsäure* u. ihre Verb. (Marsh) LXXIII, 149; (Wirz) LXXIII, 265.
- Pimentel*, d'Oliveira, u. Bouis, Talg der *Brindonia indica*. LXXIII, 176.
- Pinitansäure*, Gerbsäure der *Fronde Thujae* (Kawalier) s. Rochleder, LXXIV, 19.
- Pinitartrinsäure* (Berthelot) LXXIII, 159.
- Piperin*, Spaltung dess. (Strecker) LXXIV, 191.
- Pisani*, F., Alkohol-Terpentinöl, Brennmateriel zu Löthrohrversuchen. LXXV, 118; einige Reactionen der Chrom-, Nickel- u. Kobaltsalze. LXXIII, 64.
- Platin*, Einfluss dess. auf gebundenen Sauerstoff (Schönbein) LXXV, 101.
- Platincyanäthyl* (v. Thann) LXXV, 190.
- Platinerz* von Borneo (Bleckerode) LXXIV, 361.
- Platingehalt* der Platinrückstände (Mucklé u. Wöhler) LXXIII, 318.
- Platinoxidul-Natron*, oxals. (Souchay u. Lenssen) LXXIV, 170.
- Plumbo-Resinit* (Genth) LXXIII, 206.
- Poiseuille* u. Lefort, Existenz der Glykose im thierischen Organismus, LXXIII, 467.
- Polarisation* s. Michaëlis; Aenderung ders. bei Zuckerlösungen (Béchamp) LXXIV, 495.
- Polysulfurete*, Bestimmung des Schwefels in dens. mittelst Chamäleon (Cloëz u. Guignet) LXXV, 177.
- Porphyry*, Zersetzung durch Wasser etc. s. Dietrich.
- Präcipitat*, weisser, über Zusammensetzung dess. (Schmieder) LXXV, 129.
- Primordialschlauch* :: Kupferoxydammoniak (Cramer) LXXIII, 17.
- Propionsäure* aus diabet. Harn (Klinger) LXXIV, 448.
- Propylglykol* (Würtz) LXXIII, 170.
- Pyrogallussäure* u. Pyrogallein (Rosing) LXXV, 183.
- Pyroguajacin* (Nachbaur) s. Hlasiwetz, LXXV, 41.
- Pyroguanit* s. Taylor, LXXIV, 150.
- Pyrophyllit*, dichter (Brush) LXXV, 455.

## Q.

- Quarzkryrstalle*, interessante Streifungen an dens. (v. Kobell) LXXIII, 389.
- Quecksilber*, Gefrieren dess. in einem glühenden Tiegel (v. Babo) LXXIII, 118; volumin. Best. dess. (Hempel) LXXV, 382; Vork. dess. im Boden der Stadt Montpellier (Rouville) s. M. de Serres, LXXV, 251; u. dessen Verb., Aufnahme in den Körper (Voit) LXXIII, 344.
- Quecksilberbasen*, Beitrag zur Kenntniss ders. (Schmieder) LXXV, 129.

- Quecksilberchlorür*, Dampfdichte dess. (Deville u. Troost) LXXIV, 203.  
*Quecksilbercyan-Doppelverb.* (Geuther) LXXIV, 382.  
*Quecksilberdoppelsalz* mit Oxalsäure u. Salpetersäure (Gilm) LXXV, 51.  
*Quecksilberjodid*, Verb. dess. mit Sulfäthyl, Aethyl- u. Methyläther (Loir) LXXV, 249.  
*Quecksilbermethyl* (Buckton) LXXIV, 383.  
*Quecksilberoxyd*, Verb. mit Chromsäure (Geuther) LXXIV, 508.  
*Quercitartrinsäure* (Berthelot) LXXIII, 159.

## R.

- Raffination* des Zuckers (Daubeny) LXXV, 255; (Bobierre) LXXV, 318.  
 Ramdohr, G., Kupferglimmer von Altenau, LXXIII, 192.  
 Ramme'sberg, krystallograph. u. chem. Beziehungen zwischen Augit u. Hornblende u. verwandten Mineralien, LXXIII, 418; Zusammensetzung der rhomboëdrisch u. regulär krystallisirten natürlichen Eisenoxyde, LXXIV, 449.  
 Ranieri, A., Bildung des Salmiaks an Vulkanen, LXXIII, 316.  
*Ranunculus sceleratus*, scharfer Stoff dess. (Erdmann) LXXV, 209.  
*Reactionen* der Borsäure u. bors. Salze (Tissier) LXXIV, 246; der Chinارينden-Alkaloide (Herapath) LXXIV, 415; chem. Einfluss der Citronensäure bei dens. (Spiller) LXXIII, 39; des Morphiams (Kieffer) LXXIII, 55.  
*Reagens* auf Traubenzucker (Löwenthal) LXXIII, 71.  
*Rechtspolarisation* s. Mitscherlich, LXXV, 464.  
*Reducirende* u. oxydirende Körper, Wirkung ders. s. Debray; sowie auch Jacquemin.  
*Reductionsäquivalent* der verschiedenen Zuckerarten (Schiff) LXXIII, 314; (v. Fehling) LXXIV, 371; (Werther) LXXIV, 373.  
*Reductionsmittel* s. Eisenoxydulsalz u. Alkali.  
 Reichenbach, Frbr. v., Paraffin, LXXIII, 111.  
 Reindel, O. F., Inconsequenz in unserer chem. Bezeichnungsweise, LXXIII, 109.  
 Reischauer, C., u. Vogel, Nucin, LXXIII, 319.  
*Rezbangit* (Hermann) LXXV, 450.  
*Rhabarberwurzel*, einige Bestandtheile ders. (Warren de la Rue u. Müller) LXXIII, 443.  
*Rhamnoxanthin* s. Frangulin.  
*Rhodan*, Verb. dess. mit den Alkoholradicalen :: Ammoniak (Kremer) LXXIII, 365.  
 Riche, A., elektrischer Strom :: Chlor, Brom, Jod bei Gegenwart von Wasser, LXXIV, 254.  
*Ricinusöl*, Destillationsproducte mit Kali (Dachauer) LXXV, 248.  
 Rochleder, Fr., gelber Farbstoff von *Gardenia grandiflora*, von *Thuja occidentalis*, Gerbsäure von *Thuja occidentalis*, Weinsäure ::

- Chloracetyl, Bereitung von bas.-essigs. Blei, Galläpfel-Gerbstoff, LXXIV, 1; Galläpfel-Gerbstoff, LXXIII, 57 u. LXXIV, 399.
- Roheisen*, Siliciumoxyd als Rückstand von der Lösung dess. (Wöhler) LXXIII, 315.
- Rohrzucker* s. Zucker.
- Roscoe, H. E., chem. Versuche über die Luft der Wohnhäuser. LXXIII, 395.
- Rose, H., Verb. des salpeters. Natrons mit salpeters. Silber, LXXIII, 114; Borsäure :: Weinsäure, LXXIII, 166; Lichterscheinung gewisser Substanzen beim Erhitzen, LXXIII, 390; Zusammensetzung der in der Natur vorkommenden Tantal säure haltigen Mineralien, LXXIV, 63; Niob, LXXIX, 458; Niobchlorid, LXXIV, 461; Schwefelnio b, LXXV, 69; Niobfluorid, LXXV, 71.
- Rosing, A., Pyrogallussäure, LXXV, 183; u. Schischkoff, Verb. der Nitroessigsäurereihe, LXXIII, 162; Phosphorchlorid :: Chlorbenzoyl, LXXIV, 81; Cyanammonium :: Alloxan, LXXV, 52.
- Rothliegendes*, Zersetzung durch Wasser etc. s. Dietrich.
- Roussin, Doppel-Nitrosulfurete, eine neue Classe von Salzen, LXXIII, 252.
- Rubin, Darstellungsweise dess. (Wöhler u. Deville) LXXIV, 158.
- Rue, s. Warren de la Rue u. Müller.
- Rüben* s. Runkelrüben.
- Rumicin* = Chrysophansäure (v. Thann) LXXV, 247.
- Runkelrüben*, Ammoniakgehalt ders. (Hesse) LXXIII, 113; Beschaffenheit der im Sommer 1857 gewachsenen (Michaëlis) LXXIV, 385.
- Runkelrübenfuselöl*, schwerflüchtigste Bestandtheile dess. (Perrot) LXXIII, 174.
- Rutil*, Darstellung dess. (Wöhler u. Deville) LXXIV, 160.

## S.

- Salicylmonochlorophosphat* (Couper) LXXIV, 487.
- Salicylsäure*, neues Anilid ders. (Schischkoff) LXXIII, 180; Constitution u. Basicität ders. (Couper) LXXIV, 485.
- Salicylsäureäther* (v. Dems.) LXXIV, 485; (Drion) LXXIV, 488.
- Salicyltrichlorophosphat* (Couper) LXXIV, 486.
- Salm-Horstmar, Fürst zu, die zur Fruchtbildung der Sommergerste nothwendigen unorgan. Stoffe, LXXIII, 193.
- Salmiak*, Bildung dess. an Vulcanen (Ranieri) LXXIII, 316.
- Salpetersäure*, Entstehung ders. aus Luft durch Electricität (Böttger) LXXIII, 494; titirende Bestimmung ders. (Fresenius) LXXIV, 446; :: Glycerin (Debus) LXXV, 299; (Sokolof) LXXV, 302; :: Phensäure (Fritzsche) LXXIII, 293 u. LXXV, 257.
- Salpetrige Säure*, Bestimmung ders. mit Chamäleon (Péan de St. Gilles) LXXIII, 473; :: Cinchonin (Schützenberger) LXXIV, 76; :: Naphthalidam (Schützenberger u. Wiim) LXXIV, 75.
- Samarskit*, Verh. dess. beim Glühen (Rose) LXXIII, 393.

- Sandberger, Carminspath, LXXIV, 124.
- Sanson, A., Zuckerbildung im thier. Körper, LXXIII, 250.
- Sapphir, Darstellung dess. (Wöhler u. Deville) LXXIV, 158.
- Sarkin, identisch mit Hypoxanthin (Scherer) LXXV, 482.
- Sauerstoff, activer, Gegenwart dess. in der Atmosphäre (Houzeau) LXXV, 110; gebundener, Einfluss der Blutkörperchen oder der Eisenoxydulsalze auf die chem. Thätigkeit dess. (Schönbein) LXXV, 78; Einfluss des Platins auf dens. (v. Doms.) LXXV, 101; Einfluss des Eisens u. seiner Oxydulsalze auf die chem. Thätigkeit dess. (v. Doms.) LXXV, 108; ozonisirter :: Metallen u. geschwefelten Metallen (v. Doms.) LXXV, 73 u. 77; :: Bittermandelöl (v. Doms.) LXXIV, 328 u. LXXV, 73.
- Säuren, Silbersalze unorgan. :: Jodäthyl (Nason) LXXIII, 184.
- Scammonium, Scammoninsäure, Scammonolsäure (Keller) LXXIII, 147.
- Schaffgotsch, F. G., Schmelzpunktserniedrigung, LXXIII, 507.
- Schaffner, voluminom. Bestimmung. d. Zinks in Erzen u. andern zinkhaltigen Substanzen, LXXIII, 410.
- Scherer, Harnoxid, ein normaler Bestandtheil des Thierkörpers; Sarkin u. Hypoxanthin identisch, LXXV, 482.
- Scheerer, Th., eigenthüml. Fall, in welchem Baryt durch Schwefelsäure nicht gefällt wird, LXXV, 113; Bemerkungen über die chem. Constitution der Epidote u. Idokrase, LXXV, 167.
- Schiel, J., Antimonwasserstoff :: Schwefelkohlenstoff, LXXIII, 189; Prüfung des Tabaks auf Nicotingehalt, LXXIV, 127.
- Schiesspulver, Bestimmung des Schwefels mit Chamäleon (Cloëz u. Guignet) LXXV, 175; chem. Theorie dess. (Bunsen u. Schischkoff) LXXV, 224.
- Schiff, H., Reduction der Fehling'schen Kupferlösung durch verschied. Substanzen, LXXIII, 314; einige Cadmiumverbindungen, LXXIII, 363; Phosphorsuperchlorid :: einigen Salzen, LXXIV, 71; Viavinit im Thierkörper, LXXIV, 72; Krystallisation übersättigter Lösungen, LXXIV, 73; saure schwefels. Magnesia, LXXIV, 75; Methode zur Bestimmung des specif. Gewichts, LXXV, 380.
- Schischkoff, L., neues Anilid der Salicylsäure, LXXIII, 180; Nitroform, LXXIV, 230; u. Bunsen, chem. Theorie des Schiesspulvers, LXXV, 224; u. Rosing, Verb. der Nitroessigsäurereihe, LXXIII, 162; Phosphorchlorid :: Chlorbenzoyl, LXXIV, 81; Alloxan :: Cyanammonium, LXXV, 52.
- Schlippe, Th., Crotonöl, LXXIII, 275.
- Schlossberger, J., *Conchae praeparatae*, LXXIII, 117; Nickeloxydulammoniak, ein Unterscheidungsmittel von Seide u. Baumwolle, LXXIII, 369; einige neue Thatsachen über das Schweizer'sche Reagens, LXXIII, 371.
- Schmelzpunktserniedrigung (Schaffgotsch) LXXIII, 507.
- Schmieder, O., Beitrag zur Kenntniss der Quecksilberbasen, LXXV, 129.
- Schmieröl s. Theer.



- Schönbein, C. F., Verbindbarkeit metall. Superoxyde mit Säuren. LXXIV, 313; Mennigebildung auf nassem Wege, LXXIV, 323; riechender Flussspath aus Bayern, LXXIV, 325; Bittermandelöl :: Sauerstoff, LXXIV, 328; Bittermandelöl :: Sauerstoff; Blutkörperchen u. Eisenoxydsalze :: gebund. Sauerstoff; Indigolösung :: sauren Sulfiten; Bildung von Bleisuperoxyd; Wasserstoffüberoxyd u. Uebermangansäure :: Ammoniak; Platin :: gebund. Sauerstoff; Eisen u. Salze :: Sauerstoff, LXXV, 73.
- Schrötter, A., Erzeugung u. Verarbeitung des Aluminiums in Frankreich, LXXIII, 499.
- Schröllerit, Vorkommen dess. (Mallet) LXXV, 459.
- Schützenberger, P., Cinchonin, LXXIV, 76; neue Derivate des Chinins u. Cinchonins, LXXIV, 227; Cochenille, LXXIV, 444; Igsaurin u. Alkaloide der *Nux vomica*, LXXIV, 510; Oxydationsprod. des Strychnins, LXXV, 122; Oxydationsprod. des Chinins u. Igsaurins, LXXV, 124; Benzoylderivate des Chinins, Cinchonins u. Strychnins. LXXV, 125; Schwefelsäurederivate der Pflanzenbase. LXXV, 254; u. Wilm, salpetrige Säure :: Naphtalidam, LXXIV, 75; Phtalamin, LXXV, 117.
- Schulz, H., eine dem Cassius'schen Purpur analoge Silberverbindung, LXXIII, 317.
- Schunck, E., Bildung des Indigblaus, LXXIII, 268, LXXIV, 99. u. 174; Vorkommen des Indigblaus im Urin, LXXV, 376.
- Schwefel, verschiedene Zustände des aus seinen Verb. ausgeschiedenen (Cloëz) LXXIV, 205; Bestimmung dess. mittelst Chamäleon (Cloëz u. Guignet) LXXV, 175; (Péan de St. Gilles) LXXV, 178; Chloride dess. (Carius) LXXIV, 463.
- Schwefelcyanäthyl :: Alkalien (Brüning) LXXIII, 180.
- Schwefelcyanwasserstoffsäure, Bestimmung ders. mit Chamäleon (Péan de St. Gilles) LXXIII, 473.
- Schwefelkalium, einfache Bereitung dess. (Bauer) LXXV, 246.
- Schwefelkohlenstoff :: Antimonwasserstoff (Schiel) LXXIII, 189; Umwandlung in Kohlenwasserstoff (Berthelot) LXXIV, 500; zur Reinigung des Olivenöls (Loutsoudie) LXXV, 121.
- Schwefelmetalle :: ozonisirtem Sauerstoff (Schönbein) LXXV, 73.
- Schwefelniob (Rose) LXXV, 69.
- Schwefelquelle, neu erbohrte zu Homburg (Fresenius) LXXIII, 63.
- Schwefelsäure, wasserfr. :: Chlorwasserstoff u. Chloräthyl (Williamson) LXXIII, 73; Reinigung der fluorhaltigen (Nicklès) LXXIII, 190; conc., zur Zerstörung von Baumwolle u. Leinen in gemischten Wollenzeugen (Böttger) LXXIII, 498; :: Nitroanissäure (Engelhardt) LXXIV, 424; neue Verb. mit Aether (Jacquemin u. Bodart) LXXIV, 442; Nichtfällbarkeit ders. durch Baryt in gewissen Fällen (Scheerer) LXXV, 113; :: Baryt-, Strontian- u. Kalk-Verbindungen (Bodart u. Jacquemin) LXXV, 314.
- Schwefelwasserstoff, Bestimmung dess. mit Chamäleon (Péan de St. Gilles) LXXIII, 472.

- Schweflige Säure*, Bestimmung ders. mit Chamäleon (Péan de St. Gilles) LXXIII, 471.
- Scyllit*, Vorkommen dess. in den Plagiostomen (Städeler u. Freichs) LXXIII, 48.
- Seelheim, F., ein bei Mainz gefundener Meteorstein, LXXIII, 235.
- Seide* u. Baumwolle, Nickeloxydulammoniak, ein Unterscheidungsmittel für dies. (Schlossberger) LXXIII, 369; :: Schweizer'schen Reagens (v. Dems.) LXXIII, 374.
- Selen*, Verb. mit Antimon u. Natrium (Hofacker) LXXV, 358.
- Seneca, F., badische Mineralien, LXXIII, 506.
- Serres, Marcel de, Vorkommen von Quecksilber im Boden der Stadt Montpellier, LXXV, 251.
- Shepard, C. U., Chalcodit, LXXIV, 155.
- Siegenit* (Genth) LXXIII, 205.
- Sieveking, P., Cuminol u. Cymen, LXXIV, 505.
- Silber*, neue Bestimmung dess. (Mène) LXXIII, 115; im Meerwasser (Bleekrode) LXXV, 256; :: ozonisirtem Sauerstoff (Schönbein) LXXV, 76; Verwandtschaft dess. zu Chlor, Jod u. Brom u. natürliche Verb. dess. mit diesen (Field) LXXIII, 404; salpeters., Verb. dess. mit salpeters. Natron (Rose) LXXIII, 114.
- Silbersalze*, einiger unorgan. Säuren :: Jodäthyl (Nason) LXXIII, 184.
- Silbersuperoxyd*, Verb. dess. mit Salpetersäure (Schönbein) LXXIV, 322.
- Silberverbindung*, eine dem Goldpurpur anal. (Schulz) LXXIII, 317.
- Simpson, M., Brom :: Jodacetyl, LXXIII, 383; neue Base aus Allyltribromür u. Ammoniak, LXXIV, 187.
- Silicate* alkalischer Erden, Löslichkeit ders. (Bolley) LXXIV, 248; Darstellung verschiedener krystallisirter (Wöhler u. Deville) LXXIV, 159.
- Silicium*, Aequiv. dess. (Marignac) LXXIV, 161.
- Silicium-Magnesiumlegirung* (Wöhler) LXXV, 358.
- Silicium-Manganverb.* (v. Dems.) LXXIV, 79.
- Siliciumfluor-* u. Zinnfluorverb., Isomorphismus ders. (Marignac) LXXIV, 161.
- Siliciumoxyd*, Rückstand von der Lösung des Roheisens (Wöhler) LXXIII, 315.
- Siliciumstickstoff* (Wöhler u. Deville) LXXIII, 315.
- Siliciumwasserstoffgas*, Darstellung u. Eigenschaften dess. (Wöhler) LXXV, 356.
- Sokoloff, N., Glycerinsäure u. deren Verb., LXXV, 302.
- Soleil's Polarisationsinstrument s. Michaëlis, LXXV, 464.
- Sorbitartrinsäure* (Berthelot) LXXIII, 159.
- Sorel, neue Anstrichfarbe mit Zinkoxychlorür, LXXIV, 244.
- Sorghum saccharatum*, neue Zuckerpflanze (Gössmann) LXXIII, 508; Zucker dess. (Jackson) LXXIV, 444 u. (Berthelot) LXXIV, 494.

- Souchay, A., u. Lenssen, oxals. Salze der schweren Metalloxyde, LXXIII, 42 u. LXXIV, 167.
- Spiller, J., Einfluss der Citronensäure bei gewissen chem Reactionen, LXXIII, 39.
- Städeler, G., u. Frerichs, Vorkommen von Harnstoff, Taurin u. Scyllit in den Organen der Plagiostomen, LXXIII, 48.
- Stärke, Bestimmung ders. mit Chamäleon (Monier) LXXIII, 480; zu Kupferoxydammoniak (Cramer) LXXIII, 13; thierische, s. Glykogensubstanz.
- Staurolith, Darstellung dess. (Wöhler u. Deville) LXXIV, 139.
- Stauroskopische Beobachtungen (v. Kobell) LXXIII, 383.
- Stein, W., Calomelbereitung auf nassem Wege, LXXIII, 316.
- Stenhouse, J., Xanthoxylin, LXXIII, 179; Leimgewinnung aus Leder, LXXIII, 185; Reinigung des Wasserstoffgases u. der Kohlensäure durch Holzkohle, LXXIV, 247.
- Stickstoff, Bestimmung dess. im Guano (Bobierre) LXXIII, 504; Verb. dess. mit Vanadin (Uhrlaub) LXXIII, 378; : : Eisen (Despretz) LXXIII, 256; : : Titan (Wöhler u. Deville) LXXIII, 104; u. seine Oxyde : : Bor (v. Dens.) LXXIII, 255.
- Stickstoffmolybdän u. Stickstoffwolfram (Wöhler) LXXIV, 80.
- Stickstoffsilicium (Wöhler u. Deville) LXXIII, 315.
- Stickstofftitan, neue Bildungsart dess. (Wöhler) LXXIII, 189.
- Stickstoff-Zinkverbindungen (Frankland) LXXIII, 35.
- Strecker, A., Umwandlung der gewöhnl. Milchsäure in die aus Fleisch gewonnene, LXXIV, 126; Nitrosalicylsäure = Anilinsäure, LXXIV, 181; Spaltung des Piperins, LXXIV, 191.
- Strontian, essig-salpeters. (v. Hauer) LXXIV, 432; schwefels., Löslichkeit dess. (Fresenius) LXXIV, 251.
- Strontian-Mannitverbindung (Ubal dini) LXXIV, 223.
- Strontium, Aequivalent dess. (Marniac) LXXIV, 214.
- Strontiumverbindungen : : Schwefelsäure (Bodart u. Jacquemin) LXXV, 315.
- Strychnin, Benzoylderivat dess. (Schützenberger) LXXV, 125; Nachweisbarkeit dess. (Hagen) LXXIII, 58; Oxydationsprod. dess. (Schützenberger) LXXV, 122.
- Sulfäthyl, Verb. dess. mit Quecksilberjodid (Loir) LXXV, 249.
- Sulfanissäure u. ihre Salze (Zervas) LXXIII, 75.
- Sulfate, Wirkung von Wasserdampf u. Kohlenoxyd auf dies. (Jacquemin) LXXIV, 441.
- Sulfite, saure, Entbläuung der Indiglösung durch dies. (Schönbein) LXXV, 83.
- Sulfobenzaminsäure (Limpricht u. Uslar) LXXIV, 365 u. (Engelhardt) LXXV, 363.
- Sulfobenzoësäure, Verb. ders. (Limpricht u. Uslar) LXXIV, 362.
- Sulfobenzolamid (Fittig) LXXIV, 510.
- Sulfochinin- u. Sulfocinchoninsäure (Schützenberger) LXXV, 234.
- Sulfophloretinsäure u. deren Verb. mit Erden (Nachbaur) LXXV, 45.

- Sulfotoholamid* (Fittig) LXXIV, 510.  
*Sulfoxyarsensäure*, Zustand des daraus abgeschiedenen Schwefels (Cloëz) LXXIV, 208.  
*Sumpfgas* s. Kohlenwasserstoffe.  
*Superoxyde*, metallische, Verbindbarkeit ders. mit Säuren (Schönbein) LXXIV, 315.

## T.

- Tabak*, Prüfung auf Nicotingehalt dess. (Schiel) LXXIV, 127.  
*Talg der Brindonia indica* (Bouis u. Pimentel) LXXIII, 176.  
*Tannin* s. Gerbstoff.  
*Tannopinsäure* in *Fronde Thujae* (Kawalier) s. Rochleder, LXXIV, 22.  
*Tantalsäure*, Trennung ders. von den Säuren der Columbite (Oesten) LXXIII, 377 u. (Hermann) LXXIII, 503; Trennung von den Säuren des Niobiums (v. Dems.) LXXV, 62.  
*Tantalsäurehaltige Mineralien*, Zusammensetzung der in der Natur vorkommenden (Rose) LXXIV, 63.  
*Taurin*, Vorkommen dess. in den Organen der Plagiostomen (Städeler u. Frerichs) LXXIII, 48; ration. Zusammensetzung dess. (Gibbs) LXXIV, 95.  
*Taylor, W. J.*, Guano von den Inseln des caribischen Meeres, LXXIV, 147.  
*Tellur*, Aequiv. u. Verb. dess. (v. Hauer) LXXIV, 98.  
*Terpentinöl* u. Alkohol zu Löthrohlampen (Pisani) LXXV, 118; ozonisiertes, zur Bildung des Bleisuperoxyds (Schönbein) LXXV, 89.  
*Terpentinöldämpfe*, neuer Vergiftungsfall durch Einathmung ders. (de Calvi u. Favrot) LXXV, 119.  
*Terreil, A.*, Bestimmung des Mangans, Nickels, Kobalts u. Zinks, LXXIII, 481.  
*Teträthylharnstoff* (Brüning) LXXIII, 182.  
*Teutlose*, Rechts- u. Links-Teutlose, zwei neue Zuckerarten (Michaëlis) LXXIV, 385.  
*Thann, K. v.*, Platincyanäthyl, LXXV, 190; Rumicin = Chrysophan-LXXV, 247.  
*Theer*, Verarbeitung dess. auf Oele u. Paraffin (Vohl) LXXV, 292; s. a. Buchentheer-Kreosot.  
*Thierkörper*, über Vivianitbildung in dems. (Schiff) LXXIV, 72; s. a. Glykogensubstanz, Glycose u. Hippursäure.  
*Thenard, P.*, Aufnahme der Phosphate durch die Pflanzen, LXXIII, 360.  
*Thermophyllit* (Hermann) LXXIII, 213.  
*Thierkohle*, Reinigung ders. (Bobierre) LXXV, 318.  
*Thomson, J.*, Tunbridge-Mineralwasser, LXXIII, 375.  
*Thonerde*, Trennung von Eisenoxyd (Chancel) LXXIV, 471.  
*Thonsteinporphyr*, Zersetzung dess. durch Wasser etc. s. Dietrich.

- Thuja occidentalis*, gelbe Farbstoffe der grünen Theile ders. (Kawaler) s. Rochleder, LXXIV, 8; Gerbsäure ders. (v. Dens.) LXXIV, 19.
- Thujetin* u. Thujetinsäure aus *Thuja occident.* (v. Dens.) LXXIV, 12 u. 14.
- Thujin* u. Tujigenin (v. Dens.) LXXIV, 10 u. 15.
- Tissier, Ch., Aequiv. des Aluminiums, LXXIV, 437. Reactionen der Borsäure u. deren Salze, LXXIV, 246.
- Titan* :: Stickstoff (Wöhler u. Deville) LXXIII, 104.
- Titaneisen*, vergleichende Analysen dess. s. Rammelsberg, LXXIV, 451.
- Titansäure*; Darstellung der krystallisirten (Wöhler u. Deville) LXXIV, 160; u. Zirkonerde, Verb. ders. mit Schwefelsäure (Warren) LXXV, 361.
- Titanstickstoff*, neue Bildungsart dess. (Wöhler) LXXIII, 189.
- Titirbestimmungen*, Einfluss der Verdünnung bei gewissen (Mohr) LXXIII, 186.
- Titirende Bestimmungen* s. Voluminometrie.
- Törmer, krystallisirtes Zinnoxid, LXXIII, 63.
- Tolueugenyl* (Cahours) LXXIII, 261.
- Torf* u. Braunkohle, Destillationsprod. ders. (Vohl) LXXV, 289.
- Trapp, J., äther. Ocl. der Samen des Wasserschieflings, LXXIV, 428.
- Traubensäure*, Verhalten ders. bei der Gährung (Pasteur) LXXIII, 459.
- Traubenzucker* s. Zucker; empfindl. Reagens auf dens. (Löwenthal) LXXIII, 71.
- Trehalose*, neue Zuckerart (Berthelot) LXXIV, 491.
- Tribromhydrin* und die damit isomeren Verbindungen (v. Dens.) LXXIII, 78.
- Trichalcit* (Hermann) LXXIII, 212.
- Trocknen* u. Wägen der Niederschläge (Mène) LXXIV, 445.
- Troost, L., u. Deville, Dampfdichte einiger unorgan. Substanzen, LXXIV, 201.
- Tüttschaff, J., zweifach-benzoësaures Cumol, LXXV, 370.
- Tyrosin*, ration. Zusammensetzung dess. (Gibbs) LXXIV, 95.

## U.

- Uboldini, J., Verbindung des Mannit mit Kalk, Baryt u. Strontian, LXXIV, 221.
- Uebermangansäure* :: Ammoniak (Schönbein) LXXV, 99.
- Uhrlaub, E., Verb. des Stickstoffs mit Vanadin, LXXIII, 378.
- Unionit* (Brush) LXXV, 456.
- Unterchlorige Säure* im riechenden Flussspath aus Bayern (Schönbein) LXXIV, 325.

- Unterphosphorige Säure* :: Chamäleon (Péan de St. Gilles) LXXIII, 472.
- Untersalpetersäure*, Entstehung ders. aus Luft durch Elektrizität (Böttger) LXXIII, 494.
- Unterschwefelsäure* u. unterschweflige Säure, Bestimmung ders. mit Chamäleon (Péan de St. Gilles) LXXIII, 471.
- Unterschweflige Säure*, Anwendung der Salze ders. in der Analyse (Chancel) LXXIV, 471.
- Uranoxyd*, Darstellung dess. (Kessler) LXXIII, 483; salpeters., Anwendung dess. in der Photographie (Hagen) s. Magnus, LXXIV, 67.
- Uranoxyd-Doppelsalze*, essigsäure (Weselsky) LXXV, 55.
- Urin* s. Harn.
- Uslar u. Limpricht, Verb. der Sulfobenzoëssäure, LXXIV, 362.

## V.

- Valeral*, Valeraldehyd u. Valeron (Ebersbach) LXXV, 206.
- Vanadin*, Verb. dess. mit Stickstoff (Uhrlaub) LXXIII, 378.
- Veratrinssäure* u. Veratrol (Merck) LXXIV, 503.
- Verdampfung* des destillirten Wassers auf glatten Flächen (Genth) LXXV, 237.
- Vivianit* (v. Dems.) LXXIII, 207; im Thierkörper (Schiff) LXXIV, 72.
- Völcker, norwegische Apatite, LXXV, 384; Phosphorgehalt des Legumins, LXXV, 320
- Vogel, A., u. Reischauer, Nucin, LXXIII, 319.
- Vogler u. Jegel s. Bunsen, Cerverbindungen, LXXIII, 200.
- Vohl, H., zur Geschichte des Inosits, LXXIV, 125; Destillationsprod. der Braunkohle u. des Torfs, LXXV, 289.
- Voit, C., Aufnahme des Quecksilbers u. dessen Verbindungen in den Körper, LXXIII, 344.
- Voluminometrische Analyse* der Milch mit Chamäleon (Monier) LXXIII, 478; s. a. Chamäleon.
- Voluminometrische Bestimmung* des Quecksilbers (Hempel) LXXV, 382; der Salpetersäure (Fresenius) LXXIV, 446; des Zinks (Schaffner) LXXIII, 410.
- Voir s. Le Voir.
- Ventil* von Glas (v. Babo) LXXIII, 119.
- Vrij, de, Huanokin = Cinchonin, LXXIII, 256.

## W.

- Wachs, chinesis., Oxydationsprodukte dess. (Buckton) LXXIII, 37.
- Wägen* u. Trocknen der Niederschläge (Mènc) LXXIV, 445.
- Warren, C. M., schwefelsäure Verb. der Zirkonerde u. Titansäure, LXXV, 361.

- Warren de la Rue u. Müller, einige Bestandtheile der Rhabarberwurzel, LXXIII, 441.
- Wässer, atmosphärische, Jodgehalt ders. (Marchand) LXXIV, 77.
- Wasser, des Mecres, Silber in dems. (Bleckerode) LXXV, 256; in welchem *Lemna trisulca* gewachsen, Salzgehalt desselben (v. Liebig) LXXIII, 359; Verdampfung des destillirten, auf pollirten Flächen (Genth) LXXV, 237; :: Gesteinen u. Erdarten (Dietrich) LXXIV, 129; reines oder salzhaltiges :: Rohrzucker (Béchamp) LXXIV, 495.
- Wasserdampf u. Kohlenoxyd :: Sulfaten (Jacquemin) LXXIV, 441; u. Wasserstoff, reducirende Wirkung beider zusammen (Debray) LXXIV, 218.
- Wassergehalt der Luft bewohnter Räume (Roscoe) LXXIII, 400.
- Wasserschierling, ätherisches Oel der Samen dess. (Trapp) LXXIV, 428.
- Wasserstoff im Entstehungsmoment :: Chinin u. Cinchonin (Schützenberger) LXXIV, 227.
- Wasserstoff-Siliciumverbindung s. Siliciumwasserstoffgas.
- Wasserstoffgas, Reinigung dess. durch Holzkohle (Stenhouse) LXXIV, 247.
- Wasserstoffsuperoxyd zur Bildung des Bleisuperoxyds (Schönbein) LXXV, 89; :: Ammoniak (v. Dems.) LXXV, 99.
- Wawellit (Genth) LXXIII, 207.
- Weber, R., Jod-, Brom- u. Chloraluminium, LXXIV, 165.
- Wein, Farbstoff dess. (Glénard) LXXV, 317.
- Weinsäure, rationelle Zusammensetzung ders. (Gibbs) LXXIV, 96; :: Borsäure (Rose) LXXIII, 166; Bestimmung ders. mit Chamäleon (Péan de St. Gilles) LXXIII, 476; :: Chloracetyl (Ballik) s. Rochleder, LXXIV, 26; :: Fehling'schen Kupferlösung (Schiff) LXXIII, 314; beim Reifen der Trauben (Maumené) LXXIV, 233; Verbind. ders. mit den zuckerartigen Substanzen (Berthelot) LXXIII, 157.
- Weissmann, A., Bildung der Hippursäure im menschlichen Organismus, LXXIV, 106.
- Werther, G., über Nitrosalicyl- u. Anilotinsäure, LXXIV, 182; Bestimmung des Zuckers nach Fehling, LXXIV, 373.
- Weselsky, P., essigs. Uranoxyd-Doppelsalze, LXXV, 55.
- Wiederbelebung s. Thierkohle.
- Williams, Gr., Notiz zu v. Babo's Aufsatz über Zersetzungsprod. des Cinchonins, LXXIV, 380; Destillationsproducte der Boghead-Kohle, LXXIV, 253.
- Williamson, R., wasserfreie Schwefelsäure :: Chlorwasserstoff u. Chloräthyl, LXXIII, 73.
- Wilm, E., u. Schützenberger, salpetrige Säure :: Naphtalidam, LXXIV, 75; Phtalamin, LXXV, 117.
- Wirz, C., zweibasige Säuren der Reihe  $C_nH_n-2O_8$ , LXXIII, 263.
- Wismutherde u. Wismuthoxysulfuret (Hermann) LXXV, 448.

- Wismuthglanz* von Schweden (Genth) LXXIII, 204.
- Wismuthoxyd*, oxals. (Souhay u. Lenssen) LXXIV, 167; bas-salpeters. :: salpeters. Ammoniak (Löwe) LXXIV, 341; quantitative Bestimmung dess. (v. Dems.) LXXIV, 344; Trennung von Blei-, Cadmium-, Kupfer- u. Quecksilberoxyd (v. Dems.) LXXIV, 345, 346 u. 349.
- Wismuthsuperoxyd*, Darstellung dess. (Böttger) LXXIII, 492.
- Wittich, v., Einfluss des galvan. Stroms auf Eiweisslösungen und Eiweissdiffusion, LXXIII, 18.
- Witting, E., Blut einiger Crustaceen u. Molusken, LXXIII, 121; Beiträge zur Pflanzenchemie, LXXIII, 132.
- Wöhler, neue Bildungsart des Stickstoffitan, LXXIII, 189; Siliciumoxyd als Rückstand von der Lösung des Roheisens, LXXIII, 315; Silicium-Manganverbindungen, LXXIV, 79; Stickstoffwolfram und Stickstoffmolybdän, LXXIV, 80; Kupfer :: Chlorwasserstoff, LXXIV, 254; krystall. Verb. von Chrom u. Aluminium, LXXV, 252; Darstellung u. Eigenschaften des Siliciumwasserstoffgas, LXXV, 356.
- u. Deville, Stickstoff :: Titan, LXXIII, 104; Stickstoff u. seine Oxyde :: Bor, LXXIII, 255; Stickstoffsilicium, LXXIII, 315; neue Darstellungsweise krystallisirter Mineralien, LXXIV, 157.
- u. Mucklé, Platingehalt der Platinrückstände, LXXIII, 318.
- Wolfram-Stickstoffverb.* (Wöhler) LXXIV, 80.
- Wolframacichlorid* (Geuther) LXXIV, 381.
- Würtz, A., holländische Flüssigkeit, LXXIII, 32; Propylglykol, LXXIII, 170; Amylglykol, LXXIII, 257; Constitution u. Aequiv. der Milchsäure, LXXIV, 479; eine neue Milchsäure, LXXIV, 483.
- Wuth, Alloxan :: sauren schweflgs. Alkalien, LXXV, 481.

## X.

- Xanthicoxyd* oder Harnoxyd s. Scherer, LXXV, 482.
- Xanthoxylin* (Stenhouse) LXXIII, 179.

## Z.

- Zellenkern* :: Kupferoxydammoniak (Cramer) LXXIII, 17.
- Zeolithe* (How) LXXV, 460.
- Zervas, L, Sulphanissäure, LXXIII, 75.
- Zink*, volum. Bestimmung dess. in zinkhaltigen Substanzen (Schaffner) LXXIII, 410; Bestimmung dess. (Terreil) LXXIII, 481; Schwarzfärben u. Hochätzen dess. (Böttger) LXXIII, 496; Trennung dess. von Kupfer u. Cadmium mittelst Schwefelwasserstoff (Grundmann) LXXIII, 241.
- Zinkoxychlorür*, als neue Anstrichfarbe (Sorel) LXXIV, 244.
- Zink-Stickstoffverbindungen* (Frankland) LXXIII, 35.
- Zinin, N., Abkömmlinge des Naphtalidins, LXXIV, 376.
- Zinn* u. Antimon, Trennung von Arsen (Bunsen) LXXIV, 355.



- Zinn-Eisenlegirung*, krystall. (Wöhler u. Deville) LXXIV, 161.
- Zinnfluor-* u. Siliciumfluorverbindungen, Isomorphismus ders. (Magnac) LXXIV, 161.
- Zinnoxid*, krystallisirtes (Abel u. Törmer) LXXIII, 63.
- Zirkon*, Darstellung dess. (Wöhler u. Deville) LXXIV, 158.
- Zirkonerde* u. Titansäure, Verb. ders. mit Schwefelsäure (Warren) LXXV, 361.
- Zucker*, Bestimmung dess. (v. Fehling) LXXIV, 361 u. (Werther) LXXIV, 375; Entstehung versch. Alkohole aus dems. bei der Gährung (Maumené) LXXIV, 232; Vorkommen dess. im Harn gesunder Menschen (Brücke) LXXIV, 115; ein Verfahren dens. zu raffiniren (Daubeny) LXXV, 255; Raffination dess. (Bobbierre) LXXV, 318; (Traubenzucker) empfindl. Reagens auf dens. (Löwenthal) LXXIII, 71; (Rohrzucker) :: reinem oder salzhaltigem Wasser (Béchamp) LXXIV, 495; des Ahornbaums (Berthelot) LXXIV, 494; der Javapalmen u. des Johannisbrodbaums (v. Dems.) LXXIV, 494; des Mutterkorns (Mykose) (Mitscherlich) LXXIII, 65; aus *Sorghum saccharat.* (Jackson) LXXIV, 444 u. (Berthelot) LXXIV, 494.
- Zuckerart*, eine neue, s. *Trehalose*.
- Zuckerarten*, Reductionsäquiv. ders. (Schiff) LXXIII, 314, (v. Fehling) LXXIV, 371 u. (Werther) LXXIV, 373; zwei neue, s. *Tentlose*.
- Zuckerartige Substanzen*, Verb. ders. mit Weinsäure (Berthelot) LXXIII, 157.
- Zuckerbildung* im thierischen Körper (Sanson) LXXIII, 250.
- Zuckergehalt* der im Sommer 1857 gewachsenen Runkelrüben (*Michaëlis*) LXXIV, 385.
- Zuckerlösungen* (Rohrzucker u. Fruchtzucker), Polarisationen ders. mit den Instrumenten von Mitscherlich u. Soleil (v. Dems.) LXXV, 468.
- Zuckerpflanze*, eine neue (Gössmann) LXXIII, 508.
- Zuckersäure*, neue Verb. ders. (Heintz) LXXIV, 474.







